

수평 다공성유체층에서 이온의 물질전달에 대한 이중확산대류 효과

윤도영[†] · 김민찬* · 최창균**

광운대학교 공과대학 화학공학과, *제주대학교 공과대학 화학공학과, **서울대학교 응용화학부
(1999. 4. 9 접수 : 1999. 5. 4 채택)

Effects of Double-diffusive Convection on the Mass Transport of Copper Ions 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 April 9, 1999 : Accepted May 4, 1999)

요 약

본 연구에서는 전기장에 의하여 유발되는 자연대류의 영향을 줄이기 위하여 수평 다공성 유체층에 열적 성층화를 유지하여 부력과 유체층의 안정화 효과를 체계적으로 조사하였다. 이를 위하여 수평 다공성 유체층에서 이중확산대류에 의한 물질전달 상관식을 이론적으로 유도하고, 전기화학 실험을 통하여 이론에 의한 모델을 보완하였다. 물질전달 상관식은 다공성 매질층에 대한 유동 방정식으로 Forchheimer 모델을 사용하고 미세 난류 모델을 적용하여, 용질 및 열 Darcy-Rayleigh수와 Lewis 수로 유도하였다. 실험에서는 다공성매질에 포화된 황산구리-황산용액내의 구리이온을 전기 화학적 방법을 통하여 확산 또는 자연대류에 의한 물질전달 실험을 수행하였다. 이론 및 실험적 해석 결과를 종합하면 다공성 매질 내에서 구리이온의 이중확산대류에 의한 물질전달 상관식은 다음과 같다.

$$Sh = \frac{0.03054(Rs_D - LeRa_D)^{1/2}}{1 - 3.8788(Rs_D - LeRa_D)^{-1/10}}$$

본 연구의 결과는 실험치와 잘 부합되었으며, 모델식의 원형은 열 및 물질전달계에서 자연대류의 영향을 효과적으로 제어할 수 있는 방안으로 활용될 수 있을 것이다.

Abstract : In the present study, buoyant force and its stabilizing effects in an electrostatic field were examined systematically in order to reduce the effect of natural convection with thermal stratification in a horizontal fluid-saturated porous layer. The correlation of ionic mass transport induced by double-diffusive convection in a horizontal porous layer has been derived theoretically. And the theoretical model was examined by electrochemical experiments. The theoretical correlation for mass transport which is satisfying Forchheimer's flow equation and based on the micro-turbulence model is derived as a function of soltual Darcy-Rayleigh number, thermal Darcy-Rayleigh number and Lewis number. In the experiment, the mass transport of copper ions in $CuSO_4-H_2SO_4$ solution is measured by electrochemical technique. By assembling theoretical correlation and experimental results, the mass transport correlation induced by double-diffusive convection is proposed as

$$Sh = \frac{0.03054(Rs_D - LeRa_D)^{1/2}}{1 - 3.8788(Rs_D - LeRa_D)^{-1/10}}$$

The present correlation looks fairly reasonable with comparing experimental results, and very promising for the applications of its prototype into various systems involving heat transfer as well as mass transfer, in order to control the effects of natural convection effectively.

Key words : Mass transport, Double-diffusive convection, Copper ions, Forchheimer's flow equation, Microturbulence model

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

1. 서 론

최근 이온의 이동을 포함하는 다양한 전기화학계에서 물질전달 현상을 엄밀히 해석하고자 하는 연구가 많이 진행되고 있다. 전기장하에서 전극의 반응을 진행하기 위하여는 이온의 물질전달이 필수적이고, 이와 같은 전기화학공정은 반도체가공공정, 표면처리공정과 같은 미세공정을 비롯하여 수용액의 전기분해공정 또는 폐수처리공정 등과 같은 거대화학공정에서 활용되고 있다.^{1,2)} 따라서 전기화학계의 이온의 물질전달이 수반되는 각종 화학공정에서 엄밀한 전달량의 예측과 제어에 필요한 공학적 자료들을 확보하여야 한다. 그러나 단순한 물질전달 현상이라 하더라도 중력장하에서는 확산과 더불어 부력에 의한 자연대류가 물질전달에 관여하므로 관련된 전달현상의 해석은 그리 쉽지가 않다.

자연대류는 주로 중력장에서 유발되는 부력의 크기가 분자의 점성력 및 확산력을 극복할 때 발생한다. 다공성 매질층에서의 자연대류는 매질내에 포화되어 있는 혼합액체의 밀도변화요인에 의하여 발생되며, 균질유체층에서와 유사하게 중력장에서 포화액체의 역밀도 구배의 상황에서 발생된다. 이와 관련된 공정은 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. 다공성 매질층에서 유발되는 자연대류에 관한 연구는 Benard-Rayleigh 문제의 일환으로 최근 활발히 연구되고 있는 대상이다.³⁾

열 및 물질전달이 동시에 일어나는 이중확산대류는 고전적인 Benard-Rayleigh 문제 보다 훨씬 더 다양한 유형의 유동이 생기게 된다. Turner⁴⁾는 이중확산 현상을 규정짓는 최소한의 두가지 조건을 제시하였는데, 첫째는 밀도 변화를 일으키기 위해서는 확산계수가 다른 두가지 이상의 성분이 있어야 한다는 것이고, 둘째는 그 성분들이 수직 밀도 구배에 서로 반대되는 영향을 일으켜야 한다는 것이다. 이때의 이중확산 대류는 온도에 대한 Rayleigh 수, 농도에 대한 용질 Rayleigh 수, Lewis 수에 의존하게 되며, 이러한 무차원 군들이 이중확산 대류 현상에 중요한 역할을 한다. 이중확산 대류에 대한 일반적인 대상은 농도가 성층화된 유체의 밀면을 가열하는 계이고,^{5,7)} 본 연구에서와 같이 온도가 안정하게 성층화되고 농도가 자연대류를 일으키는 추진력으로 작용하는 계에 대한 경우는 거의 없다. 위에서 언급한 예들도 대부분 균질 유체층에 대한 결과이고, 다공성 매질층에 대한 결과는 전무한 형편이다.

온도차/농도차에 의하여 유발되는 자연대류에 관한 연구는 자연대류 발생조건과 열/물질전달량을 정확히 예측할 수 있는 모델상관식의 개발에 주안점을 두고 있다. 특히 전달상관식들은 열전달계를 중심으로 하여 Long,⁸⁾ Cheung⁹⁾과 Arpacı¹⁰⁾에 의하여 체계적으로 연구되었고, Yoon 등¹¹⁻¹³⁾은 이들의 연구들 다공성 매질의 열전달계에 적용한 바 있다. 전기화학기법을 활용하여 수행된 자연대류에 대한 연구는 균질유체층을 중심으로 하여 진행되어 왔으며, 주로 실험적인 방법을 통하여 물질전달의 상관식이 제시되고 있다. 전기화학계에 대해 Patrick과 Wragg¹⁴⁾은 광학적인 방법을 이용하여 자연대류 유발시점을 측정하였으며, 물질전달의 상관관계를 Rayleigh 수의 함수로 보고한 바 있다. 이와 같은 전기화학기법 및 전해액에서 이온의 물질전달 사례들은 Mizushima¹⁵⁾에 의하여 잘 정리되어 있다. 최근 Shin 등¹⁶⁾은 균질유체층에 대하여 이중확산대류에 대한 전달상관식을 제의하고, 전기화학적 기법을 통하여 이론의 자료를 비교 검토하기도 하였다. 하지만 기존의 연구들은 주로 농도차만 존재하는 계에 대해서 집중되었으며, 대상계도 균질 유체층으로 한정되어 있다.

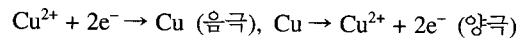
본 연구에서는 열적으로 안정하게 성층화되어 있는 다공성 매

질층에서, 자연대류에 의한 이온의 물질전달 상관관계를 이론적으로 유도하고 실험을 통하여 이를 보완할 것이다. 이온의 물질전달 상관관계는 미세 난류 모델을 다공성 매질층에서 이중확산계로 확장하여 새로이 유도하였고, 실험을 통하여 그 타당성을 입증하였다. 본 연구의 결과로 얻어지는 전달 상관식은 전기화학공정의 설계 및 해석에 필요한 공학적 자료가 될 뿐만 아니라 열전달과 물질전달의 유사성에 비추어 열전달계에서 활용될 수 있을 것이다.

2. 이온의 물질전달

2.1. 전기화학계에서의 물질전달

본 연구에서는 Fig. 1과 같이 전해용액으로 $\text{CuSO}_4\text{-H}_2\text{SO}_4$ 용액이 전위차가 주어지는 전기장내에 놓이게 되면 전극면에서 다음과 같은 전기화학반응이 일어나게 된다.



이때 양극에서는 Cu^{2+} 이온이 생성되고 음극에서는 이에 상응하는 이온이 음극표면에서 반응을 하게 된다. 구리도금계의 음극에서는 환원반응이 일어나 용액중의 구리이온이 음극표면에 전착되며, 동시에 양극의 구리전극이 산화반응으로 인하여 구리이온으로 용액내에 나오게 된다. 음극에서 전극반응시 이동한 전자의량은 구리이온의 반응량을 나타내므로, 반응속도가 비교적 빠를 경우 반응량은 물질전달량에 상응하게 된다. 그림에서 두 구리전극 간에는 고형물이 균일한 배열로 채워져 있으며, 고형물사이로 본 연구에서 고려하고 있는 전해용액이 포화되어 있다. 안정하게 성층화된 온도 분포를 얻기위하여 물질전달이 일어나기 전부터 아래 전극의 온도를 20°C 로 일정하게 유지하였고, 위 전극의 농도는 이보다 높은 일정한 온도를 유지하였다.

본 연구에서 전극면들이 수평에 위치하고 있으므로, 전극주변에서 이온의 이동방향은 중력방향과 일치하거나 이와는 반대방향이다. 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 발생시키므로, 이온의 이동량이 확산만의 경우에 비하여 증가되며 이온의 전달량에 비례하여 전류의 량이 증가되어진다. 이와 같이 전극의 극성위치에 따라 전해액층에서 이온의 전달특성은 구분되어진다. 이온의 물질전달은 Faraday 법칙하에서 모액과 전극표면의 농도의 차에 비례하게 된다.¹⁷⁾ 본 연구에서는 과량의 황산용액을 고정전해액으로 사용함으로써, 전기영동의 효과를 무시하고 확산과 대류만의 물질전달만을 고려하기로 한다. 이때 전극셀내에서 자연대류의 발생을 억제하기 위하여 전극간의 온도차를 부여하게 된다. 즉, 농도차에 의하여 유발되는 부력의 크기를 전극간의 온도차를 활용하여 유체층의 열적 안정화 요인을 부여하도록 한다. 상부면이 가열되고 하부면이 냉각되는 계는 밀도의 크기가 하부면 부근이 더욱 크게 되므로, 열적으로 성층화된 유체층은 농도차에 의하여 유발되는 자연대류의 발생을 억제하게 된다. 이와 같이 열과 물질이 동시에 전달되는 계를 이중확산계라고 한다.

본 연구에서는 일정한 온도차를 부여함으로써 열적 안정화요인을 정량적으로 결정할 수 있으며, 전기화학반응으로 인한 확산 또는 자연대류에 의한 물질전달량을 정의할 필요가 있다. 전기장내에서 이온의 이동 경로는 모액에서 전극표면으로 Cu^{2+} 이온의 대류이동단계와 이동된 Cu^{2+} 이온의 전극반응단계의 두 단

계로 나누어 볼 수 있다. 이온의 대류이동단계에서 물질전달 속도는 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. 대류물질전달 계수는 전위차에 무관하므로 전위차를 증가시켜도 그 값은 변화가 없지만, 전위차가 증가하면 전극의 반응속도는 급격히 증가하게 된다. 이때 한계전류영역에 해당되는 전위차에서는 표면에서 이온의 농도는 거의 0이 되어 물질전달량은 최대가 된다.¹⁸⁾ 한계전류이후에는 물의 전기분해반응으로 인하여 음극에서 수소기포가 발생하게 된다. 따라서 한계전류에 대한 대류물질전달계수는 Faraday 법칙하에서 다음과 같이 나타나게 된다.¹⁵⁻¹⁸⁾

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

여기서 I_{lim} 와 F 는 한계전류 밀도와 Faraday 상수를 각각 나타낸다. 정상상태에 대한 대류물질전달계수는 한계전류와 모액의 농도로부터 쉽게 환산될 수 있다.

2.2. 지배방정식과 주요 무차원수

본 연구에서는 Fig. 1에서 보는 것처럼 모든 면이 고정경계면으로 둘러싸인 정지된 수평유체층을 기본계로 채택하고 있다. 전해액은 압축성 Newton 유체이며, Boussinesq 가정을 적용하여 중력장에서 온도 및 농도에 따른 밀도변화만을 고려한다. 전술한 바와 같이 수평전극간의 전기장으로 인하여 유발된 농도 분포 및 안정하게 성층화된 온도 분포로부터 밀도구배가 나타나게 된다. 중력장에서는 역밀도구배로 인하여 부력이 발생하고 이로인한 자연대류에 의하여 모액의 벌크이동이 수반되므로, 전극내부에서는 유체의 유동이 나타나고 물질전달에 의한 전류의량이 변화하게 된다. 이와 같이 가정된 수력학적 변화는 다공성 매질 내에서도 동일하게 나타나므로, 본 연구에서는 다공성 매

질계에서 다음과 같이 일반적으로 사용되는 지배방정식들을 도입하기로 한다.³⁾

$$\nabla \cdot \vec{\varphi} = 0 \quad (3)$$

$$\frac{\mu}{K} \vec{\varphi} + b\rho_0 \nabla \varphi = -\nabla P + \rho \vec{g} \quad (4)$$

$$\rho = \rho_0 [1 + \beta(C - C_0) - \beta_T(T - T_0)] \quad (5)$$

$$\left(\frac{\partial}{\partial t} + \vec{\varphi} \cdot \nabla\right) C = DV^2 C \quad (6)$$

$$\left(\frac{\partial}{\partial t} + \vec{\varphi} \cdot \nabla\right) T = \alpha \nabla^2 T \quad (7)$$

여기서 $\vec{\varphi}$ 와 P 는 속도벡터와 압력을 나타내며, 다공성매질에 대하여 속도, 농도, 압력의 물리량들은 국부부피평균값으로 가정된다. 식 (4)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 , β 및 β_T 는 유체의 점도, 농도에 의한 부피 팽창계수, 온도에 의한 부피 팽창계수를 각각 나타낸다. 중력장에서 유발되는 이중확산계에서 부력을 설명하기 위하여, 식 (5)의 밀도변화에 대한 상태방정식은 온도와 농도에 대하여 각각 선형의 관계식으로 가정한다. 식 (6)의 물질전달식에서 D 는 다공성매질내의 유효확산계수를 나타내며, 이 유효특성은 다공성매질의 공극률에 의한 함수로 가정한다. 한편, 다공성 매질의 투과도와 관성계수는 공극률과 포화된 매질의 유효점경과 밀접한 관계가 있으며, 구형 다공성 매질의 경우 제외되고 있는 물성치들은 다음과 같다.³⁾

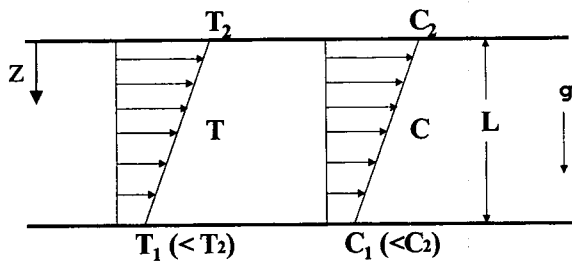
$$D = D_m \epsilon^{2/3}, K = \frac{\epsilon^3}{150(1 - \epsilon^2)^2} d_p^2, b = \frac{1.75(1 - \epsilon)}{\epsilon^3 d_p} \quad (8)$$

여기서 D_m , ϵ 와 d_p 는 분자확산계수, 다공성매질의 공극률 그리고 다공성 매질로 사용되는 구형입자의 직경을 각각 나타낸다. 식 (3)~(7)과 관련하여 본 연구에서 사용되는 주요한 무차원수들은 다음과 같이 주어진다.

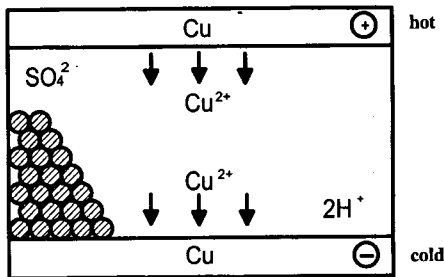
$$Sh = \frac{k_c L}{D}, R_{SD} = \frac{Kg\beta L \Delta C}{Dv}, Ra_D = \frac{Kg\beta_T \Delta T}{\alpha v}$$

$$Le = \frac{\alpha}{D}, Sc_p = \frac{v}{D} \cdot \frac{L}{bK} \quad (10)$$

여기서 Sh , R_{SD} , Ra_D , Le 와 Sc_p 는 Sherwood 수, 농도차에 의한 용질 Darcy-Rayleigh 수, 온도차에 의한 열 Darcy-Rayleigh 수 그리고 다공성매질 Schmidt 수를 각각 나타낸다. 다공성매질의 Schmidt 수는 일반적인 Schmidt 수의 형에 다공성매질의 구조적인 특성치들이 적절히 무차원화되어 있는 특징이 있다. 무차원수들은 실험적으로 정할 경우 식 (2)와 (8) 등을 활용하여 정량적으로 나타낼 수 있다. 따라서 주어진 Sc_p 에 대하여 R_{SD} 와 Ra_D 는 자연대류의 추진력과 억제력을, Le 는 이 추진력과 억제력 사이의 차원을 조절하고 Sh 는 이로인한 물질전달을 나타내고 있음이 흥미롭다. 즉, 본 연구는 다공성 매질계에서 열적 안정화효과에 의한 이중대류계에 대한 이온의 물질전달량을 기술했 수 있는 Sherwood 수가 어떤 형태로 R_{SD} , Ra_D , Le 와 Sc_p 의 함수로 구성될 수 있는가에 대한 방법론과 그 모델을 제외하는 것이 핵심을 이루고 있다.



(a) double-diffusive system



(b) transport of copper ions in electrostatic fields

Fig. 1. Schematic diagram of a porous layer saturated with CuSO₄-H₂SO₄ solution.

2.3. 물질전달 상관식

열적으로 안정하게 성장화된 수평 다공질 매질층에서 이온의 물질전달에 의해 유발되는 부력에 의한 자연대류 현상을 지배할 전달 상관식을 층류 및 난류 영역에서 유도하고자 한다. 다공질 매질층에서의 유동현상을 해석하기 위하여 Forchheimer 모델을 사용할 것이다.

2.3.1. 층류 영역

유동 방정식으로 Forchheimer 모델을 사용하면, 운동량 수지식과 물질 수지식은 다음과 같이 된다.

$$\frac{v}{K}U + bU^2 \sim g\beta\Delta C - g\beta_T\Delta T \quad (11)$$

$$U\frac{\Delta C}{l} \sim D\frac{\Delta C}{\delta_c^2} \quad (12)$$

여기서 v 는 동점도, U 는 속도, l 은 계의 기하학적 특성을 나타내는 길이차원, δ_c 는 농도 경계층 깊이이다. 위의 두 식을 정리하면 다음과 같은 결과를 얻을 수 있다.

$$\left(\frac{l}{\delta_c}\right)^2 + \frac{1}{Sc_p}\left(\frac{l}{\delta_c}\right)^4 \sim Rs_D - LeRa_D \quad (13)$$

층류 영역에서는 $Sh \approx 1/\delta_c$ 이므로 식 (13)의 극한을 고려하면 다음과 같은 결과를 얻을 수 있다.

$$Sh \approx \begin{cases} C_1(Rs_D - Le \cdot Ra_D)^{1/2}, & (Rs_D - Le \cdot Ra_D) \ll Sc_p \\ C_2 Sc_p^{1/4} (Rs_D - Le \cdot Ra_D)^{1/4}, & (Rs_D - Le \cdot Ra_D) \gg Sc_p \end{cases} \quad (14)$$

여기서 C_1 과 C_2 는 임의의 상수이다. 자연대류의 효과는 Rs_D 에 의하여 증가되며, $LeRa_D$ 에 의하여 억제됨이 흥미롭다. 즉 이중확산대류의 추진력이 ($Rs_D - LeRa_D$)로 나타나게 된다.

2.3.2. 난류 영역

Arpaci¹⁰⁾는 난류의 micro-scale을 고려하여 균질 유체층에서 새로운 전달 상관식을 유도하였다. 본 연구에서는 Arpaci의 모델을 다공성 매질층으로 확장하여 이중확산계에 대한 새로운 전달 상관식을 유도하고자 한다. Arpaci의 해석에 의하면 속도 요동의 평균 운동 에너지 수지식 및 엔트로피 수지식은 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$P_\beta \sim P_i + (-\epsilon) \quad (15)$$

$$P_c \sim \epsilon_c \quad (16)$$

Arpaci는 온도차가 자연대류를 일으키는 구동력인 경우에 해석하였으나 본 연구에서는 농도차가 자연대류를 일으키는 주된 구동력이기 때문에 위의 수지식에서 온도 요동 대신에 농도 요동을 사용하였다. 부력 생성항 P_β 는 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$P_\beta \sim (g\beta c - g\beta_T\Delta T)w \quad (17)$$

여기서 본 이중확산계에서는 부력의 크기가 농도와 온도의 변화에 의존하는 특징이 있다. Arpaci는 부피 평균 점성 소산 속도를 vortex tube에서의 국지 소산 속도 $v(u^2/\eta^2)$ 과 직경이 η 인 vortex tube가 차지하는 부피 분율 $(\eta/l)^2$ 의 곱으로 나타내었다. 다공성 매질층에서는 vortex tube에서의 국지 소산 속도를 $v(u^2/K)$ 라 가정하면 다음과 같은 관계를 얻을 수 있다.

$$\epsilon \sim v\frac{u^2}{K}\left(\frac{\eta}{l}\right)^2 \quad (18)$$

여기서 λ 와 η 는 각각 Taylor와 Kolmogrov scale이다. Arpaci는 크기가 λ 인 에디에서 국지 관성 생성항을 u^3/λ 로 부피 평균 관

성 생성항 P_i 를 다음과 같이 나타내었다.

$$P_i = \frac{u^3}{\lambda}\left(\frac{\lambda}{l}\right) \quad (19)$$

다공질 매질층에서는 국지 관성 생성항이 bu^3 이므로 부피 평균 관성 생성항을 고려한 운동 에너지 수지식 및 엔트로피 수지식은 다음과 같이 얻을 수 있다.

$$v\frac{u^2}{K}\left(\frac{\eta}{\lambda}\right)^2 + bu^3\frac{\lambda}{l} \sim P_\beta \quad (20)$$

$$u\frac{c^2}{l} \sim D\frac{c^2}{\lambda_c} \quad (21)$$

여기서 u , c 및 θ 는 각각 속도, 농도 및 온도 요동의 rms 값이고 난류는 등방성이라 가정하였다. 난류 상태에서 속도 경계층의 깊이와 농도 경계층의 깊이가 같다고 가정하고 λ 와 η 를 λ_c 와 η_c 로 대체하면 다음과 같은 결과를 얻게 된다.

$$\lambda_c \sim l^{1/3}\left\{\eta_c^2 + bK\frac{D}{v}\lambda_c\right\}\left(\frac{D^2v}{KP_\beta}\right)^{1/6} \quad (22)$$

또한, Arpaci의 결과를 따라서 1과 λ_c 는 서로 다른 scale이지만 η_c 와 같다고 가정하면 다음과 같은 결과를 얻는다.

$$\eta_c \sim \left\{\eta_c^2 + bK\frac{D}{v}\eta_c\right\}\left(\frac{D^2v}{KP_\beta}\right)^{1/4} \quad (23)$$

Arpaci의 결과를 따라 isotropic 속도 요동을 $w=D/\eta_c$ 라 두고, 농도 요동이 계의 농도차 ΔC 에 비례한다고 가정하면 다음과 같은 결과를 얻을 수 있다.

$$\frac{\eta_c}{l} \sim \left\{\frac{\eta_c}{l} + Sc_p^{-1}\right\}^{1/2} (Rs_D - LeRa_D)^{-1/2} \quad (24)$$

$$\left(\frac{\lambda_c}{l}\right)^3 \sim \left(\frac{\eta_c}{l}\right)^2 \left\{\frac{\eta_c/l + Sc_p^{-1}(1/\eta_c)(\lambda_c/l)}{\eta_c/l + Sc_p^{-1}}\right\}^{1/2} \quad (25)$$

Arpaci에 의해 주어진 결과와 위의 결과를 종합하면 다음과 같은 관계가 얻어진다.

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

$$\frac{\eta_c}{l} = B_1\left\{\frac{\eta_c}{l} + B_2Sc_p^{-1}\right\}^{1/2} (Rs_D - LeRa_D)^{-1/2} \quad (27)$$

$$\left(\frac{\lambda_c}{l}\right)^3 = B_3\left(\frac{\eta_c}{l}\right)^2 \left\{\frac{\eta_c/l + Sc_p^{-1}(1/\eta_c)(\lambda_c/l)}{\eta_c/l + B_4Sc_p^{-1}}\right\}^{1/2} \quad (28)$$

여기서 B 는 실험적 결과로부터 결정해야할 상수이다. 위의 연립식에 대하여 추진력이 매우 큰 ($Rs_D - LeRa_D \gg Sc_p$)의 극한에 대한 물질전달 상관식은 다음과 같이 유도된다.

$$Sh = \frac{C_3(Rs_D - LeRa_D)^{1/2}}{1 - C_4(Rs_D - LeRa_D)^{-1/10}} \quad (29)$$

여기서 C_3 와 C_4 는 Sc_p 의 함수인 상수이다. 위의 식에서 물질전달량을 가늠할 수 있는 Sherwood 수, Sh 는 이중확산대류의 추진력 ($Rs_D - LeRa_D$)의 1/2승에 비례하게 됨이 흥미롭다. 이는 Forchheimer의 모델을 만족하는 다공성 매질계에서 유발되는 자연대류의 영향이 이중확산대류계에서 유사하게 나타나고 있음을 보여

주는 자료이다.³⁾ 이제 추진력이 충분히 클 경우 본 연구에서 유도한 모델상관식이 유효하므로, 실험을 통하여 C₃와 C₄를 결정하기로 한다.

3. 실험

3.1. 시료의 물성치

실험에서 사용된 시료는 99% 순도의 황산구리(CuSO₄·5H₂O)와 황산(H₂SO₄)이며, 증류수는 2차 이온교환수지에 통과시킨 이온교환수로서 그 비저항값은 1000 KΩcm 이상을 유지하였다. 황산구리-황산 수용액에 대하여 밀도, 점도, 확산계수와 같은 물성치는 Fenech와 Tobias¹⁹⁾에 의해 모액의 농도에 대한 역곱수 형태로 제의된 관계식들을 사용하여 환산할 수 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 전극표면간의 농도차가 커서 물질전달을 유발시키는 추진력이 크다. 또한 전기영동을 억제시키기 위해 비활성 전해질로 황산 1.5 mol/l을 혼합용액으로 사용하였다. 한계전류하에서는 음극 근처에서 구리이온의 농도는 0에 가깝게 되지만, 전기영동에 의해 도금면 가까이에 황산이 전기적 중화에 의해 축적되므로 황산 축적에 따른 밀도변화를 고려해야 한다. 이를 위하여 Selman과 Newman²⁰⁾이 제시한 전극에 축적되는 황산의 정도를 무차원 수의 계산시에 활용하였다. 한편, 물성치들에 대한 온도의 영향은 Chiang과 Goldstein²¹⁾에 의하여 제시된 상관식을 사용하여 환산하였다.

3.2. 실험장치와 실험방법

실험장치의 구성은 Fig. 2에 나타나 있다. 전체적인 구성은 다공성매질과 전해액이 포화된 반응셀의 상하부 두 구리전극들과 Caromel 비교전극이 컴퓨터 제어용 Potentiostat에 연결되어 있는 형태이다. 이때 상하부 구리전극간에 일정한 온도차를 유지하기 위한 상부의 가열부와 하부의 냉각부가 부착되어진다. 구리 전극반응계인 셀은 상하의 두 수평면에 구리판이 전극으로 사용될 수 있도록 하였으며, 나머지 면은 일정두께의 아크릴로 밀봉하여 셀 내부공간이 밀폐된 육각면체를 구성하도록 제작하였다. 전극으로 사용되는 구리판은 전극반응이 일어나는 면을 No. 1500/2000 사포를 이용해 잘 연마한 후 아세톤과 증류수를 이용해 세척하여 유기물을 비롯한 불순물을 제거하였다. 전극셀의 상하부 전극면 근처에 아크릴면에는 각각 지름 2 mm의 작은 구멍을 천공하여 용액을 주입할 수 있도록 하였으며 하부에

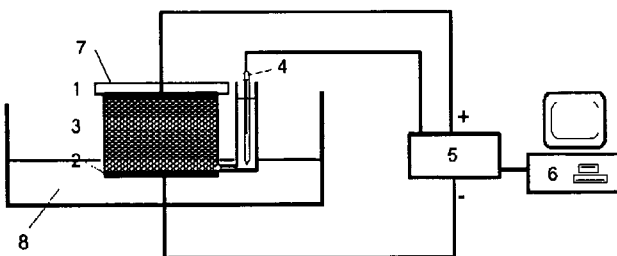
는 기준전극장치를 연결하게 된다. 비교전극으로는 AgCl 용액이 포화된 Caromel 전극을 사용하였다. 상부 전극면에 열을 가하기 위한 가열 장치는 직경 15 cm의 원형 열판을 온도제어기에 연결하여 일정온도를 유지시켰으며, 열판과 상부구리면의 온도차가 일어나지 않도록 밀착시켜 실험하였다. 구리는 열전도도가 높고, 전극의 두께는 0.2 mm로 매우 작으므로 가열면의 온도를 전극면의 온도와 같다고 가정하였다. 양 수평전극간의 거리는 1, 2, 3 cm의 세가지로 하여 전극의 깊이 변화를 고려하였으며, 전극의 면적은 정사각형의 25 cm²로 고정하였다. 육각면 셀내부에 다공성매질층을 구성하기 위하여 셀내에 일정규격의 유리구슬을 가득채우고 셀을 밀폐한 후 작은 구멍을 통해 전해용액을 전극셀 내부에 포화시켰다. 유리구슬은 직경이 0.396와 0.682 cm인 두가지로 설정하였으며, 다공성 매질층의 공극률은 별도로 각각 측정하였다. 전극반응이전의 전해용액의 온도는 20°C로 유지하였으며, 이중황산대류의 실험을 위하여 본 연구에서는 상부면을 일정온도로 가열하고 하부면은 20°C를 유지하도록 하였다. 상부면은 온도제어기를 통하여 일정온도의 가열판을 설치하고, 하부면은 하부의 전극을 일정온도로 순환되는 항온수조에 약간 잠기도록 하였다. 일반적으로 구리는 열전도도가 높고, 전극의 두께가 매우 작으므로 가열면의 온도와 항온수조의 온도를 상부와 하부의 전극면으로 가정하였다. 따라서 가열후 어느정도의 시간이 흐르면 셀 내부의 온도분포는 선형을 보이게 되므로, 열적으로 안정한 계가 유지된다. 황산구리용액의 농도를 비교적 묽게 함과 아울러 상부면의 온도는 20, 30, 40°C로 각각 변화시켰는데 이는 진한용액에서 온도구배가 클때 유발되는 Soret 효과를 억제하기 위함이다.^{15,17)} 이와 같이 열적으로 안정한 전극셀이 완성되면, 다양한 실험조건에 대하여 한계전류의 측정, 확산 및 대류에 의한 물질전달실험들이 각각 진행된다. 이와 같은 전기화학실험은 기본적으로 Potentiostat를 활용하여 전극에 전위차를 부여한 후 셀 내를 통과하는 전류의 양을 측정하는 방법들은 동일하다. 이때 Potentiostat는 PC로 제어되고, 전위차 및 전류의 측정치들은 on-line 상에서 PC에 저장된다. 따라서 가열후 일정시간이 흐르면 셀 내부의 온도분포는 선형을 보이게 되므로, 열적으로 안정한 계가 유지될 수 있다.

전원공급과 전류측정을 위해 사용된 Potentiostat/Galvanostat (EG&G Parc. Model 263A, 94 option)는 컴퓨터 제어용으로 전위차를 비롯한 실험조건 설정 및 특성치 측정이 컴퓨터에 의해 제어된다. 그러므로 실험의 진행과 조건의 제어나 연속적인 실험 데이터의 저장과 관리 등을 효과적으로 수행할 수 있었다. 이와 같은 실험장치의 준비가 완료되면 한계전류 측정, 확산 및 대류의 물질전달 순서로 실험을 진행하였다. 일정 조건의 전극계에 대해 한계전류가 측정되면, 한계전류에 해당되는 전위차하에서의 물질전달 실험을 수행할 수 있었다. 물질전달 실험에서 이중황산대류의 영향을 측정하기 위해 확산실험을 병행하였다. 확산실험은 이중황산대류 실험과 같은 순서이나 음극이 위에 위치하도록 하여 구리이온의 역밀도 구배의 생성을 방지하였다. 한계전류측정-자연대류실험-확산실험의 3단계의 실험에 있어서 셀은 각기 별도로 제작하였으며, 한 조건의 실험이 완료되면 온도차, 농도 및 전극깊이에 대한 조건을 바꾸어서 일련의 실험을 반복적으로 수행하였다.

4. 결과 및 검토

4.1. 한계전류의 측정

주어진 다공성 전극에 대한 한계전류를 결정하기 위하여, Fig. 3에 전위차와 전류밀도 관계를 도시하였다. 그림에서 보이는 바와 같이 초기의 기준전위차로부터 시간에 따라 선형으로 전극



1. Anode(Copper)	5. Potentiostat(EG&G)
2. Cathode(Copper)	6. Computer
3. Cell/Electrolyte	7. Heater
4. Reference electrode	8. Cold reservoir

Fig. 2. Experimental setup for electric circuit.

셀에 전위차를 증가시킬 때, 전위차가 증가할수록 전류밀도는 점차 증가하다가 일정한 전류밀도값을 보인후 최종적으로 급격히 상승하게 된다. 이와같은 양상은 다공성 매질이 없는 계인 균질 전해액층에서의 전기화학실험의 결과와 유사하다. 결국 한계전류이후에는 전극표면에서 물이 전기분해되어 수소가 발생되고, 수소의 발생은 전극면에서 기포로 가시화되어진다. 일정한 전류밀도 값을 보이는 영역이 한계전류영역이 되며, 한계전류에 해당되는 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 측정된 전류의 변화곡선이다. 그림에 보이는 바와 같이 모액의 농도가 증가할수록 한계전류의 값이 증가됨을 볼 수 있다. 한계전류의 값에 대한 전극간 거리 또는 전극면적의 영향은 Fenech와 Tobias¹⁹⁾의 보고와 유사하게 전극간 거리 또는 전극면적에 거의 무관하게 나타났다. 특히 본 실험에서 전극면의 면적이 5x5 cm²이므로 Fenech와 Tobias¹⁹⁾가 지적한 2x2 cm² 이상의 전극면적에 대하여 면적의 영향이 무시된다고 보고한 내용과도 부합된다. 이와같은 한계전류의 특성이 다공성 매질이 없는 균질 전해액에 대한 기존의 자연대류실험과 매우 유사한 경향을 보여주고 있다. 이를 근거로 본 연구에서는 무차원수 환산시 사용되는 길이척도를 전극간의 거리인 유체층 깊이로 사용하기로 한다.

4.2. 자연대류 발생

한계전류 측정실험에서 얻어진 일정 전위차를 두 전극사이에서 순간적으로 부여하고 시간에 따른 전류량의 변화를 Fig. 4에 도시했다. 이때에는 한계전류에 해당되는 전위차를 부여하고 있으므로, 수평전극에서 하부면의 농도가 0으로 유지되는 일정농도차의 조건에 해당된다. 그림은 온도차를 주지 않은 경우와 온도차를 20°C로 준 경우(즉, 위 전극의 온도가 40°C인 경우)와 10°C로 준 경우에 대하여 자연대류에 의한 물질전달이 포함된 시간대 전류변화특성을 체계적으로 보여주고 있다. 그림에서 보듯이, 초기의 최대전류량으로부터 전류량이 급속히 감소하는 영역은 확산만에 의한 물질전달이 지배적인 영역이고, 전류량이 최저값을 보이고 다시 증가하는 영역은 자연대류의 영향으로 물질전달량이 증가하는 영역이다. 이 경우 초기에 전류가 급속하게 감소하는 이유는 초기의 짧은 시간에 대하여는 확산이 지배적으로 물질전달에 관여하기 때문이다. 그러나 시간이 지남에 따라

부력의 양이 증가하게 되므로 어느 시점에서 자연대류가 발생되며 이로 인하여 전류의 양은 증가하게 된다. 따라서 전류곡선은 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 셀 내부에서 진행 되어지면 점차 정상상태로 이르게 된다. 이와같은 경향은 Fig. 4에서 확인할 수 있다. Fig. 4에서 보듯이 농도차가 클수록 정상상태에서의 전류량이 크게 나타나는데 이는 물질전달의 구동력인 농도차가 크기 때문에 나타나는 당연한 결과이다. 농도차가 같은 경우에 온도차가 있는 경우가 온도차가 없는 경우보다 물질전달량이 감소하게 되는 것은 온도차에 의한 안정화 효과가 자연대류의 구동력을 감소시킴으로써 나타나는 결과이다.

4.3. 구리이온의 물질전달 상관관계

평형전위차 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. 따라서 정상상태 자연대류의 물질전달에 대한 주요 저항은 전극주위에 위치하는 상대적으로 매우 작은 이 유체영역과 관련되어진다. 이와 같은 자연대류가 발생하는 계에서 정상상태에 대한 전달상관식의 도출은 공정의 효율적인 구성 및 제어에 있어서 중요한 의미를 갖는다. 본 연구에서 고려되고 있는 정상상태에서의 물질전달량 즉 전류의 양은 온도가 낮을 때에 비하여 증가되는 것으로 나타났다. 이와같은 결과들은 전반적인 실험에서 공통적으로 나타났다. 물론 온도차가 비교적 큰 경우에는 이와같은 가정이 적용되지 못할 것이다. 이는 온도차가 커지게 되면, 유체층은 안정화되어 어느 경우에는 대류가 결국 발생되지 못할 경우를 배제할 수 없기 때문이다. 전반적으로 온도차의 증가에 따라 대류의 발생효과가 점차 억제됨을 알 수 있다. 자연대류가 발생하는 다공성 매질계에서는 전술한 바와 같이 Sherwood 수가 다공성 매질의 Schmidt 수와 열 및 물질전달에

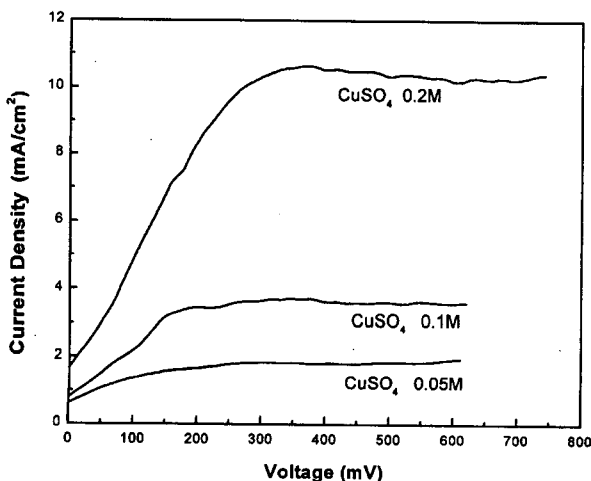


Fig. 3. Limiting current curves.

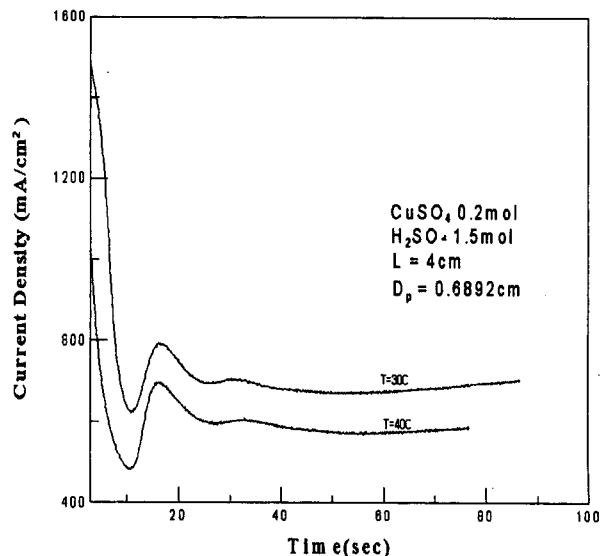


Fig. 4. Evolution of current with time for various conditions.

대한 Darcy-Rayleigh 수와 Lewis 수의 함수로 구성된다. 이들 무차원수들은 앞서 정의된 형태로서 각각의 실험조건, 결과 및 이에 상응하는 물성치들을 대입하여 산출할 수 있다. 정상상태의 실험결과로부터, Sh 와 $(R_{SD} - LeRa_D)Sc_p$ 를 각각 구하여 Fig. 5에 도시하였다. 실험자료를 최소자승법으로 상관관계를 구하면 다음과 같다.

$$Sh = 0.0623[(R_{SD} - LeRa_D)Sc_p]^{0.45} \quad (30)$$

이때 실험의 범위는 $10^6 < R_{SD} - LeRa_D < 10^8$ 이었다. 위의 식에 나타나 있는 지수(0.45)는 식 (29)에서 유도한 Forchheimer 식에서 도출된 상관식의 지수와 거의 비슷한 값을 보여주고 있다. 따라서 Forchheimer의 모델식으로부터 유도된 식 (29)의 상관식에 나타나 있는 실험적 계수들이 본 실험을 통하여 결정될 수 있음을 간접적으로 시사해준다. 또한 다공성 매질의 Schmidt 수, Sc_p 는 $10^4 \sim 10^5$ 정도이고 자연대류의 추진력이 되는 $(R_{SD} - LeRa_D)$ 는 이보다 비교적 크게 결정되므로, 본 연구에서의 자연대류현상은 Forchheimer의 유동모델을 적용할 수 있다. 따라서 본 연구에서 이

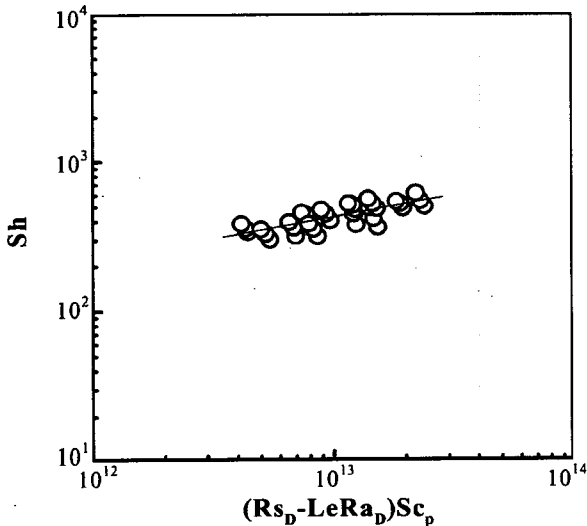


Fig. 5. Experimental results of Sherwood number.

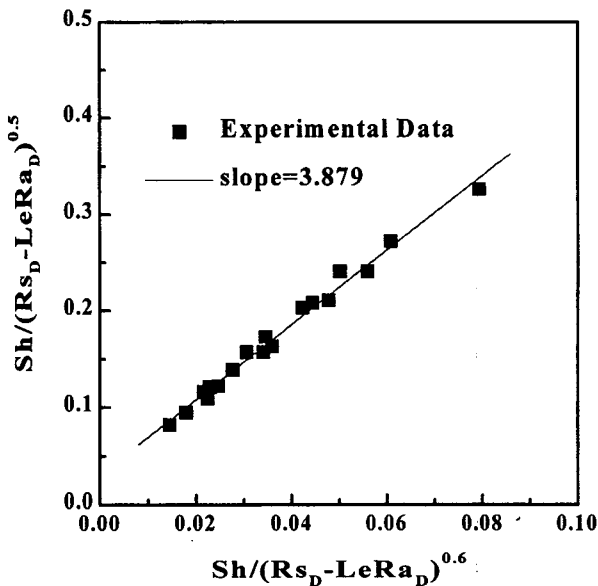


Fig. 6. Correlation of ionic mass transfer data by using eq. (31).

론적으로 유도한 물질전달의 상관식을 원형으로하여, 열적으로 안정하게 성층화 되어 있는 다공성 매질층에서 황산구리용액에 대한 물질전달 상관식을 구성할 수 있다. 식 (29)의 계수들을 최소자승법으로 구하면, 다음과 같은 물질전달 상관식이 도출된다.

$$Sh = \frac{0.03054(R_{SD} - LeRa_D)^{1/2}}{1 - 3.879(R_{SD} - LeRa_D)^{-1/10}} \quad (31)$$

본 연구에서 도출된 상관식을 이용하여 실험값들과 비교한 결과를 Fig. 6에 나타내었다. 그림에서 보이듯이 본 연구에서 정의된 상관식이 실험값을 보다 잘 설명해주고 있다. 비록 본 모델식이 외력인 큰 경우에만 유효한 제한점이 있지만, 본 연구를 통해 유도된 식들이 실험치들을 비교적 잘 설명해 주고 있다. 따라서 본 연구를 통해 처음으로 유도된 다공성 매질층에서의 이 중확산계에 대한 물질전달 상관식의 활용도는 매우 높을 것이다.

5. 결 론

본 연구에서는 열적으로 안정하게 성층화된 다공성 매질층에 대한 물질전달 상관식을 이론적으로 유도하고, 전기화학적방법을 통한 실험을 통해 이론의 결과를 보완하였다. 전달상관식은 다공성 매질층에서의 유동 방정식으로 Forchheimer 모델을 채택하고, 미세난류모델을 다공성 매질계로 확장하여 해석적으로 유도되었다. 차원해석을 통해 유도된 Sherwood 상관식은 열 및 용질 Darcy-Rayleigh 수, Lewis 수의 함수로 구성되었다. 이렇게 유도된 전달상관식은 황산구리-황산 수용액에서의 구리 이온의 물질전달 실험을 통하여 타당성을 입증하였다. 이론 및 실험적 해석결과에 의하면 다공성 매질에서 부력에 의한 물질전달은 Forchheimer 영역에서 일어남을 알 수 있었다. 또한 본 연구에서 도출된 물질전달 상관식의 원형은 외력이 큰 수평다공성 유체층에 효과적으로 활용될 수 있을 것으로 기대된다. 따라서 본 연구의 결과들은 열전달 또는 물질전달이 수반되는 각종 화학공정에서 자연대류에 의한 전달량 예측 및 공정의 제어에 있어서 널리 활용될 수 있을 것이다.

감 사

이 논문은 한국과학재단 핵심전문과제(KOSEF961-1110-059-1)와 1998년도 광운대학교 교내학술연구비에 의하여 연구되었습니다.

사용기호 및 부호

- C Concentration, [mole/l]
- D Mass diffusivity, [cm²/s]
- d_p Diameter of a porous medium [cm]
- F Faraday constant, 96485 [C/mol]
- g Gravitational constant, [cm/sec²]
- I Current density, [A/cm²]
- k_c Individual mass transfer coefficient, [cm/s]
- L Characteristic length, or cell depth, [cm]
- Le Lewis number, D/α
- P Pressure, [dyne/cm²]
- Ra_D Thermal Darcy-Rayleigh number, KgβΔTL/(av)
- Rs_D Solutal Darcy-Rayleigh number, KgβΔCL/(Dv)
- Sc_p Porous Schmidt number, vL/(bKD)
- Sh Sherwood number, k_cL/D

x,y,z Cartesian coordinates, [cm]

Greek Letters

α	Thermal diffusivity, [cm ² /sec]
β	Solutal expansion coefficient, [l/mole]
β_T	Thermal expansion coefficient, [1/K]
ε	Porosity
η	Kolmogrov length scale [cm]
λ	Taylor length scale [cm]
ν	Kinematic viscosity, [cm ² /s]
ρ	Density, [g/cm ³]

참고문헌

1. C. M. A. Brett and A. M. O. Brett, *Electrochemistry: Principles, Methods, and Applications*, Oxford Univ. Press, Oxford (1993).
2. F. Goofidge and K. Scott, *Electrochemical Process Engineering*, Plenum Publishing Corp., New York (1995).
3. D. A. Nield and A. Bejan, *Convection in Porous Media*, Springer Verlag, New York (1992).
4. J. S. Turner, *Buoyancy Effects in Fluids*, Cambridge Univ. Press, Cambridge (1973).
5. H. E. Huppert and P. F. Liden, *J. Fluid Mech.*, **95**, 431 (1979).
6. W. T. Lewis, F. P. Incropera and R. Viskanta, *Solar Energy*, **28**, 389 (1982).
7. T. L. Bergman, F. P. Incropera and R. Viskanta, *Experimental Fluids*, **5**, 49 (1987).
8. R. R. Long, *J. Fluid Mech.*, **73**, 445 (1976).
9. F. B. Cheung, *J. Fluid Mech.*, **97**, 734 (1980).
10. V. S. Arpaci, *Advances in Heat Transfer*, **30**, 1 (1997).
11. D. Y. Yoon and C. K. Choi, *Korean J. of Chem. Eng.*, **6**, 144 (1989).
12. D. Y. Yoon, Ph.D. Thesis, Seoul National University (1990).
13. D. Y. Yoon, M. C. Kim and C. K. Choi, 11th International Heat Transfer Conf., paper no. NC37 (1998).
14. M. A. Patrick and A. A. Wragg, *Int. J. Mass Transfer*, **18**, 1397 (1975).
15. T. Mizushima, *Advances in Heat Transfer*, **7**, 87 (1971).
16. S. I. Shin, D. Y. Yoon and C. K. Choi, *HWAHAK KONGHAK*, **36**, 958 (1998).
17. N. Ibl, *Comprehensive Treatise of Electrochemistry*, Vol. 6, 1 (1983).
18. V. G. Levich, *Physicochemical Hydrodynamics*, Prentice-Hall, New Jersey (1962).
19. E. J. Fenech and C. W. Tobias, *Electrochimica Acta*, **2**, 311 (1960).
20. J. R. Selman and J. Newman, *J. Electrochem. Soc.*, **118**, 1070 (1971).
21. H. D. Chiang and R. J. Goldstein, *Proc. 4th Int. Symp. Transport Phenomena*, Vol 1, pp. 1-25 (1991).