
碩士學位論文

電氣化學技法을 利用한 水平流體層에서의
浮力 效果에 관한 研究

濟州大學校 大學院

機械工學科



제주대학교 중앙도서관
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

金 基 雄

1997年 12月

電氣化學技法을 利用한 水平流體層에서의
浮力 效果에 관한 研究

指導教授 玄 明 澤
金 基 雄

이 論文을 工學 碩士 學位請求論文으로 提出함

1997年 12月

金基雄의 碩士學位 論文으로 認准함

審查委員長 _____

委 員 _____

委 員 _____

濟州大學校 大學院

1997年 12月

A Study on Buoyancy Effects in Horizontal
Fluid Layers by Using Electrochemical
Technique

Ki-Wung 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

1997. 12

목 차

LIST OF FIGURES

NOMENCLATURE

SUMMARY

I. 서론	1
II. 이론적 배경	5
1. 물질전달 구조	5
2. 한계전류	7
3. 물성치 및 주요 무차원수	10
III. 실험장치 및 방법	15
1. 실험장치	15
2. 실험방법	16
IV. 결과 및 고찰	20
1. 한계전류의 측정과 물질전달	20
2. 자연대류 발생시점	21
3. Rayleigh수와 Sherwood수간의 상관관계	23
V. 결론	41
참고문헌	42

LIST OF FIGURES

Fig. 1	Schematic of Electrical Reaction	-----	14
Fig. 2	Experimental setup	-----	19
Fig. 3	Limiting current curve (0.01 mol)	-----	26
Fig. 4	Limiting current curve (0.03 mol)	-----	27
Fig. 5	Limiting current curve (0.05 mol)	-----	28
Fig. 6	Limiting current curve (0.07 mol)	-----	29
Fig. 7	Superposed time-current curve of both natural convection and diffusion (0.01 mol, L=3cm)	-----	30
Fig. 8	Superposed time-current curve of both natural convection and diffusion (0.03 mol, L=3cm)	-----	31
Fig. 9	Superposed time-current curve of both natural convection and diffusion (0.05 mol, L=3cm)	-----	32
Fig.10	Superposed time-current curve of both natural convection and diffusion (0.07 mol, L=3cm)	-----	33
Fig.11	Superposed time-current curve of both natural convection and diffusion (0.01 mol, L=5cm)	-----	34
Fig.12	Superposed time-current curve of both natural convection and diffusion (0.03 mol, L=5cm)	-----	35
Fig.13	Superposed time-current curve of both natural convection and diffusion (0.05 mol, L=5cm)	-----	36
Fig.14	Superposed time-current curve of both natural convection and diffusion (0.07 mol, L=5cm)	-----	37
Fig.15	Onset time of natural convection vs. Rayleigh number	-----	38
Fig.16	Turbulent mass transfer model	-----	39
Fig.17	Sherwood number vs. Rayleigh number	-----	40

NOMENCLATURE

C	: concentration [mole / l]
D	: mass diffusivity [cm/sec ²]
F	: Faraday constant = 96,485 C/mol
g	: gravitational constant [cm ² / sec]
h	: heat transfer coefficient [g/cm k]
k	: individual mass transfer coefficient [cm/sec]
I	: current [mA/cm ²]
I _{lim}	: limiting current [mA/cm ²]
L	: length of mass transfer section [cm]
n	: Number of electrons in charge transfer reaction
Ra	: Rayleigh number = $g \beta \Delta C L^3 / D \nu$
Sc	: Schmidt number = ν / D
Sh	: Sherwood number = kd / D
V	: voltage [mV]
W	: width [cm]
t	: time [sec]

Greek Symbols

α	: density coefficient
β	: volume expansion coefficient [1/K]
δ	: diffusion boundary-layer thickness [cm]
δ_c	: conduction layer thickness [cm]

-
- ν : kinematic viscosity [cm^2/sec]
 ρ : density [g/cm^3]
 τ : dimensionless time
 μ : viscosity [cp]


Subscript

- b : Bulk phase
c : onset condition
s : surface



SUMMARY

In the present study, onset conditions and transfer characteristics have been investigated experimentally through electrochemical technique. Cupric sulfuric acid solution confined between two horizontal copper electrodes was used. The magnitude of current estimating transfer rate was measured at an adopted constant electrical potential. Due to the change of the polarity of electrodes, the diffusion and natural convection have been induced respectively. The dimensionless onset time and correlation equations were as follows,


$$\tau = 11.35Ra^{-0.630}$$
$$Sh = 0.15Ra^{1/3}$$

제주대학교 중앙도서관
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

Above results have differenced comparing with existing data which ignore the electrical migration effects. It is considered that the difference between ours and others comes from the effects of migration which we have applied qualitatively. Also, it is seen that the electrical migration not only retards the onset of natural convection, but reduces the transfer rates.

I. 서론

중력장에서 부력에 의하여 유발되는 자연대류는 잘 알려진 현상이다. 온도 또는 농도차에 의한 부력에 의한 자연대류는 부력이 점성 및 확산을 극복할 때 발생한다.

자연대류는 맨틀의 대류, 대기의 거동 및 난류의 근원을 밝히려는 학문적인 면 뿐 만 아니라 기술의 발달에 따라 제품의 균질화, 순수화를 위하여 엄밀한 유동 환경의 제어가 필요한 결정 성장 및 화학증착 반응기 등의 전자소재 가공, 전산기 내부에서의 냉각, 핵 반응기의 안정성, 태양열 연못, 정교한 열교환 장치의 설계 등 실용적인 면에서 그 중요성이 강조되고 있다. 이와 같은 배경에서 자연대류의 발생 조건 및 자연대류가 전달 현상에 미치는 영향에 대한 연구가 계속되고 있다.

Benard-Rayleigh 대류라 호칭되는 정지된 수평유체층에서 자연대류에 관한 연구는 Benard 와 Rayleigh(1900)의 연구를 효시로 하여, 열전달계를 위주로 하여 연구들이 진행되고 있다. 자연대류는 열 및 물질전달이 수반되는 각종 장치에서 유발되는데, 수평전기도금계도 예외가 아니다. 특히, 경계조건의 제어가 쉽고 실험결과를 쉽게 열전달계로 전환할 수 있다는 장점 때문에 부력에 의한 자연대류현상을 연구하는데 많이 사용되고 있다.

전기도금계에서의 자연대류에 대한 연구는 쉽게 매우 큰 Rayleigh 수를 얻을 수 있으며, 열전달에서 Prandtl 수에 해당하는 Schmidt 수가

매우 크다는 특징을 가지고 있다. 따라서 열전달 실험에서는 실험하기가 까다로운 영역에서의 실험을 전기도금 실험으로 대체하여 많은 실험들이 진행되어 왔다. 또한 전기도금 실험에서는 열전달 실험에서의 부수적인 효과, 예를 들면 복사 옆면을 통한 전도 등의 영향을 제거할 수 있다. 이와 같은 이점으로 인해 전극반응계 물질전달에 관한 많은 연구가 열전달계에 관련되어 수행되어 왔다.

Levich(1942)는 한계전류기법을 도입하여 처음으로 전달현상을 수직전극에 대해 연구했으며, Agar 와 Ibl(1959)은 물질전달 경계층이론을 도입하고 무차원군을 이용하여 이론적 관계식을 제시하였다. Wilke, Eisenberg와 Tobias(1953)는 고정전해 액 내에서 수직형태의 전극구조를 사용하여 구리이온의 한계도금속도를 측정하였으며, 전기도금계의 물질전달관계식을 체계적으로 확립하였다. 또한 Fenech와 Tobias(1960)는 물질전달이 공업적응용에 직면하여 수평전극구조에서 실험하였으며, Wragg(1973)은 Fenech와 Tobias의 실험을 보충하였다. 그러나 그 당시 연구는 주로 자연대류의 영향을 무시한 채 전극반응 등에 대해서만 이루어져 왔다. 그 후 Patrick과 Wragg(1975)은 광학적 방법을 이용하여 자연대류 조건하에서 Rayleigh 수와 유동양상과의 관계를, 그리고 자연대류 발생시점에 대하여 처음으로 연구하였다. 그 후 자연대류 발생시점과 이의 영향에 관해 많은 연구가 활발하게 진행되어 오고 있다.

전극반응계 물질전달 실험은 주로 구리전극반응계를 많이 사용해 왔는데, 이전의 연구에서는 양극에서 발생하는 구리이온의 영향을 배제하

기 위해 막을 설치하여 전해질 용액내의 구리이온들 만이 음극에 도금되게 하는 계를 기본계로 하였다. 그러나 이 도금계의 단점은 전해질 용해질 용액의 양이 적을 때, 그리고 용액의 농도가 낮을 경우에는 실험이 제대로 이루어지지 않는다. 이는 용액내의 이온이 전극표면으로 계속 도금됨에 따라 제한된 양이온을 함유하고 있는 용액내의 농도는 시간이 경과함에 따라 일정한 값을 갖지 못하기 때문이다. 따라서 용액내의 이온 농도를 일정하게 유지하기 위해 전해용액을 사용해야 하기 때문에 용액 깊이, 즉 전극간의 거리에 따른 전달량의 정확한 예측이 불가능했다.

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

본 연구에서는 양극에서 구리이온이 생성되고 음극에서 도금되는 구리-구리 전극반응계를 기본계를 하여, 앞서 제시한 여러 가지 영향들을 해석하기 위하여, 전기영동 효과와 전극간 거리에 따른 자연대류 발생시점 및 전달량에 관한 실험식을 도출하고자 한다. 또한 전기도금계에서의 물질전달 실험 자료로부터 이론적으로 예시된 상관식을 검증하고, 자연대류의 정확한 발생시점을 제시하여 이전의 여러 연구들과 비교

및 검토하고자 한다.

이러한 연구는 전기도금 공정을 비롯한 열 및 물질전달이 수반된 각종 공정의 전달량 예측에 있어서 널리 활용될 수 있을 것이다.



II. 이론적 배경

1. 물질전달 구조

본 연구에서는 Fig. 1에서 보이듯이 모든 면이 고정경계면으로 둘러싸인 정지된 수평유체층을 기본계로 채택하였다. 전해질용액으로 포화된 전극반응계의 전극간에 일정한 전위차가 부여되면, 양극에서 발생된 양이온은 음극으로, 음극에서 발생된 음이온은 양극으로 이동하는 물질전달이 발생된다. 이러한 물질전달은 전위차에 의한 전기영동, 농도차에 의한 확산 그리고 유체의 유동에 의한 대류로 구성되어 진다.

따라서 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 전체물질전달플럭스와 전기영동, 확산, 대류에 의한 물질전달플럭스를 나타낸다. N_m 으로 표시되는 전기영동에 의한 물질전달은 열전달에서는 볼 수 없는 현상으로 물질전달 현상을 열전달계로 전환하기 위해서는 이에 대한 정확한 이해가 필요하다. 정상상태에서 전기영동에 의한 이온의 물질전달량은 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, 반응계에서 교환되는 전자수, Faraday 상수를 나타낸다.

t_n 은 전기영동에 의해 전달되는 이온의 농도중에 전극반응에 참여하는 이온의 농도분율로서 보통 모액의 이온농도 분율에 비례한다고 알려져 있다.

전기영동의 물질전달에 대한 영향은, Selman 과 Newman(1971)의 연구에 의하면, 전극반응에서 전체구리이온 이동 수를 10이라 보았을 때, 전기영동에 의해 이동되는 구리이온 수는 2 정도이다.

따라서 확산과 대류만의 영향을 고려하기 위해서는 전기영동에 의한 물질전달효과를 최소화 시켜야만 한다. 이와 같은 상황은 열전달계에 직접적으로 적용할 수 있다. 전기영동에 의한 물질전달효과를 최소화하는 방법으로는 황산, 염산, 또는 수산화나트륨과 같은 고정 전해액을 과량 첨가함으로써 전극반응에 참여하는 이온의 농도분율(t_n)을 줄이면 된다.

본 실험에서는 이전의 여러 연구에서, 황산구리전해용액에서 사용되어 온 황산을 고정전해액으로 사용했다. 따라서 전기영동에 의한 물질전달효과를 이 고정전해액을 사용함으로써 무시할 수 있고, 열전달에서와 같이 확산과 대류만으로 전체물질전달을 나타낼 수 있다. 즉,

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

또 통상적인 물질전달계수를 사용하면 아래와 같은 관계식을 얻는다.

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

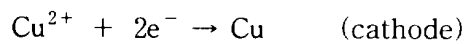
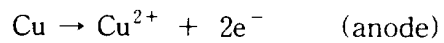
여기서 C_b 는 이온의 모액농도, C_s 는 전극표면에서의 이온농도를 각각 나타낸다. 위와 같은 두 식으로부터 물질전달계수 k 를 다음과 같이 나타낼 수 있다.

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

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.

2. 한계전류

전해용액으로 황산구리용액을 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 반응경로를 간략하게 나타내면 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.

$$N_2 = k_s C_s \quad (7)$$

정상상태 전극반응상태에서 $N_1 = N_2$ 이므로, 표면농도 C_s 는 다음과 같이 표시된다.

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

여기서 물질전달계수 k 는 전위차에 무관하다고 가정할 수 있다. 전위차를 증가시킴에 따라, k 의 값은 변화가 없지만, 반응속도상수 k_r 은 현저히 증가한다. 따라서 $k_r \gg k$ 인 영역에서 표면농도 C_s 는 거의 0이 되어 물질 전달은 최대가 되며, 더 이상 전위차를 증가시켜도 두 전극사이에 흐르는 전류는 거의 변하지 않는다. 이러한 영역을 한계전류영역이라 하며 이때 표면농도 C_s 는 0 에 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 한계전류이론의 도입으로 이전까지 명확히 표현할 수 없었던 표면농도 값을 해결할 수 있고, 수식 또한 간단하게 될 수 있다는 장점 때문에 Levich(1942)의 연구이래 물질전달 연구에 많이 이용되어 왔다.

3. 물성치 및 주요 무차원수

본 연구에서는 자연대류 영향을 살피기 위해 유체는 비압축성 Newton 유체이나, Boussinesq 근사를 적용하여 중력장에서 농도에 따른 밀도 변화를 고려하였다.

이러한 계를 해석하는 과정에서는 다음과 같은 무차원군이 중요한 역할을 하게 된다.

$$\tau = \frac{Dt}{L^2}, Sc = \frac{\nu}{D}, Sh = \frac{kL}{D} \text{ and } Ra = \frac{gL^3}{D\nu} \frac{\rho_b - \rho_s}{\rho_b} \quad (10)$$

여기서 τ 는 무차원시간이고 Sc, Sh, Ra 주요 무차원수인 Schmidt 수, Sherwood수, Rayleigh수이다. 위의 무차원군을 구하기 위해서는 많은 물성치들이 필요하다.

황산구리-황산수용액에서의 물성치는 Fenech 와 Tobias(1960)에 의하여 떡급수형태로 얻어진 다음과 같은 관계식들을 사용하여 환산하였다.

$$\begin{aligned} \rho(\text{gcm}^{-3}) &= 0.9978 + 0.06406C_{H_2SO_4} - 0.00167C_{H_2SO_4}^2 + 0.12755C_{CuSO_4} + 0.1820C_{CuSO_4}^2 \\ \mu(\text{cp}) &= 0.974 + 0.1235C_{H_2SO_4} + 0.0556C_{H_2SO_4}^2 + 0.5344C_{CuSO_4} + 0.5356C_{CuSO_4}^2 \\ \mu D_{CuSO_4}(\text{cm}^2\text{s}^{-1}) &= (0.7363 + 0.00511C_{H_2SO_4} + 0.02044C_{CuSO_4}) \times 10^{-5} \\ \mu D_{H_2SO_4}(\text{cm}^2\text{s}^{-1}) &= (1.691 + 0.24519C_{H_2SO_4} + 0.96637C_{CuSO_4}) \times 10^{-5} \\ t_{Cu^{2+}} &= (0.2633 - 0.1020C_{H_2SO_4})Cu^{2+} \\ t_{H^+} &= 0.8156 - 0.2599C_{Cu^{2+}} - 0.1089C_{Cu^{2+}}^2 \end{aligned} \quad (11)$$

위의 식들은 22°C에서 ±0.5%이내의 오차로 잘 맞는다고 알려져 있다.

온도가 다른 경우에는 Chiang(1991)에 의해 정리된 온도에 따른 영향을 고려하여 주면 된다.

자연대류 물질전달 실험시 사용되는 한계전류 상황하에서는 음극주위에서 구리이온의 농도는 0에 가깝게 되고 또한 전기영동에 의한 수소이온이 음극으로 이동되어 도금면 가까이에 황산이 전기적 중화에 의해 축적되므로 황산축적에 따른 밀도변화를 고려해야 한다.

또한, 전기영동에 의하여 수소이온이 음극 근처에 축적된다. 수소이온의 축적은 전기적중화에 의하여 황산의 축적으로 이어지므로 수소이온의 축적에 따른 밀도 변화를 계산하여야 한다. 수소기체가 발생하기 전까지는 황산은 불활성 물질로 취급할 수 있으므로 정상상태에서의 전체 물질 전달량은 0이다. 따라서 전기영동에 의한 음극으로의 물질전달은 황산 및 대류에 의한 음극에서 모액으로의 물질전달량과 같으므로 아래와 같이 나타낼 수 있다.

$$k_{H_2SO_4} \Delta C_{H_2SO_4} = \frac{I_{lim} t_H}{2F} \quad (12)$$

식 (9)에서 I_{lim} 을 위의 식에 대입하면 다음과 같은 식을 얻을 수 있다.

$$\Delta C_{H_2SO_4} = \left(\frac{h_{H_2SO_4}}{h_{CuSO_4}} \right) \left(\frac{t_H}{(1 - t_{Cu^{2+}})} \right) \Delta C_{CuSO_4} \quad (13)$$

수평유체층에서 Rayleigh수가 매우 큰 경우에는 다음과 같은 관계가 성립한다.

$$Sh \propto Ra^{1/3} \quad (14)$$

따라서 다음과 같은 관계를 얻을 수 있다.

$$\frac{h_{CuSO_4}}{h_{H_2SO_4}} = \left(\frac{D_{CuSO_4}}{D_{H_2SO_4}} \right)^{2/3} \quad (15)$$

위 식을 식 (13)에 대입하면 다음과 같은 관계식을 얻을 수 있다.

$$\Delta C_{H_2SO_4} = \left(\frac{D_{H_2SO_4}}{D_{CuSO_4}} \right)^{2/3} \left(\frac{t_{H^+}}{1 - t_{Cu^{2+}}} \right) \Delta C_{CuSO_4} \quad (16)$$

위 식으로부터 H^+ 이온의 전기이동효과를 고려한 밀도차이는 다음의 식으로 구할 수 있다.

$$\begin{aligned} \frac{\rho_b - \rho_s}{\rho_b} &= \Delta C_{CuSO_4} \alpha_{CuSO_4} - \Delta C_{H_2SO_4} \alpha_{H_2SO_4} \\ &= \Delta C_{CuSO_4} \left(\alpha_{CuSO_4} - \frac{t_{H^+}}{1 - t_{Cu^{2+}}} \alpha_{H_2SO_4} \left(\frac{D_{CuSO_4}}{D_{H_2SO_4}} \right)^{2/3} \right) \end{aligned} \quad (17)$$

여기서 α_{CuSO_4} , $\alpha_{H_2SO_4}$ 는 황산구리 및 황산의 밀도계수로 다음과 같이 나타내어 진다.

$$\alpha_j = \frac{1}{\rho} \left(\frac{\partial \rho}{\partial C_j} \right)_{T, C_{k \neq j}} \quad (18)$$

밀도계수는 위에서 주어진 밀도에 대한 멱급수형태의 다항식으로부터 구할 수 있다.



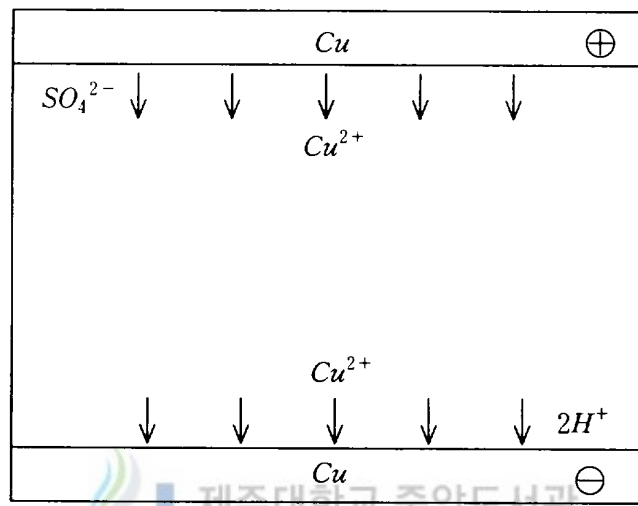


Fig. 1 Schematic of electrical reaction

III. 실험장치 및 방법

본 전기도금계 물질전달 실험에서는 화학적 안정성이 높고, 물성치가 잘 알려져 있고, 높은 용해도를 갖는 구리도금계를 채택하였다. 도금이 진행됨에 따라 표면거침효과로 전극면적을 정확히 결정할 수 없다는 단점이 있지만, 구리이온이 전극표면에 도금되므로 가용성 산물을 만들지 않고 일반적인 농도범위에서 구리의 도금이 진행될 때 벌크상과 전극표면 사이의 밀도차가 커서 자연대류를 발생시키는 추진력이 크다는 장점으로 여러 관련 연구들에서 구리이온의 산화·환원반응계를 기본계로 채택해 왔다.

1. 실험장치



실험장치의 구성을 Fig. 2에 나타내었다. 실험장치의 중요한 두 부분은 전위차 제어용 Potentiostat 와 전기 도금셀이다. 그림에서 전원공급과 전류측정을 위해 사용된 Potentiostat/Versastat(EG&G)는 컴퓨터 제어용으로 전위차를 비롯한 실험조건의 설정 및 특성치 측정이 컴퓨터에 의하여 제어된다. 또한 비교전압을 측정하기 위해 비교전극으로 AgCl-Ag 전극을 사용하였다.

전기도금셀은 수평 구리전극 반응계로서 상부와 하부가 열린 육각면체 모양의 셀을 아크릴을 주재료로 하여 제작하였으며, 열려진 상 하부

면을 잘 연마된 구리로 밀폐시켰다. 이때 양쪽의 구리면은 수평면에 위치하게 하였다.

Potentiostat로부터 양극과 음극의 연결잭을 두 구리판에 각각 연결하여 전극을 만들었다. 전극은 폭(W)이 5cm인 정사각형 형태로 제작하였고, 전극간 거리(L)는 각각 3, 5 cm로 하여 실험을 수행하였다. 셀의 내부에 채워질 황산구리-황산용액을 황산구리의 농도별(0.01, 0.03, 0.05, 0.07 mol)로 제조하여 사용하였다.

2. 실험방법

Fig. 2와 같은 실험장치를 통하여 우선 한계전류를 측정하고, 확산 및 대류에 의한 물질전달 실험의 순으로 진행하였다.


한계전류의 실험방법은 다음과 같다.

- (1) 두 개의 구리판전극을 No. 1500사포를 이용해 표면에 광택이 나도록 닦고 아세톤으로 유기물을 제거한 뒤 증류수로 전극을 세척한다.
- (2) 아크릴로 제작된 셀 내부를 깨끗이 세척한다.
- (3) 이와 같이 준비된 셀의 상부와 하부를 실리콘 러버를 이용하여 구리판으로 봉하고 균을 때까지 방치한다.
- (4) 셀을 수평으로 고정시킨 후 셀의 내부에 황산구리-황산용액을 채운다. 이때 셀의 내부에 기포가 생성되지 않도록 주의해야

한다.

- (5) 비교전극을 설치한 후 평행전위차에 도달할 때까지 20-30분 정도 방치한다.
- (6) 컴퓨터 상에서 Potentiostat의 초기 전위차를 평행전위차로 조정 한 후 전위차를 시간에 따라 증가시키는 메뉴 하에서 증가율을 조정한다.
- (7) 서서히 증가되는 전위차에 대한 전류량을 컴퓨터로 측정하여 데이터를 연속적으로 저장한다.
- (8) 전위차가 계속 증가하여 음극표면에서 수소기체가 발생하면 실험을 마친다.

자연대류에 의해 이루어지는 물질전달 실험방법은 다음과 같다.

- 
- (1) 자연대류는 역밀도구배가 생성될 때 발생하기 때문에 음극이 아래에 위치하도록 한다.
 - (2) 한계전류 측정방법에 의해 한계전류를 가지는 전위차를 채택하여 컴퓨터 상에서 일정 전위차를 측정하는 메뉴로 설정한다.
 - (3) Potentiostat를 이용하여 한계전류 측정에서의 (1)-(5)번 과정으로 준비된 도금계에 전위차를 부여하고 시간의 경과에 따른 전류 값을 컴퓨터로 수집한다.
 - (4) 시간이 충분히 경과하여 전류량이 일정한 상태에 도달하면 실험

험을 마친다.

확산실험은 자연대류실험과 같은 순서이나 양극과 음극을 바꾸어 주어야 한다. 즉, 양극을 아래 전극에, 음극을 위에 전극에 위치하도록 하여 구리이온의 역밀도구배의 생성을 방지하였다.



IV. 결과 및 고찰

1. 한계전류의 측정과 물질전달

전기도금을 이용한 자연대류 실험은 한계전류하에서 실험이 이루어져야 한다. 이를 위해 실험방법에서 언급한 순서에 의해 H_2SO_4 1.5mol, CuSO_4 0.05mol~0.07mol 일 때의 구리 전극 도금계에서의 전위차와 전류와의 관계를 측정하여 Figs. 3~6에 제시하였다. Figs. 3~6에서 살펴보면 전위차가 증가할수록 두 전극간에 흐르는 전류는 초기에 급격히 증가하다가 전위차가 어느 한도를 넘게되면 전류의 변화가 거의 없게 되며 본 실험 영역에서의 한계전류는 300~600mA임을 알 수 있다. 한계전류를 벗어나면 전위차가 점차 증가하여 다시 전류의량은 급격히 상승하게 된다. 이 영역에서는 그 동안 불활성물질로 고려되어 왔던 수소이온이 충분한 활성화에너지를 얻어 반응에 참가하여 황산구리 수용액에서 전극표면 근처에 있는 물이 전기분해되면 수소와 산소가 발생되고 전류의 급격한 증가가 일어나기 때문이다. 황산구리 농도에 따른 영향은 농도가 높을수록 전류량이 증가할 뿐 거의 같은 경향을 보인다. 따라서 본 실험에서는 수소가 발생하지 않고 표면농도가 0(zero)에 가까운 한계전류 영역인 300~400mA 하에서 실험을 수행하였다.

한계전류와 전극간의 길이 사이에 상관관계가 있는지 대해서는 논란이 있다. Fenech와 Tobias(1960)는 한계전류 값은 전극간 거리에 무관

하다고 연구결과를 발표했으나 정(鄭)(1988)은 한계전류값은 전극길이와 관계되며 전극길이가 짧을수록 더 높은 값을 가진다고 주장했다. 그 이유는 기존의 실험은 유체층의 깊이가 크고 또 전극을 전해질용액이 담긴 커다란 용기 내에 설치하여 전극 주변의 전해질용액이 전극반응에 자유롭게 참가할 수 있도록 장치를 구성하였기 때문이라고 언급하였다.

따라서 본 실험에서는 정(鄭)(1988)이 주장한 실험장치, 즉 옆면을 모두 고정경계면으로 구성하여 전극반응에 참가하는 용액은 전극사이에서만 한정시켰고 또한 양의 전극에서 생성된 구리이온을 전극반응에 포함시키는 전극반응계를 택하였으나 본 실험 범위에서는 전극 사이의 길이에서 오는 한계전류의 차이는 뚜렷이 파악할 수 없었다.

또한 Fenech 와 Tobias(1960)는 전극 면적이 물질전달에 미치는 효과에 대해 전극면적이 $2\text{cm} \times 2\text{cm}$ 이상인 경우에는 영향이 거의 없다고 밝혔다. 이러한 점을 고려하여 본 실험에서는 전극면적에서 오는 측정 오차를 충분히 고려할 수 있는 $5\text{cm} \times 5\text{cm}$ 의 전극을 사용하였다.

2. 자연대류 발생시점

한계전류 영역하에서 도출된 일정 전위차를 두 전극 사이에 걸어주고 시간에 따른 전류의 변화를 측정하여 전극간 거리가 3cm에 대한 측정 결과는 Figs. 7~10에, 그리고 전극간 거리가 5cm인 경우에 대한 측

정 결과는 Figs. 11~14 에 농도별로 각각 도시하였다.

전극간 거리가 3cm인 Figs. 7~10에서 살펴보면, 우선 전극셀 상부가 음극, 하부가 양극인 확산조건일 때는 초기에는 전류가 거의 무한대였다가 급속히 감소함을 알 수 있다. 이러한 결과는 열전달에서 열전도에 의한 전달현상과 같은 특성을 보인다. 반면에 자연대류조건(전극셀 상부가 양극, 하부가 음극) 일 때는 초기에는 확산만에 의한 물질전달특성과 마찬가지로 급격히 감소하다가 어느 지점에 이르러서는 확산조건일 때의 전류밀도곡선에서 분리되고 그후 급격한 증가에 의한 오우버슈트(over-shoot)가 발생한 후 정상상태에 이르는 현상을 보이고 있다. 이러한 현상은 황산구리용액의 농도가 높을수록(Fig. 7보다는 Fig. 10에서) 현저히 관찰되고, 전류밀도의 값도 크게 증가함을 Figs. 7~10에서 파악할 수 있다. 이와 같은 경향은 전극간 거리가 5cm인 Figs. 11~14에서도 관찰된다.

자연대류의 발생시점은 두 가지 관점에서 고려된다. 하나는 Figs. 7~14에서 알수 있듯이 확산특성곡선과 대류특성곡선이 분리되는 시점으로 고려하는 방법과 다른 하나는 분리 후 전류밀도값이 최저값을 나타내는 시점으로 해석하는 방법이다. 이에 대해 Patrick와 Wargg(1975)는 분리점보다는 최저값을 나타내는 시점으로 고려하는 방법이 더 물리적으로 의미가 있다고 설명하고 있다. 즉, 최저시점(undershoot time)에서는 유동이 필요한 추진력은 이 시점에서 갖추게 될 것으로 예상하고 있다. 따라서 본 연구에서도 자연대류 발생시점을 전류밀도가 최저가 되는 점을 선정하였다.

실험 결과로부터 대류개시점과 Rayleigh 수간의 상관관계를 구하면 식(19)와 같다.

$$\tau = \frac{t_c D}{L^2} \quad \text{이므로}$$

$$\tau = 11.35 Ra^{-0.630} \quad (19)$$

위의 관계식을 실험결과 그리고 기존 연구(정, 1988)와 비교하여 Fig. 15에 제시하였다. 그림에서 보듯이 본 실험의 경우 관계식과의 오차의 범위는 $\pm 5\%$ 이내이다.

Fig. 15에서 살펴보면 본 연구의 결과와 정(鄭)의 결과가 다소 차이를 보이고 있다. 이는 정(鄭)은 전기영동의 효과를 고려하지 않았으나 본 연구에서는 전기영동을 고려하여 모든 관련 무차원수를 구하였기 때문인 것으로 사료된다. 전기영동의 효과를 고려하면 Rayleigh수의 값이 전기영동을 고려하지 않은 Rayleigh수의 값 보다 작게 되므로 이와 같은 경향은 당연한 결과이다.

3. Rayleigh수와 Sherwood수 간의 상관관계

Howard(1964)는 안정성조건과 난류전달특성과는 밀접한 상관관계가 있다고 제안하였다. 그에 의하면 난류 상태에서의 열전달은 가열면 근처의 얇은 경계층에 의하여 지배되며 이 경계층 깊이는 평균적으로 안

정성 조건과 밀접한 관계가 있다고 하였다. 이와 같은 Howard의 개념을 경계층 불안정성 모델이라고 한다.

그후 Busse(1967)는 Howard의 모델을 수정하여 가열면 뿐만 아니라 윗면의 저항을 고려하여 열전달의 구동력이 되는 온도차가 반으로 줄어들든다는 수정된 개념을 제시하였다. Busse의 개념을 물질전달 계에 대하여 나타낸 것이 Fig. 16 이다.

Busse의 개념을 따르면 완전히 전개된 난류에서 Sherwood수는 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$Sh = \frac{C_b/\delta_c}{2C_b/L} = \frac{L}{2\delta_c} \quad (20)$$

여기서 δ_c 는 전도층 깊이로 Howard(1964)의 경계층 불안정성 모델에 의하면 자연대류 발생 시점에서의 경계층 깊이($\delta_c \approx \sqrt{\tau_c}$)와 밀접한 관계가 있으므로 $\delta_c \approx \sqrt{\tau_c}$ 로 둘 수 있다.

식(19)의 실험 결과 에서 $\tau_c \approx Ra^{-0.630}$ 이나 이론적으로는 $\tau_c \approx Ra^{-2/3}$ 으로 주어지므로 $\frac{\delta_c}{L} \approx Ra^{-1/3}$ 의 관계를 추론할 수 있다. 따라서 본 연구에서의 Sherwood수와 Rayleigh수 간의 관계를 다음과 같이 설정하였다.

$$Sh = aRa^{1/3} \quad (21)$$

식(21)의 계수를 결정하기 위하여 실험의 결과들을 Fig. 17에 도시하였다. 그림에서 Rayleigh수가 커지면 Sherwood수가 함께 증가하고 있음을 알 수 있다. 이때 오차범위 $\pm 5\%$ 이내의 상관관계식을 구하면 다음과 같다.

$$Sh = 0.15Ra^{1/3} \quad (22)$$

본 연구결과와 정(鄭)(1988)의 결과를 비교하면(Fig. 17) 다소 차이가 있으며, 이는 전기영동의 효과로 인하여 전달량이 감소하는 것으로 고려된다.

본 연구에서는 측정과 환산이 용이한 전기도금계를 사용하였지만 Rayleigh 수가 작은 경우에 대하여서는 실험을 할 수 없다는 것이 본 실험에서 사용한 기본계의 단점이다. 그러나 열전달 실험에서 도입하기 어려운 Rayleigh 수가 큰 경우에는 간단한 물질전달 실험을 통하여 결정할 수 있으므로 본 기본계를 사용한 실험은 매우 유용하다고 할 수 있다.

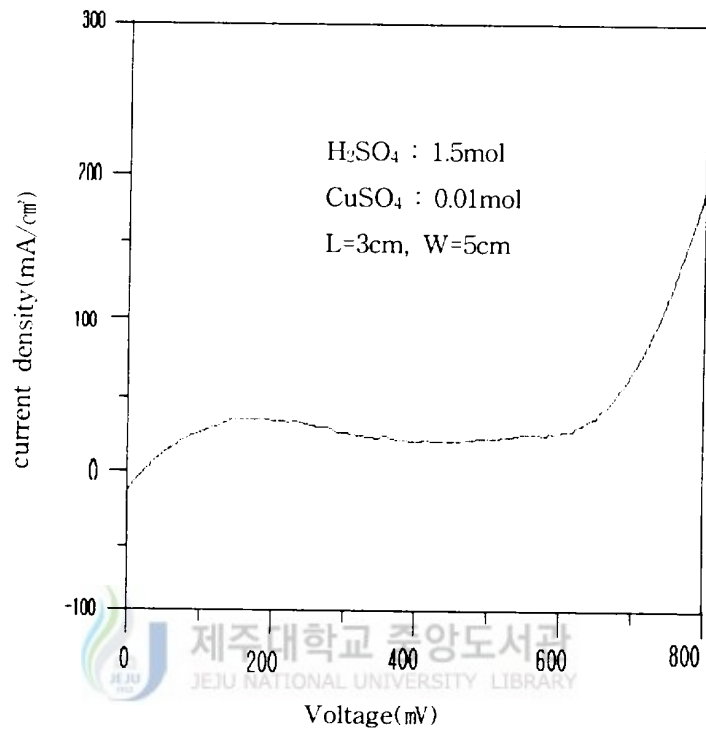


Fig. 3 Limiting current curve

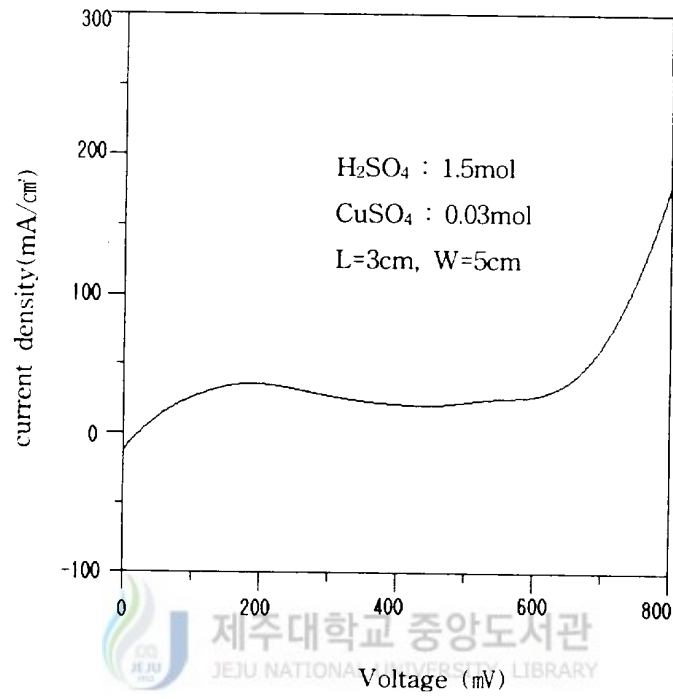


Fig. 4 Limiting current curve

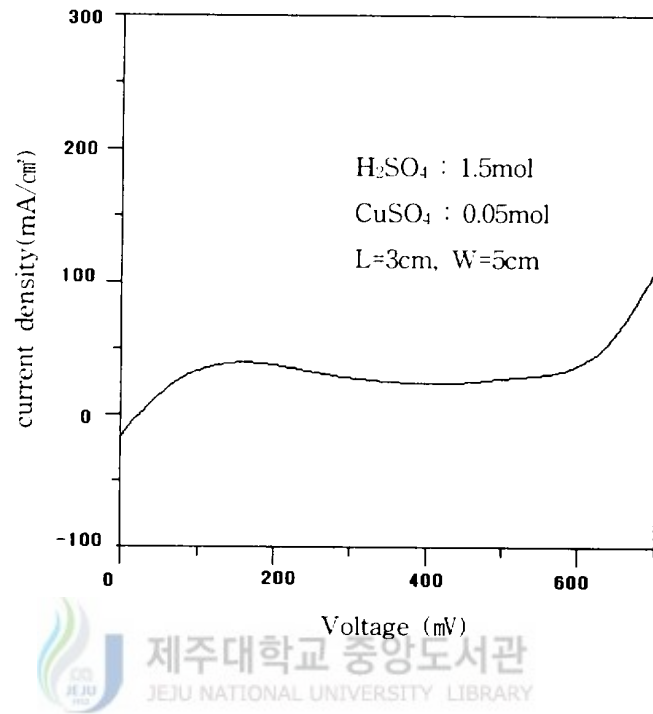


Fig. 5 Limiting current curve

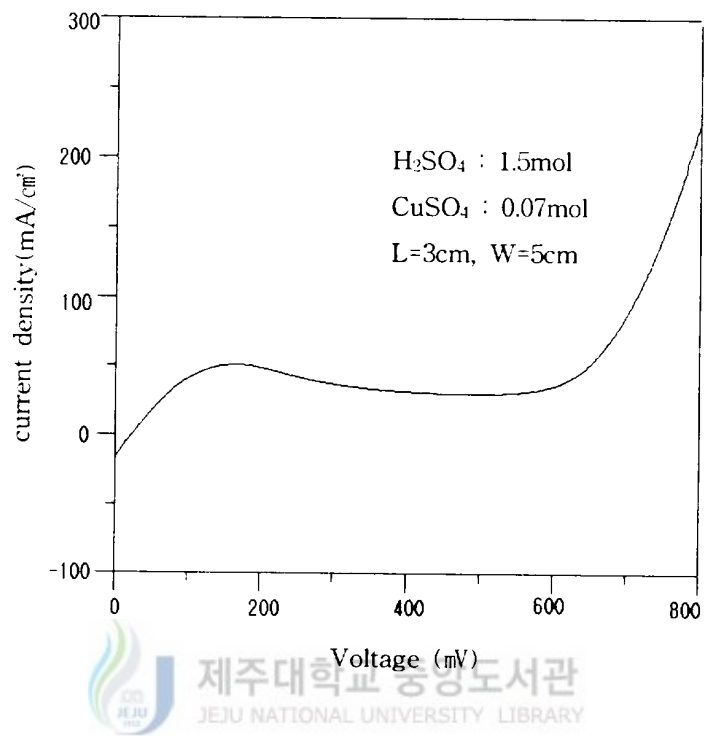


Fig. 6 Limiting current curve

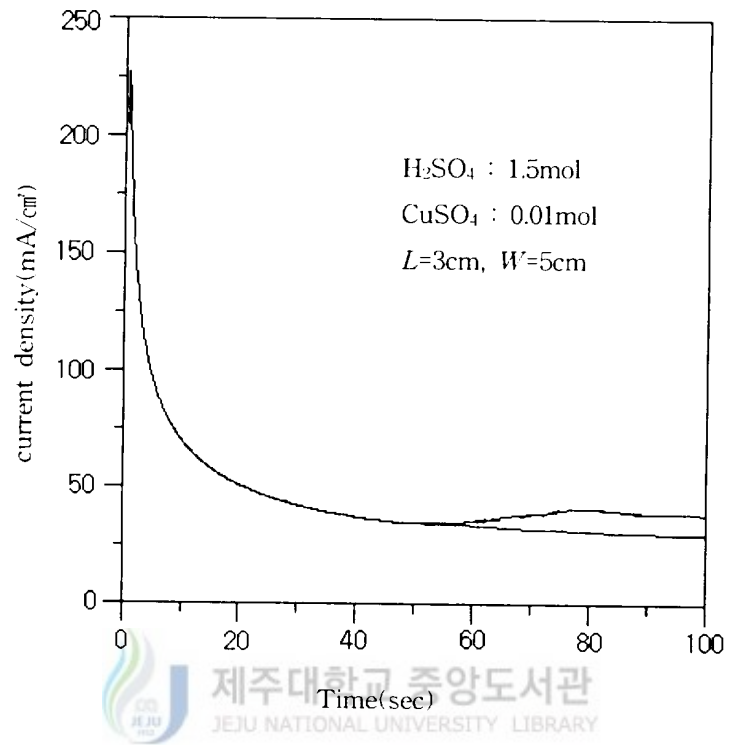


Fig. 7 Superposed time-current curve of both natural convection and diffusion

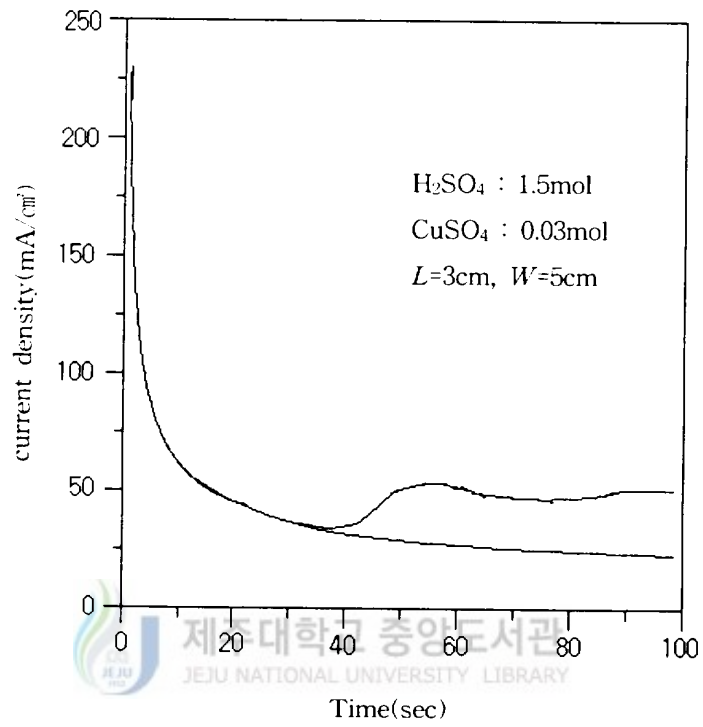


Fig. 8 Superposed time-current curve of both natural convection and diffusion

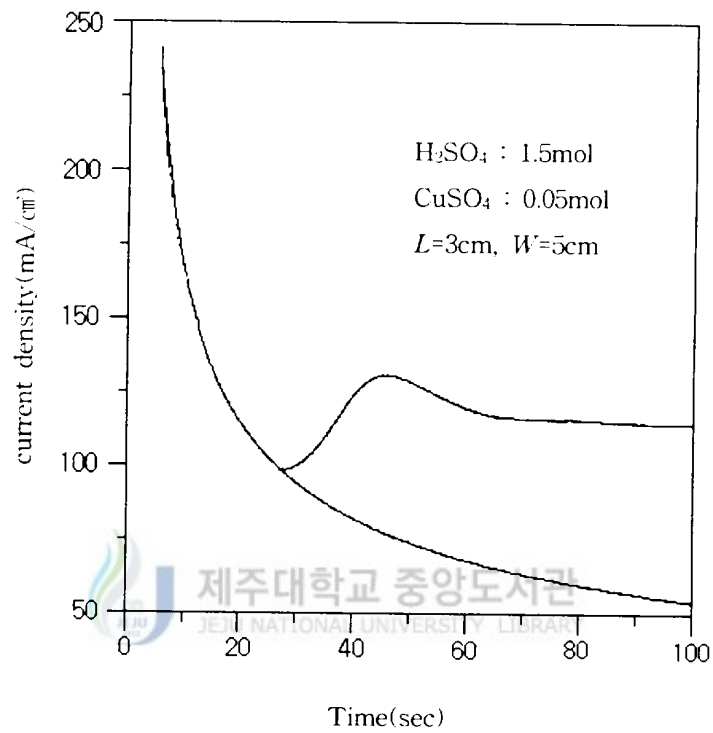


Fig. 9 Superposed time-current curve of both natural convection and diffusion

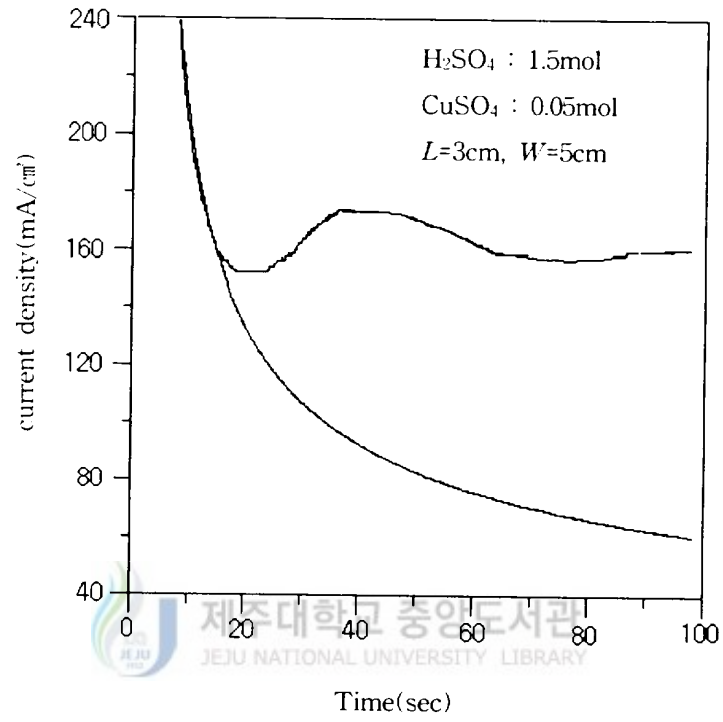


Fig. 10 Superposed time-current curve of both natural convection and diffusion

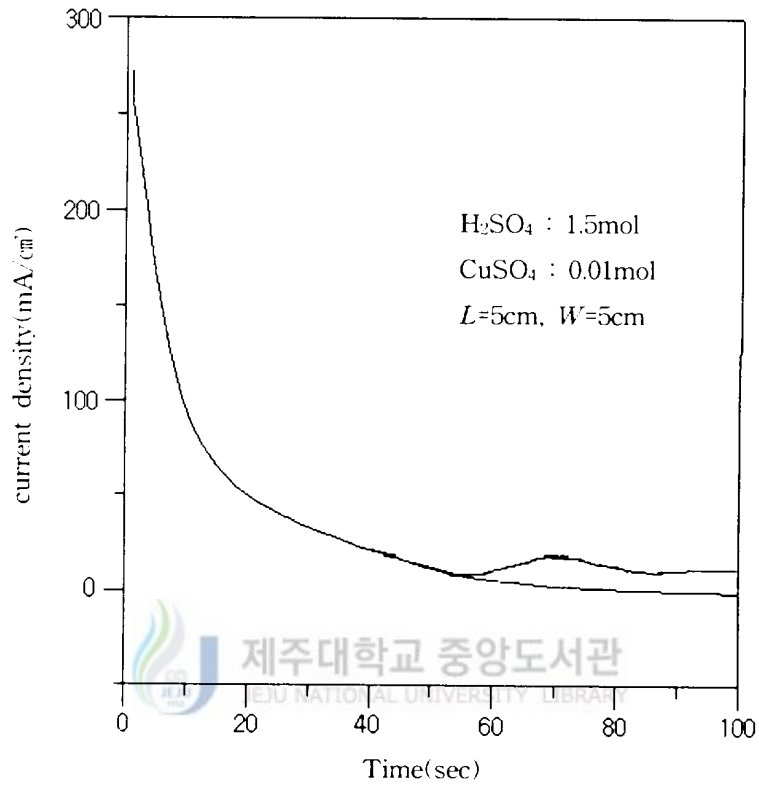


Fig. 11 Superposed time-current curve of both natural convection and diffusion

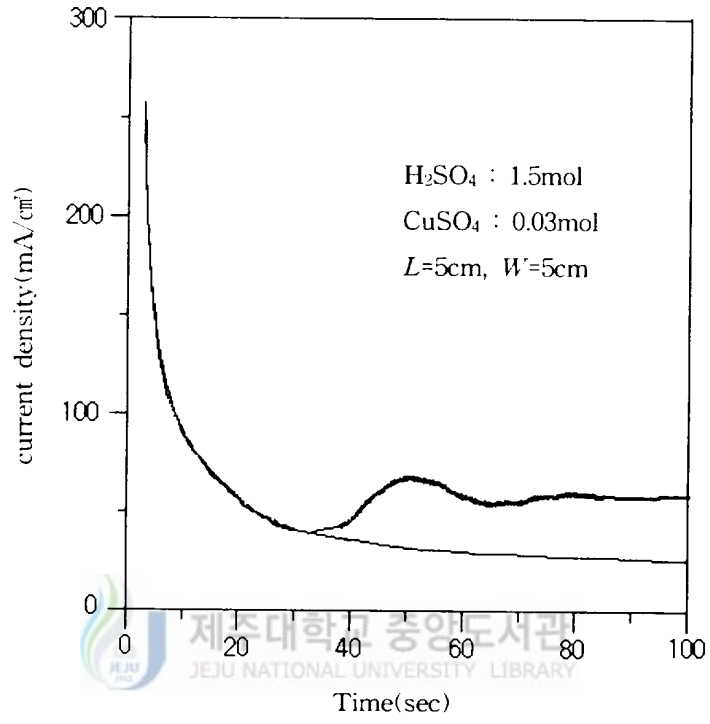


Fig. 12 Superposed time-current curve of both natural convection and diffusion

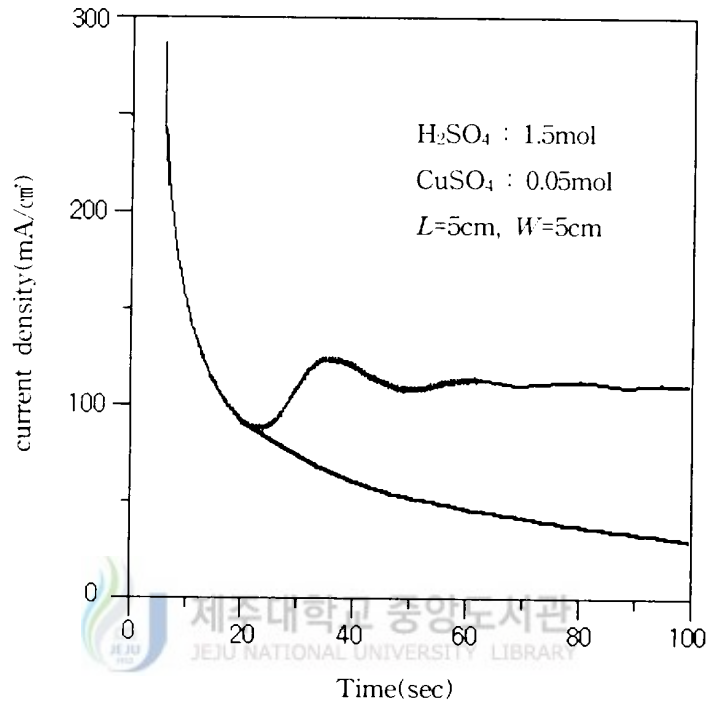


Fig. 13 Superposed time-current curve of both natural convection and diffusion

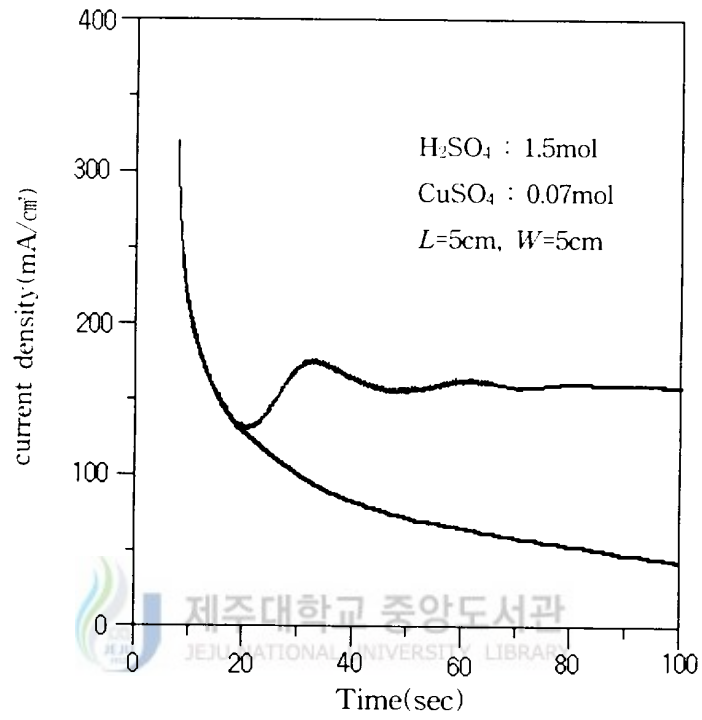


Fig. 14 Superposed time-current curve of both natural convection and diffusion

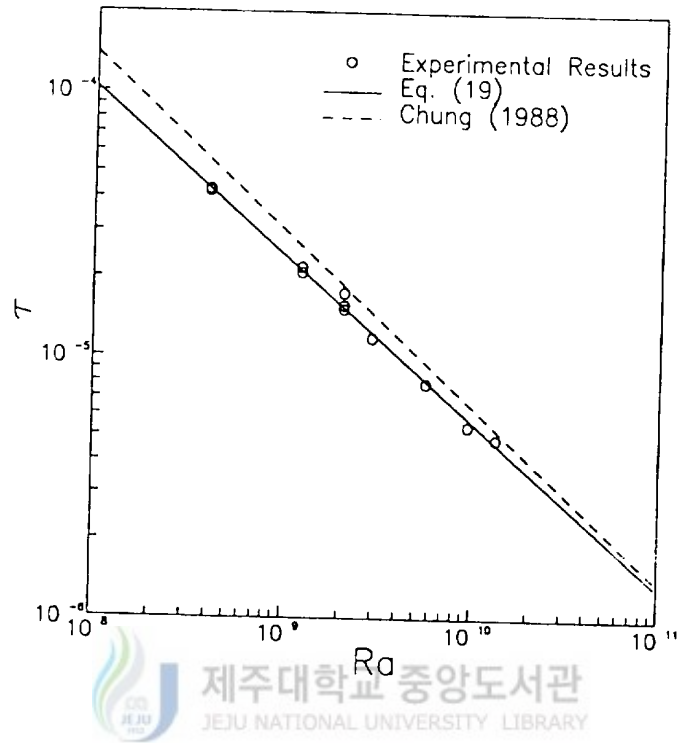


Fig. 15 Onset time of natural convection vs. Rayleigh number

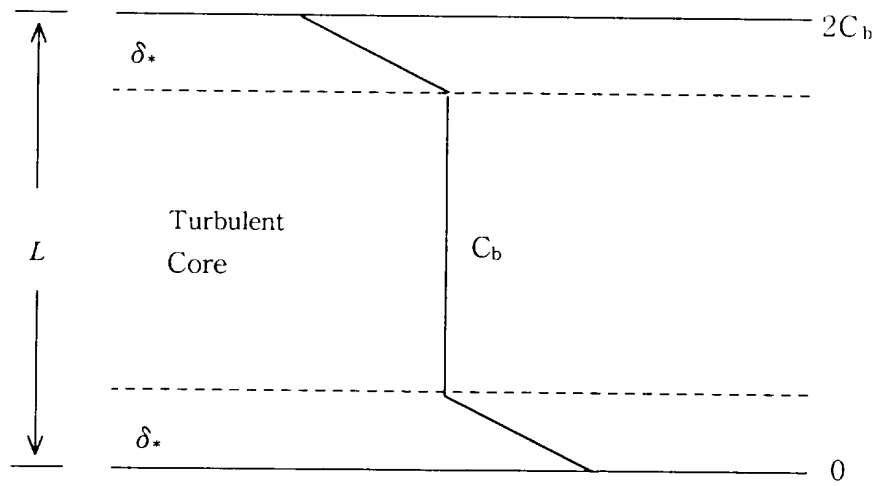


Fig. 16 Turbulent mass transfer model

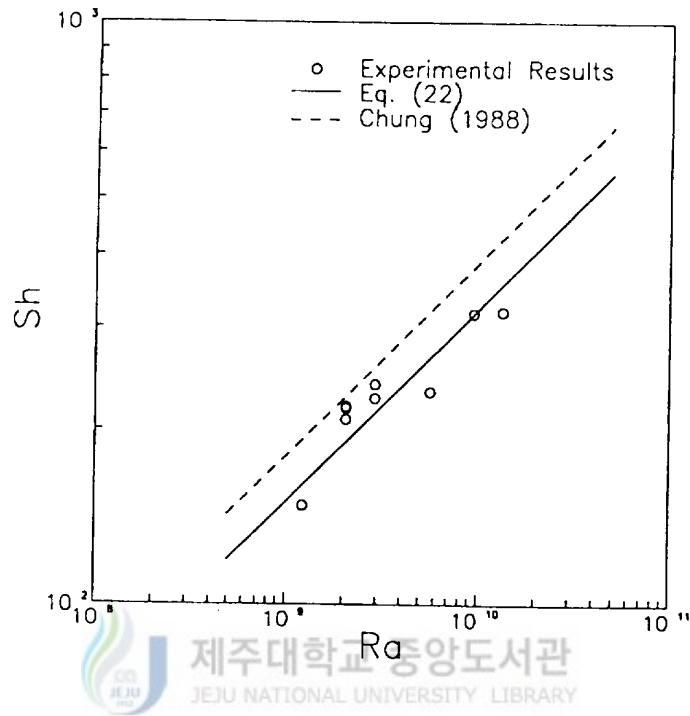


Fig. 17 Sherwood number vs. Rayleigh number

V. 결 론

본 연구에 사용된 전해물질은 H_2SO_4 와 $CuSO_4$ 로 전기영동 효과를 제어하기 위해서 H_2SO_4 은 1.5mol로 고정하였고 $CuSO_4$ 는 0.01~0.07mol로 변화시켰으며, 전극셀의 간격은 3cm와 5cm에 대해 각각 실험하였다.

본 연구의 결과 자연대류 발생 시점은 다음과 같이 표현된다.

$$\tau = 11.35Ra^{-0.630}$$

또한 물질전달식은 아래와 같다.

$$Sh = 0.15Ra^{1/3}$$

이러한 본 연구결과는 열 및 물질전달이 수반되는 각종 공정의 전달량 예측, 공정의 제어에 있어서 널리 활용될 수 있을 것이라 생각된다.

참고문헌

- Agar , J. N., 1949, *Disc. Faraday Soc.*, Vol. 95, p. 161.
- Bejan, A., 1980, *Convection Heat Transfer*, John Wiley & Sons, New York, p. 414.
- Benard, H., 1900, *Les. Gen. sci., Pures Appal.*, Vol 11, p. 1261.
- Busse, F.B. 1967, "On the Stability of Two-Dinmensional Convection in a Layer Heated from Below", *J. Math. Phys.*, vol. 46, pp. 140-150.
- Ching, H. D. and Goldstein, R. J., 1991, "Proc. 4th Int. symp. Transport Phenomena in Heat Mass Transfer, Sydney", pp. 1-25.
- Eisenberg, M., Tobias, C. W. and Wilke, C. R., 1953, "Correlation of Limiting Currents under Free Convection Condition", *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 100, p. 513.
- Elder, J. W., 1967, "Transient Convection in a Porous", *J. Fluid Mech.*, Vol. 27, p. 609.
- Fenech, E. J. and Tobias, C. W., 1960, "Mass Transfer by Free Convection at Horizontal Electrodes", *Electrochimica Acta*, Vol. 2, p. 311.
- Howard, L.N., 1964, "Convection of High Rayleigh Number", *Proc. 11th Int. Congress Appl. Mech. Munich*, pp. 109-1115.
- Ibl, N., 1959, *Electrochimica Acta*, Vol. 1, p. 117.
- 정진욱, 1988, "수평 유체층에서 자연대류에 의한 이온의 물질 전달", 서울대학교 석사 학위 논문.
- Levich, V. G., 1942, *Acta Physicochim., URSS*, Vol. 17, p. 252.

-
- Lord. Rayleigh, 1916, *Phil. Mag.*, Vol. 32, p. 529.
- Patrick, M. A. and Wragg, A. A., 1975, "Optical and Electrochemical studies of Transient Free Convection Mass Transfer at Horizontal Surface", *Int. J. Mass Transfer*, Vol. 18, p. 1397.
- Selman, J. R. and Newman, 1971, *J. Electrochem. soc.*, Vol. 118, pp. 1070.
- Wagner, C., 1949, *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 95, p. 161.
- Wooding, R. A., 1957, *J. Fluid Mech.*, Vol. 2, p. 273.
- Wragg, A. A. and Nasiruddin a. k., 1973, "Ionic Mass Transfer by Free Convection with Simultaneous Heat transfer", *Electrochim. Acta*, vol. 18, p. 6199.



感謝의 글

본 연구를 수행함에 있어서 해박한 지견으로 언제나 부족한 저에게 가르침을 주시고, 본 논문이 완성될 수 있도록 이끌어 주신 현명택 교수님께 존경과 깊은 감사를 드립니다. 또한 논문심사에 아낌없는 관심과 조언을 주신 김귀식 교수님과 허종철 교수님께도 고마움을 전합니다. 더불어 끊임없는 관심과 지도를 아끼지 않으신 김민찬 교수님과 정동원 교수님께도 깊은 감사를 드립니다.

긴 노정 속에 도움을 주신 홍남호 선생님과 이동원 선생님 대학원 선·후배님들에게도 감사의 마음을 전합니다. 그리고 추운 날씨에도 불구하고 시종일관 부족한 시간을 배려해 준 실험실 학생들에게도 이번 기회에 고마움을 전하며, 외로움을 어루만져준 친구 창남에게 깊은 우정을 느낍니다. 또한 빈틈없는 애정으로 언제나 힘이 되어주신 장인어른, 장모님, 사랑하는 아내와 소영, 가영 현민이에게 혈맥을 흐르는 사랑을 전합니다.

마지막으로 먼저 세상을 떠나신 아버님에게 이 작은 결실을 드립니다.