



저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



변경금지. 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#)

碩士學位論文

전기도금계를 활용한 Enclosure내
자연대류 열전달에 관한 연구



濟州大學校 大學院

에너지 工學科

文 德 員

2006年 12月

전기도금계를 활용한 Enclosure내 자연대류 열전달에 관한 연구

指導教授 鄭 鈺 津

文 德 員

이 論文을 工學 碩士學位 論文으로 提出함

2006年 12月

文德員의 工學 碩士學位 論文을 認准함

審査委員長 李 憲 周 (印)

委 員 金 信 (印)

委 員 鄭 鈺 津 (印)

濟州大學校 大學院

2006年 12月

A Study on the Natural Convection Heat Transfer in Enclosures Using Electroplating System

Deok-Won Moon

(Supervised by professor Bum-Jin Chung)

A thesis submitted in partial fulfillment of the requirement
for the degree of Master of Science

2006. 12.

This thesis has been examined and approved.

.....
Thesis director, Bum-Jin Chung, Prof. of Nuclear and Energy Engineering

.....
Date

Department of Nuclear & Energy Engineering

GRADUATE SCHOOL

CHEJU NATIONAL UNIVERSITY

목 차

LIST OF FIGURES	iii
LIST OF TABLES	iv
NOMENCLATURE	v
SUMMARY	vi
I. 서 론	1
II. 이론적 배경	4
1. Enclosure내에서의 자연대류 열전달	4
1) 지배방정식	5
2) 열전달 영역 및 특성	6
2.1) Enclosure내 층류(Laminar) 자연대류 열전달 특성	8
2.2) Enclosure내 난류(Turbulent) 자연대류 열전달 특성	11
2. 열전달과 물질전달의 유사성	12
1) 유사성	12
2) 열전달과 물질전달의 유사성	13
3. 전기도금계	15
1) 물질전달 구조	15
2) 한계전류 기법	19
3) 주요 무차원수 및 물성치	22

III. 실험장치 및 방법	25
1. 예비실험	25
1) 유동이 안정화되기 위한 시간 결정	25
2) 단계적인 전위차 인가 방법의 타당성 검증	27
2. 실험장치 구성	30
3. 실험방법	33
1) 실험조건	33
2) 실험절차	34
IV. 실험결과 및 고찰	35
1. 전극간 거리의 변화에 따른 물질전달(중횡비의 영향)	35
1) 실험결과	36
2) 고찰	38
2. 전극관 높이의 변화에 따른 물질전달(Rayleigh수의 영향)	40
1) 동일한 CuSO_4 농도의 경우	42
2) 동일한 중횡비(혹은 전극관의 높이)의 경우	45
3) 관련 열전달 상관식과 비교	46
4) 층류 및 난류 자연대류	48
V. 결 론	50
참 고 문 헌	52

감사의 글

LIST OF FIGURES

Fig. 1. Two-dimensional rectangular enclosure with isothermal side wall	5
Fig. 2. Four heat transfer regimes for natural convection in an enclosure heated from the side	7
Fig. 3. Isotherms and streamlines; in transition regime ($A > 1$)	9
Fig. 4. Isotherms and streamlines ($A < 1$)	10
Fig. 5. Isotherms and streamlines for turbulent free enclosure flow ..	11
Fig. 6. Schematic diagram of mass transfer in electric field	15
Fig. 7. Typical limiting current density curve	21
Fig. 8. Preliminary test facility	26
Fig. 9. Time-current curve for the length between electrodes	27
Fig. 10. Limiting current curve (Length between electrodes = 10 cm)	28
Fig. 11. Limiting current curve (Length between electrodes = 15 cm)	28
Fig. 12. Limiting current curve (Length between electrodes = 30 cm)	29
Fig. 13. The experimental equipments and system circuit	30
Fig. 14. Electrode height: fixed, Length between electrodes: variable.	31
Fig. 15. Length between electrodes: fixed, Electrode height: variable	32
Fig. 16. Copper electrode (ex. $H=6$ cm)	32
Fig. 17. The photograph of experimental set-up	33
Fig. 18. Aspect ratio vs. Sh number ($H=3$ cm, $Ra=4.666 \times 10^8$)	36
Fig. 19. Aspect ratio vs. Sh number ($H=6$ cm, $Ra=7.416 \times 10^9$)	37

Fig. 20. Aspect ratio vs. Sh number (H=10 cm, $Ra=8.494 \times 10^{10}$)	37
Fig. 21. Aspect ratio vs. Sh number (H=20 cm, $Ra=6.795 \times 10^{11}$)	38
Fig. 22. Aspect ratio vs. Sh number (for H=fixed)	38
Fig. 23. Aspect ratio vs. Sh number (Compared with correlation)	40
Fig. 24. Ra number vs. Sh number ($CuSO_4 = 0.01$ M)	42
Fig. 25. Ra number vs. Sh number ($CuSO_4 = 0.05$ M)	43
Fig. 26. Ra number vs. Sh number ($CuSO_4 = 0.1$ M)	43
Fig. 27. Ra number vs. Sh number ($CuSO_4 = 0.3$ M)	44
Fig. 28. Ra number vs. Sh number ($CuSO_4 = 0.5$ M)	44
Fig. 29. Ra number vs. Sh number (for same aspect ratio)	45
Fig. 30. Ra number vs. Sh number (compared with correlations)	47
Fig. 31. Laminar ~ Turbulent region	48

LIST OF TABLES

Table 1. Governing equations with incompressible fluid	14
Table 2. Dimensionless group transformation	14
Table 3. Test matrix for preliminary test	26
Table 4. Test matrix for mass transfer experiments (H=fixed)	35
Table 5. Test matrix for mass transfer experiments (L=fixed)	41

Nomenclature

A (or Ar)	Aspect ratio (= H/L)
C	concentration [$kmole/m^3$]
D	diffusivity [m^2/s]
F	Faraday constant, 96,587,000 [$Coulomb/kmole$]
g	gravitational acceleration [m/s^2]
H	electrode height [m]
h_m	mass transfer coefficient [m/s]
I	electric current [A]
k	reaction rate constant
L	length between electrodes [m]
N_t	total mass flux [kg/m^2s]
N_m	mass flux caused by electric migration [kg/m^2s]
N_d	mass flux caused by diffusion [kg/m^2s]
N_c	mass flux caused by convection [kg/m^2s]
n	number of electrons in charge transfer reaction
t_n	transference number
α	thermal diffusivity [m^2/s]
β	volumetric expansion coefficient [m^3/K]
γ	dispersion coefficient
μ	viscosity [kg/ms]
ν	kinematic viscosity [m^2/s]
ρ	density [kg/m^3]

SUMMARY

As a promising future energy source, the concern of hydrogen is increased due to the rising oil prices and environmental pollution. Hydrogen is a non-petroleum-based, non-toxic, renewable and clean burning energy source.

One of the promising production methods of hydrogen is to use the heat from an HTGR(High Temperature Gas-cooled Reactor), a next generation nuclear reactor for a safe and reliable operation as well as for efficient and economic generation of energy. The knowledge of detailed heat transfer phenomena in gaseous phase emerges as an important factor for HTGR, where buoyancy effect plays a significant role. Large and expensive test facilities are to be constructed to assess the detailed mixed convection phenomena.

However, using analogy concept, heat transfer system can be transformed to mass transfer system and vice versa. If a simple mass transfer system could be devised, and the experimental solution from that system could be obtained, then this could theoretically lead to a solution for a similar heat transfer system.

In this study, a copper electroplating system was selected as the mass transfer system. A copper electroplating system with limiting current technique has a good advantage to simulate heat transfer system as mass transfer coefficient, analogous with heat transfer coefficient, can be directly obtained from the information of the bulk concentration and electric current between electrodes.

This study simulated the natural convective heat transfer phenomena in enclosure using copper electroplating system. According to the various change in Rayleigh number and aspect ratio, mass transfer experiments were conducted by limiting current technique. In the result of tests, the length between electrodes has no effect on the mass transfer rate in boundary layer regime. However, the mass transfer rate was affected by the height of electrodes and Rayleigh number.

In addition to, these results were in good agreement with the well-known heat transfer empirical correlations. This means that the analogy experimental methodology introduced in this study is very valid and encouraged.

Consequently, analogy experimental methodology is expected to be a useful tool for heat transfer studies for HTGR as well as the systems with high buoyancy condition, as the electroplating method not only provides useful information regarding heat transfer but also has a cost-effective advantage over any other comparable experimental method.



I. 서론

최근 고유가와 환경 문제가 핵심 쟁점이 되고 있는 가운데 미래 청정에너지원인 수소와 이를 바탕으로 한 수소경제(Hydrogen economy)에 대한 관심이 크게 높아지고 있다. 수소가 미래의 궁극적인 에너지로 각광을 받고 있는 이유는 지구상에 존재하는 풍부한 물을 원료로 생산할 수 있어 자원의 제약이 없고 또한, 이산화탄소 등 공해물질을 배출하지 않으며 연소 후 물로 변환되는 재생 가능한 친환경 에너지일 뿐만 아니라, 무엇보다도 지정학적으로 편재되어 있는 화석에너지와 달리 기술만 있으면 누구나 생산해 낼 수 있는 기술주도형 에너지이기 때문이다.

수소는 궁극적으로 인류가 당면하고 있는 에너지와 환경 문제를 동시에 해결할 수 있는 꿈의 에너지원임에 틀림없다. 그러나 수소는 채굴 가능한 자원이 아니고 화합물로서 존재하므로 수소를 얻기 위해서는 화석연료나 물을 분해하는 과정을 거쳐야 한다. 따라서 수소를 경제적으로 그리고 대량으로 생산할 수 있는 방법에 대한 연구가 활발히 이루어지고 있다[K. B. Park, 2006].

현재 실용화되어 있는 수소 제조 방법으로는 메탄 등의 탄화수소 원료를 수증기와 반응시켜 수소를 발생시키는 수증기 개질법과 물의 전기분해법이 주류를 이루고 있다. 그러나 탄화수소를 원료로 쓰는 모든 방법은 수소 생산 과정에서 이산화탄소를 발생시킨다. 화석연료에 의존하지 않고 수소를 제조하는 보편적인 방법은 물의 전기분해법이다. 하지만 물을 분해할 전기를 기존의 화석연료를 사용해서 만든다면 역시 이산화탄소를 배출할 뿐만 아니라 에너지 사용의 효율성이 떨어진다. 따라서 최근 활발한 연구개발이 진행되고 있는 것이 원자력을 이용한 수소의 생산이다. 원자력 수소생산 시스템이란 원자로에서 발생하는 고온의 열을 이용하여 물을 분해하여 수소를 생산하는 것을 말한다. 물을 직접 수소와 산소로 분해하기 위해서는 열역학적으로 4,000 K 이상의 고온을 필요로 하기 때문에 현실적으로 불가능하다. 대신, 보다 낮은 온도에서 물로부터 수소를 생산할 수 있는 열화학 사이클에 대해 많은 연구개발이 수행되어 왔는데, 이들 방법은 800 °C

이상의 고온의 열을 필요로 하기 때문에 원자로 중에서 고온의 열을 가장 쉽게 생산할 수 있는 고온가스로(HTGR; High Temperature Gas-cooled Reactor)를 이용한 수소생산 연구가 활발히 이루어지고 있다[J. H. Jang et al., 2003].

한편, 우리나라의 원자력기술은 주로 전력생산에 초점을 맞춘 경수로 중심으로 연구 개발되어 왔다. 그러나 고온가스로의 냉각재는 경수가 아닌 헬륨과 같은 불활성기체이기 때문에 고온가스로 개발에 앞서 기체상 열전달거동에 대한 심화된 지식기반이 요구된다. 원자로에서 경수(혹은 중수)가 아닌 기체가 냉각재로 쓰일 경우, 액체에 비하여 열용량이 작아서 상대적으로 복사열전달 및 전도의 비율이 증가하고 온도에 따른 부피팽창이 크기 때문에 부력영향(Buoyancy effect)에 의하여 열수력 문제의 해석상 상당한 차이가 발생한다. 따라서 고온가스로의 열전달은 순수한 강제대류(Forced convection)가 아니라 자연대류(Natural convection)가 동시에 나타나는 혼합대류(Mixed convection)의 양상을 띠게 된다. 이와 같이 기체상의 혼합대류 열전달 모사를 위해서는 부력자체가 유체의 구동력으로 작용하는 자연대류의 영향이 크기 때문에 강제대류에서와 같은 축소 규모의 실험장치로는 충분히 큰 부력효과를 얻을 수 없다. 가스ro(GCR)의 선진국인 영국의 경우, 약 10 m 높이의 실험장치를 건조하여 혼합대류연구를 수행한 바 있다 [J. K. Li, 1994]. 하지만 실규모 장치로써 실험을 수행할 경우, 막대한 재원이 소요될 뿐만 아니라 전도(Conduction)에 의한 구조물 표면으로의 열의 누설(Heat loss)이 불가피하고 복사(Radiation)로 인한 열전달의 영향으로 순수한 대류 열전달(Convective heat transfer)만을 평가하는데 많은 어려움이 따른다. 그러나 유사성(Analogy)의 개념을 이용하면 이러한 열전달 문제에서의 제약을 보다 간단하고 취급이 용이한 물질전달(Mass transfer) 실험으로 전환하여 해결할 수 있다.

물질전달과 열전달 현상은 서로 수학적·물리적으로 유사하기 때문에 물질전달 현상을 열전달 실험으로 혹은 열전달 현상을 물질전달 실험으로 대체할 수 있다 [A. Bejan, 1984]. 물질전달계의 하나인 전기도금계(Electroplating System)는 도금이 진행될 때 전극표면과 모액(Bulk solution) 사이의 큰 농도차로 인해 자연대류를 유발시키는 추진력이 크기 때문에 작은 규모의 실험장치로도 충분히 고부력(High-buoyancy)의 실험을 수행할 수 있다. 이와 같은 유사성의 개념을

이용하여 Ko 등[S. H. Ko et al., 2006]은 수평평판에서의 강제대류(Poiseuille flow)와 수직벽면에서의 외부 유동 자연대류 열전달 현상에 관하여 전기도금계를 이용한 실험방법론을 검증한 바 있다.

본 연구에서는 양극에서 생성된 구리이온이 음극에서 도금되는 황산구리-황산($\text{CuSO}_4 - \text{H}_2\text{SO}_4$) 전기도금계를 활용한 물질전달 실험을 이용하여 상사성 실험 방법론을 Enclosure내에서의 자연대류 열전달 현상에 적용해 봄으로써 기하학적으로 더욱 복잡한 구조를 갖는 열전달 현상에 대하여 본 실험 방법론의 적용 가능성을 검토한다. 또한 자연대류 열전달의 주요 무차원수인 Rayleigh수 및 종횡비(Aspect ratio)의 변화를 통하여 Enclosure내의 유동을 층류(Laminar)영역에서 천이(Transition)과정을 포함하는 초기의 난류(Turbulent)영역에 해당하는 조건을 모사함으로써 더 높은 Rayleigh수 즉, 고부력(High-buoyancy) 조건의 열수력 문제에 대한 상사성 실험방법론의 적용과 열전달 상관식의 개발에 활용될 가능성을 제시한다.



II. 이론적 배경

1. Enclosure내에서의 자연대류 열전달

자연대류(Natural convection)는 온도 또는 농도차에 기인한 밀도의 변화에 따른 부력(Buoyancy)에 의하여 유동이 발생하는 잘 알려진 현상이다.

자연대류 문제는 크게 무한유체 내에 있는 발열체로부터의 열전달 현상인 외부유동 문제와 밀폐공간(Enclosure)에서의 유체유동 및 열전달 문제를 다루는 내부유동 문제로 대별할 수 있다. 이 중에서도 Enclosure에서의 자연대류 열전달 문제는 한 벽면과 주위의 무한유체와의 사이에 일어나는 경계층 유동 성격의 열전달과는 달리 유한한 크기의 유체계를 둘러싸고 있는 모든 고체 벽면과 복합적인 열적 교환을 하는 경우로서 자연계의 현상 및 각종 공학적인 문제의 열전달에 흔히 등장하는 중요한 현상이다. 특히 Enclosure내에서 유체가 가열 및 냉각될 때 발생하는 밀도 변화에 의한 자연대류 현상은 전자설비의 냉각, 태양열 집열기 및 원자로 설계 등의 여러 공업 분야에서 응용되는 중요한 물리적 현상이다. 따라서 Enclosure내에서의 자연대류 현상은 실험 및 해석적으로 다양하게 연구되어 왔다. 자연대류에 관한 연구의 대표적인 예로서 Batchelor[G. K. Batchelor, 1954]는 사각형 밀폐공간에서 자연대류 문제를 Rayleigh수 및 종횡비에 따라 장방형 및 경계층 영역으로 구분하고 이에 따르는 이론적 배경을 제시하였으며, Wilkes 등[J. O. Wilkes and S. W. Churchill, 1966]은 한 쪽 벽면이 등온으로 가열되고 다른 면이 등온 냉각되는 수직 장방형의 직사각형 밀폐공간에서의 자연대류에 관한 종횡비의 변화에 대해서 연구하였다. Churchill 등[S. W. Churchill et al., 1976]은 사각형 밀폐공간에서의 수직벽에서 열유속이 일정한 경우 자연대류 문제를 수치적으로 해석하였으며 Newell and Schmidt[M. E. Newell and F. W. Schmidt, 1970]와 Pepper and Harris[D. W. Pepper and S. D. Harris, 1977]는 당시까지의 사각형 밀폐공간에서 자연대류에 관한 수치해석의 결과들을 정리하여 평균 Nusselt수를 종횡비와 Rayleigh수의 함수로 나타낸 상관식을 제시하였다.

1) 지배방정식

두 개의 수직 벽면이 등은 가열 또는 냉각되는 Enclosure내에서 온도차로 발생하는 부력에 기인한 자연대류 열전달 메커니즘을 그림 1에 나타내었다.

유체의 순환(자연대류)은 가열벽을 따라 상승하는 수직제트와 냉각벽을 따라 하강하는 차가운 제트로 구성됨을 알 수 있다.

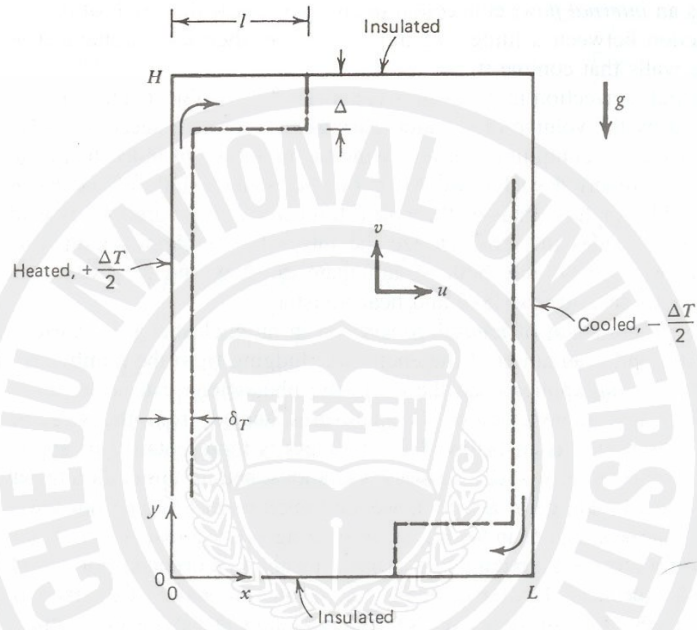


Fig. 1. Two-dimensional rectangular enclosure with isothermal side walls.

Enclosure의 공동(Cavity)내의 유체는 비압축성이고 점성소산(Viscous dissipation) 및 복사에 의한 열전달은 무시한다고 가정하여 Boussinesq 근사를 적용할 경우, 2차원 층류 유동에 대한 지배방정식들은 다음과 같이 나타낼 수 있다.

- 연속방정식

$$\frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y} = 0 \quad (1)$$

- x 방향 운동량 방정식

$$\frac{\partial u}{\partial t} + u \frac{\partial u}{\partial x} + v \frac{\partial u}{\partial y} = -\frac{1}{\rho} \frac{\partial P}{\partial x} + \nu \left(\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial y^2} \right) \quad (2)$$

- y 방향 운동량 방정식

$$\frac{\partial v}{\partial t} + u \frac{\partial v}{\partial x} + v \frac{\partial v}{\partial y} = -\frac{1}{\rho} \frac{\partial P}{\partial y} + \nu \left(\frac{\partial^2 v}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 v}{\partial y^2} \right) + g\beta(T - T_0) \quad (3)$$

- 에너지 방정식

$$\frac{\partial T}{\partial t} + u \frac{\partial T}{\partial x} + v \frac{\partial T}{\partial y} = \alpha \left(\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} \right) \quad (4)$$

2) 열전달 영역 및 특성

Enclosure내 자연대류 열전달에서의 Nusselt수는 다음과 같은 함수의 형태로 표현된다[S. Kakaç, 1987].

$$Nu_H = f(Ra_H, Pr, A)$$

여기서, $Nu_H = hH/k$ (h 는 평균 열전달계수), $Ra_H = g\beta(T_H - T_c)H^3/\alpha\nu$ 및 A 는 기하학적 종횡비(= H/L)를 의미한다. 따라서 주어진 Prandtl수에 대한 유동의 속성은 Rayleigh수와 기하학적 종횡비, A 에 의존한다.

다음의 그림 2는 옆면이 가열된 Enclosure내의 자연대류에 있어서 발생 가능한 열전달 영역(Regime)들을 나타낸다.

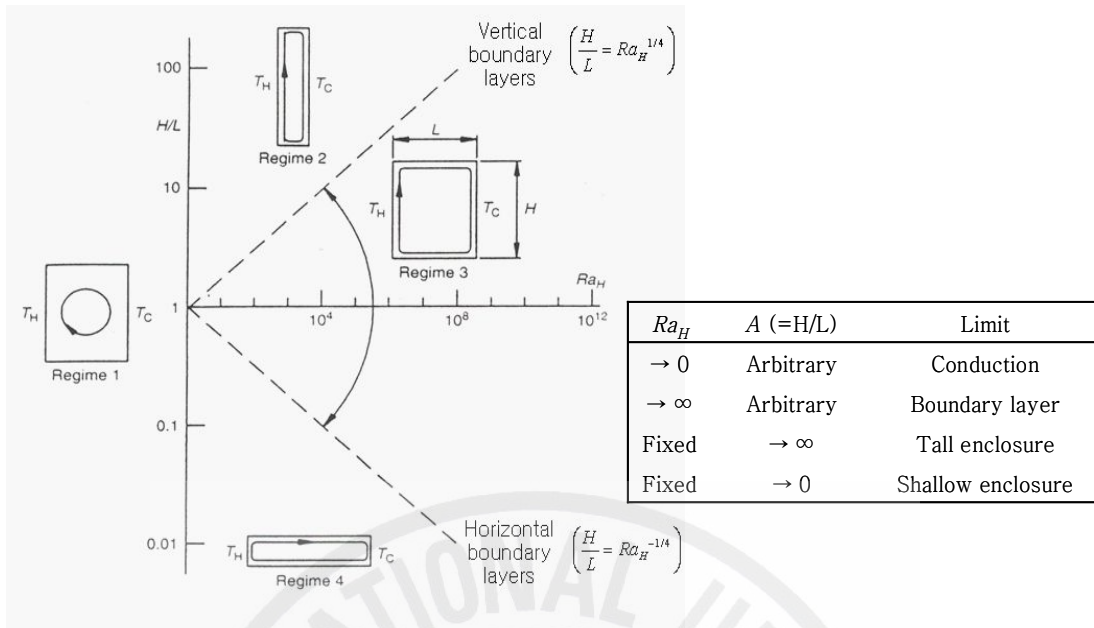


Fig. 2. Four heat transfer regimes for natural convection in an enclosure heated from the side.

Bejan[A. Bejan, 1984]의 해석에 따르면 그림 2에서 두 개의 대각선 즉, 수직 경계층 및 수평경계층의 극한(Limit)은 각각 $H/L = Ra_H^{1/4}$, $H/L = Ra_H^{-1/4}$ 으로 표현되고, 영역 3과 4에서는 대류(Convection)가 지배적인 반면에, 영역 1과 2에서는 전도(Conduction)가 열전달의 주된 메커니즘이 되며 따라서 $Nu = 1$ 이 된다.

영역 1은 *conduction limit* 라고 하며, Rayleigh수가 0에 근접해감에 따라 대류에 의한 거동이 매우 느려져 열전달은 수평 방향의 선형(linear)온도 변화에 따른 전도에 의해 지배된다. 또한 고정된 Rayleigh수에서 종횡비를 무한대로 ($A \rightarrow \infty$) 증가시키면 유동은 그림 2상의 상승대각선의 좌측 즉, $H/L > Ra_H^{1/4}$ 인 영역 2에 해당된다. 이 영역을 *tall enclosure limit* 라고 하며 enclosure의 공동이 너무 좁아서 뚜렷한 수직 열경계층(Thermal boundary layer)이 발달되지 않는다. 그 대신에, 경계층들은 서로 압축되어 영역 1의 현상과 같이 수평방향으로의 선형온도 변화를 야기하여 역시 전도에 의한 열전달이 주된 메커니즘이 된다. 이와 같이 열전달이 전도에 의해 지배를 받는 영역 1과 영역 2는 Enclosure내 자연대류 연구에 있어서 크게 중요하지 않다.

반면에, 영역 3 즉, $Ra_H^{-1/4} < H/L < Ra_H^{1/4}$ 의 조건을 만족하는 영역을 *high- Ra_H limit (boundary layer regime)*라고 하며 양 벽면에서의 수직열경계층이 뚜렷하며 상하(단열)벽에서 또한, 분명한 열경계층이 형성된다. 상대적으로 중심 지역(Core region)은 정체되며(Stagnant) 열적으로 성층화된(Thermally stratified) 분포를 이룬다. 이러한 영역에서 Ra_H 값을 변화시키지 않고 종횡비(H/L)를 아주 작게 하여($A \rightarrow 0$), $H/L < Ra_H^{-1/4}$ 의 조건이 만족되게 되면 Enclosure는 수직벽 끝이 가열되는 극단적으로 납작한 형태가 되며 그림 2에서 하강 대각선의 좌측에 해당하게 된다. 이러한 영역을 *shallow enclosure limit* 라고 한다. 이 영역에서는 수직열경계층에 의한 대류가 지배적인 열전달 메커니즘을 보이긴 하나, 공동을 가로지르는 긴 수평적 유동(제트)에 의해 열전달의 주된 방향은 Enclosure의 상하로 나타나게 된다.

2.1) Enclosure에서의 층류(Laminar) 자연대류 열전달 특성

Enclosure내 자연대류 열전달에 관한 연구에 있어서 2차원 층류 유동은 가장 많이 다루어져 왔다. 이는 Enclosure를 2차원으로 간주함으로써 해석을 간단하게 할 수 있고, 실험적인 연구를 함에 있어서 많은 편의성을 제공하기 때문이다. 그러므로 자연대류 문제를 다루는 대부분의 연구들은 2차원적인 해석을 많이 이용하고 있다.

기하학적 종횡비가 1보다 크고($A > 1$) 옆면이 서로 다른 온도로 유지되는 직사각형(Rectangular)의 Enclosure에서 높은 Rayleigh수에 해당하는 Boundary layer regime에서의 점근적 해석(Asymptotic analysis) 결과들이 Gill[A. E. Gill, 1966], Bejan[A. Bejan, 1979], Graebel[W. P. Graebel, 1981] 등에 의해 이루어졌으며 수치적인(Numerical) 해석에 의한 연구들 또한 많이 진행되어 왔다. 초기의 이러한 연구들에 대해서는 Catton[I. Catton, 1978]등에 의하여 잘 정리되어 있으며 그 이후의 연구들에 관해서는 Korpela et al.[S. A. Korpela, et al., 1982]과 Schinkel et al.[W. M. M. Schinkel, et al., 1983]에 의해 검토되었다.

Eckert and Carlson[E. R. G. Eckert and W. O. Carlson, 1961]에 의하면 Enclosure내 주어진 Rayleigh수에 대한 유체의 거동은 종횡비가 1보다 다소 큰

값에서 매우 큰 값으로 증가됨에 따라 boundary layer type에서 시작하여 transition regime을 거쳐 마침내 전도에 의해 지배되는 영역 즉, tall enclosure limit 영역으로 변화해 간다. boundary layer regime에서의 유동은 단일셀(unicell) 구조를 가지며 core region은 성층화된 분포를 나타낸다. 유사한 Rayleigh수에 대해서 종횡비를 증가시킬 경우, core region의 성층화된 온도 분포는 비교적 유지되지만 유체의 흐름이 발생되기 시작하여 다중셀 유동(multicellular flow)이 형성되는 transition regime으로 바뀌게 된다. 이러한 transition regime에서 종횡비를 더욱 더 증가시키면 다시 유동은 단일셀 구조로 변하게 되며 매우 큰 종횡비를 가질 경우에는 결국, 전도에 의해 지배되는 tall enclosure limit 영역으로 변화하게 된다. Schinkel et al.[W. M. M. Schinkel, et al., 1983]은 수치적인 해석에 의하여 이러한 transition regime에서의 등온선(isotherms) 및 유선(streamlines)에 대한 양상을 다음의 그림 3과 같이 표현하였다.

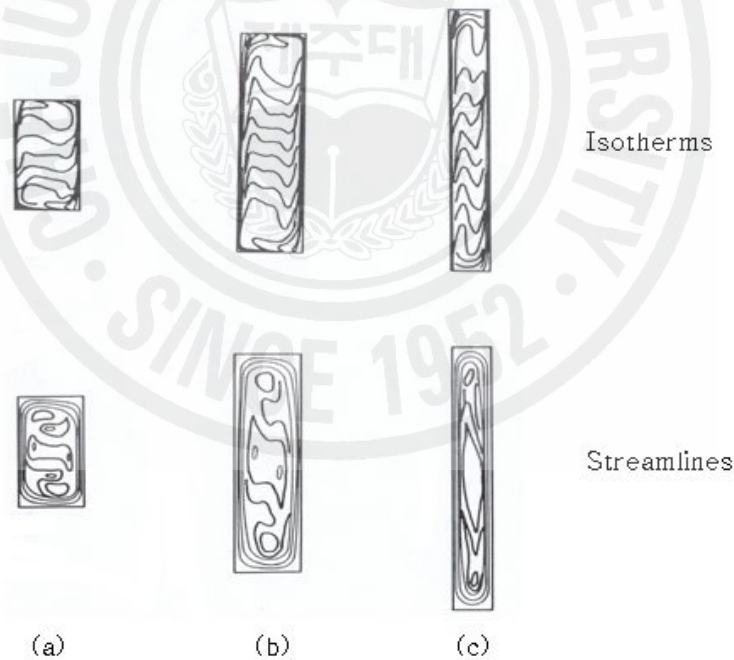


Fig. 3. Isotherms and streamlines in transition regime : (a) $Ra_H=1.32 \times 10^6$, $A=2$, (b) $Ra_H=1.56 \times 10^6$, $A=4$, (c) $Ra_H=1.6 \times 10^6$, $A=8$ [W. M. M. Schinkel, et al., 1983].

그림 3으로부터 transition regime의 초기에는 core region에서 흐름이 야기되어 유동은 다중셀 구조로 존재하다가 종횡비가 증가함에 따라 등온선은 수직 방향으로 뻗어가며 결국에는 다시 단일셀 구조로 전환됨을 알 수 있다. Bergholz[R. F. Bergholz, 1978]가 지적한 바에 의하면, Enclosure내에서 생성되는 셀들의 구조는 전체 열전달에 많은 영향을 미치지 않는다고 한다. 왜냐하면, 대부분의 열전달은 이러한 셀들로부터 거리상 다소 떨어진 수직벽 근처에서 주로 일어나기 때문이다.

한편, 기하학적 종횡비가 1보다 작은 경우($A < 1$)에 대한 2차원 층류 자연대류 열전달에 관하여 수치 해석에 의한 많은 연구들이 진행되었다[D. E. Cormack et al., 1974, G. S. Shiralkar et al., 1981, J. Tichy et al., 1982]. 대표적인 예로서, Tichy and Gadgil[Tichy et al., 1982]에 의해 연구된 결과를 그림 4에 나타내었다.

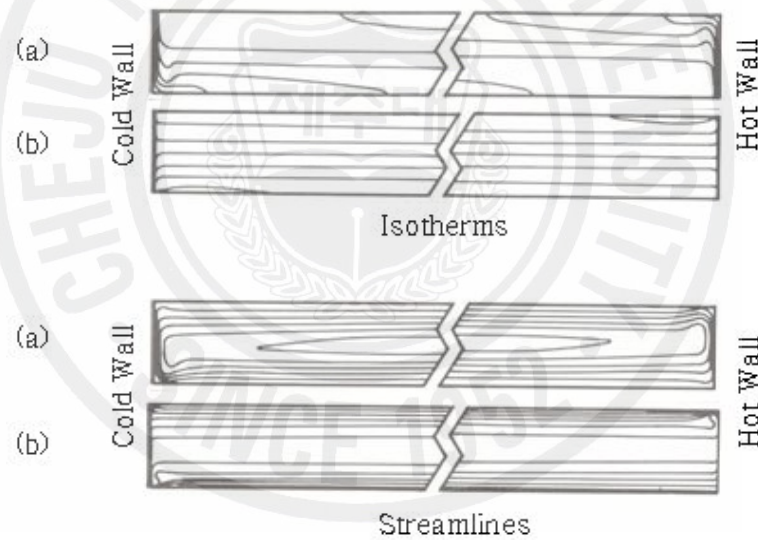


Fig. 4. Isotherms and streamlines, $Pr=1$, $A=0.1$: (a) $Ra=10^6$, (b) $Ra=10^8$ [Tichy et al., 1982].

이러한 연구 결과는 고정된 종횡비($A = 0.1$)에서 Rayleigh수가 증가함에 따른 유동의 양상을 나타내는 것으로서 boundary layer regime에 해당된다고 볼 수 있다. 따라서 고정된 Rayleigh수에 대해서 종횡비가 0에 근접해 가는 shallow enclosure limit 영역과는 구별된다.

높은 Rayleigh수라는 점을 고려하여 볼 때, Enclosure내의 모든 벽에서 얇은 경계층이 형성되며 이들 경계층에서의 빠른 유체의 흐름들이 core region에서의 유동을 야기하게 된다. 따라서 Rayleigh수가 증가되면서 core region에서의 유선들은 수평방향으로 평행하게(Parallel) 나타남을 알 수 있다. 결국, core region은 본질적으로 성층화된 온도 분포를 유지하게 되며, 거의 모든 온도 변화는 양 끝의 수직벽에서 발생하게 된다.

2.2) Enclosure에서의 난류(Turbulent) 자연대류 열전달 특성

Rayleigh수가 충분히 높아지게 되면, Enclosure내의 유체의 흐름은 천이(Transition) 영역을 거쳐 난류(Turbulent) 유동으로 전환된다. 이러한 과정은 Elder[J. W. Elder, 1965]의 실험적 연구에 의해 잘 정리되었다. Markatos 등[N. C. Markatos et al., 1984]은 종횡비가 1인 2차원 rectangular enclosure를 모델로 하여 $10^8 \leq Ra \leq 10^{16}$ 에 해당되는 조건에 관한 수치적인 결과를 제시하였다. 이러한 수치해석 결과는 다음의 그림 5와 같다.

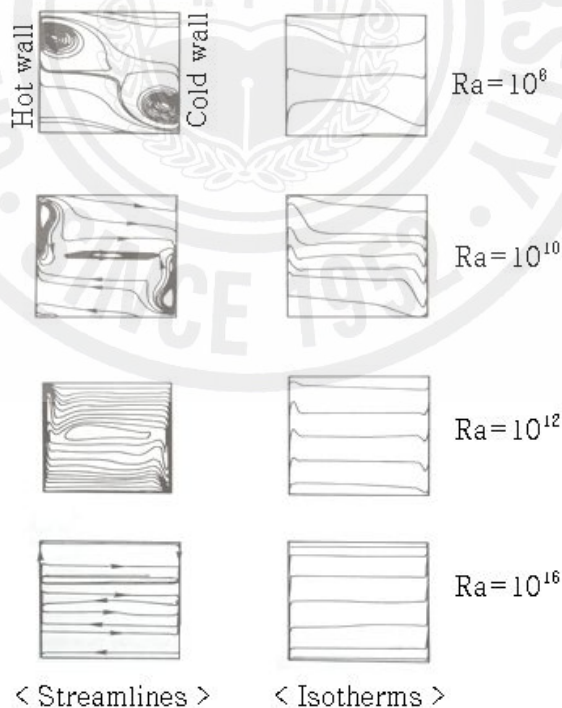


Fig. 5. Streamlines and isotherms for turbulent free enclosure flows
[N. C. Markatos et al., 1984].

$Ra = 10^8$ 일 때의 유선들을 보면, core region에서 생성되었던 2차적인 (Secondary) 와류(Vortex)들이 양 수직 벽쪽으로 끌려가는 것을 알 수 있다.

$Ra = 10^{10}$ 일 경우에는 중심 부근의 와류가 다시 생성되고 양 수직 벽쪽으로 이끌렸던 2차적인 와류들은 경계층과 상호 작용하는 양상을 보인다. 이러한 양상은 비록 수직 벽에서의 와류들이 완전히 소멸되어 없어지긴 하나 $Ra = 10^{12}$ 일 경우에도 계속 나타나게 된다. 결국, Rayleigh수가 상당히 증가하여 $Ra = 10^{16}$ 의 값에 이르게 되면 Enclosure내 유체의 흐름은 본질적으로 층을 이루는 패턴을 보인다. $Ra = 10^{10}$ 과 $Ra = 10^{12}$ 일 때의 온도 분포는 core region에서 층을 이루는 구조를 보이지만 양 수직 벽 가까이에서는 2차적인 와류 유동 패턴의 영향이 존재하는 것을 알 수 있다. $Ra = 10^{16}$ 으로 증가될 경우에는 수평 방향의 온도 기울기가 수직 벽으로부터 완전히 사라지는 양상을 나타낸다. 따라서 Enclosure 내의 거의 모든 유동은 유체를 둘러싸고 있는 벽면 근처들에서 발달되는 매우 얇은 경계층을 따라 형성된다.

2. 열전달과 물질전달의 유사성

1) 유사성

자연계에 존재하는 물리적 현상이나 역학에서 나타난 문제들은 이를 지배하는 방정식을 해석적·수치적으로 규명함으로써 수학적으로 해결될 수 있다. 그러나 Navier-Stokes 방정식과 같이 해석적인 해를 구할 수 없는 경우에는 실험을 통하여 그 현상에 관한 문제를 해결할 수 있다. 특히 “상사성(Analogy)”을 이용한 실험기법은 물질의 거동에 관한 정보도 제공하기 때문에 여러 가지 물리적 현상 파악에 유용하게 쓰일 수 있다[G. Murphy, 1950].

상사성이란, 서로 다른 두 시스템에서 시스템 기능이나 거동이 서로 유사 (Similar)하게 나타나는 시스템간의 특성을 의미한다. 상이한 시스템간의 상사성이 성립하는 이유는 각각의 시스템을 구성하는 요소들 간에 일정한 상관관계가 나타나기 때문이다. 즉, 시스템을 모델링하는 지배방정식이 똑같은 형태를 취하고

동일한 형태의 무차원수에 의해서 지배되기 때문에 유도되는 결과나 현상이 유사하게 나타난다[A. Bejan, 1984].

따라서 이러한 상사성의 개념을 이용하여 두 시스템의 경계조건과 초기조건을 동일하게 취해 주면, 하나의 간단한 시스템을 파악함으로써 이와 상사한 다른 복잡한 시스템의 물리적 현상을 논리적으로 규명할 수 있다[E. Wilfred, 1973].

2) 열전달과 물질전달의 상사성

열전달계와 물질전달계의 지배방정식을 살펴보면, 연속방정식(Continuity equation)과 운동량방정식(Momentum equation)은 일치하고 열전달계의 에너지 방정식(Energy equation)은 물질전달계의 농도방정식(Concentration equation)과 수학적으로 동일한 형태를 취한다(표 1). 따라서 이 두 시스템간의 경계조건과 초기조건을 동일하게 취해 주면 열전달과 물질전달의 현상이나 거동은 서로 유사한 형태를 보인다. 이것은 물질전달 실험을 통하여 열전달 실험에서 나타나는 결과를 얻을 수 있으며 반대로 열전달 실험으로 물질전달 실험을 대체할 수 있다는 것을 의미한다. 즉, 시스템의 상호 전환이 가능하다.

따라서 열전달계에서의 에너지 방정식의 온도(T)를 물질전달계의 농도방정식의 농도(C)로 변환하고 열확산계수(α)를 물질확산계수(D)로 변환함으로써 복잡한 열전달 실험을 보다 간단한 물질전달 실험으로 대체할 수 있다.

이와 같이 열전달과 물질전달에서의 상사한 변수끼리 서로 변환을 하면 열전달에서의 관련 무차원 수들을 물질전달과 관련되는 무차원 수들로 각각 대응시켜 나타낼 수 있다. 즉, 표 2에 나타낸 바와 같이 열전달과 관련된 무차원 수, Prandtl수와 Nusselt수 및 Rayleigh수는 물질전달계의 Schmidt수와 Sherwood수 및 Rayleigh수로 각각 변환된다. 그리고 대응되는 무차원 수끼리는 구성(Structure)과 조직형태가 동일하기 때문에 서로 물리적인 의미가 유사하다.

그러므로 두 시스템간의 초기 및 경계조건을 동일하게 하고 표 2에 나타낸 무차원 수들을 각각 변환하면 잘 알고 있는 열전달 상관식을 물질전달 상관식으로 표현할 수 있다.

Table 1. Governing equations with incompressible fluid.

Heat Transfer	Mass Transfer
$\nabla \cdot \vec{v} = 0$ (Continuity equation)	
$\rho \frac{D\vec{v}}{Dt} = -\nabla P + \mu \nabla^2 \vec{v} + \vec{F}$ (Momentum equation)	
$\frac{DT}{Dt} = \alpha \nabla^2 T$ (Energy equation)	$\frac{DC}{Dt} = D \nabla^2 C$ (Concentration equation)

Table 2. Dimensionless group transformation.

Heat Transfer	Mass Transfer
Prandtl number $\frac{\nu}{\alpha}$	Schmidt number $\frac{\nu}{D}$
Nusselt number $\frac{hH}{k}$	Sherwood number $\frac{h_m H}{D}$
Rayleigh number $\frac{g\beta\Delta TH^3}{\alpha\nu}$	$\frac{gH^3}{D\nu} \frac{\Delta\rho}{\rho}$

3. 전기도금계

본 연구의 전기도금계 물질전달 실험에서는 화학적 안정성이 높고 물성치가 잘 알려져 있으며 비교적 높은 용해도를 갖는 구리도금계를 채택하였다. 전해질 용액(Electrolyte)은 황산구리-황산($\text{CuSO}_4 - \text{H}_2\text{SO}_4$) 수용액을 사용하였다. 전기장 내에서 전극반응에 의해 양극에서 생성된 구리이온(Cu^{2+})이 음극으로 이동하여 음극표면에 도금이 되는 구리 전극반응 물질 전달계를 기본계로 설정하였다.

구리 도금 반응계는 도금이 진행됨에 따라 표면 거칠기 효과(Surface roughness effect)로 전극면적을 정확히 결정할 수 없다는 단점이 있지만 구리이온이 전극 표면에 도금됨으로 인하여 가용성 물질(부산물)을 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.

1) 물질전달 구조

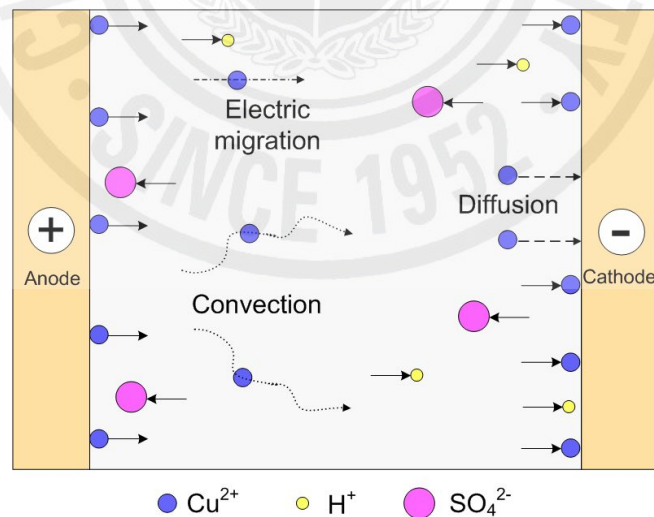


Fig. 6. Schematic diagram of mass transfer in electric field.

전해질 용액으로 포화된 전극반응계의 전극간에 일정한 전위차가 부여되면 양극에서 발생된 양이온은 음극으로, 음극에서 발생된 음이온은 양극으로 이동하는 물질전달이 발생된다.

본 연구에 사용된 황산구리-황산 수용액에서는 그림 6에서와 같이 양극에서는 다음과 같은 산화반응을 거쳐 구리이온이 용액 중으로 녹아 나온다.



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



이러한 물질전달은 전위차에 의한 전기영동(Electric migration), 농도차에 의한 확산(Diffusion) 그리고 유체의 유동에 의한 대류(Convection)로 구성되어 진다.

따라서 도금면에서의 전체 물질전달량은 다음의 식 (7)과 같이 나타낼 수 있다[C. R. Wike and C. W. Tobias, 1953].

$$N_t = N_m + N_d + N_c \quad (7)$$

여기서 N_t , N_m , N_d , N_c 는 각각 전체 물질전달 플럭스(Flux)와 전기영동, 확산 및 대류에 의한 물질전달 플럭스를 나타낸다. 전극과 아주 인접한 영역에서는 계면의 마찰력 때문에 대류가 발생되지 않으므로 확산이 지배적이나, 전극으로부터의 거리가 멀어질수록 확산에 비해 대류의 영향이 점점 커진다. 반면에 전위차에 의해 생겨나는 전기영동에 의한 물질전달은 확산 경계층 내부와 외부에서 모두 일어나며 전달되는 양은 전위차와 용액의 조성 등에 의하여 좌우되게 된다.

전체 물질전달량, N_t 는 Faraday 법칙에 의하여 다음과 같이 전류밀도(Current density)에 비례하는 관계식으로 나타낼 수 있다[J. S. Newman, 1973].

$$N_t = \frac{I}{nF} \quad (8)$$

여기서 I 는 전류밀도, n 은 전극반응에서 교환되는 전자수 즉, 이온의 원자가 (Valence charge)를 나타내며 F 는 패러데이 상수(Faraday constant)이다.

한편, 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 이온의 물질전달량 역시 Faraday 법칙에 의해 다음과 같이 표현될 수 있다.

$$N_m = \frac{t_n I}{nF} \quad (9)$$

여기서 t_n 은 전달수(Transference number)로서, 전기영동에 의해 전달되는 이온의 농도 중에 전극반응에 참여하는 이온의 농도 분율을 나타내며 보통 모액의 이온 농도 분율에 비례한다고 알려져 있다[Thomas, B. Drew, et al., 1978].

Newman[J. S. Newman, 1973]에 의하면 0.1 M의 황산구리 용액에서 t_n 의 값은 약 0.363으로서 전극반응에서 식 (7)과 같은 구조로 전달되는 전체 구리이온의 이동수를 10이라 보았을 때, 전기영동에 의해 이동되는 구리이온의 수는 약 4개 정도임을 의미한다.

결국, 물질전달 구조 중에서 전기영동을 억제해야만 열전달과의 상사 관계가 성립된다. 따라서 확산과 대류만의 영향을 고려하기 위해서는 전기영동에 의한 물질전달의 효과를 최소화 시켜야만 한다. 전기영동에 의한 물질전달의 효과를 최소화하는 방법으로는 황산, 염산 또는 수산화나트륨과 같은 고정 전해액 (Supporting electrolyte) 및 비활성 전해액(Inert electrolyte)을 과량 첨가함으로써 전극반응에 참여하는 이온의 농도 분율(t_n)을 줄이면 된다[C. R. Wike and C. W. Tobias, 1953]. 즉, 고정 전해액을 다량 첨가하여 전해질 용액의 전도도를

증가시킴으로써 구리이온이 받는 전기장의 세기를 상대적으로 감소시키는 것을 의미한다. 본 실험에서는 이전의 여러 연구에서, 황산구리 수용액에서 사용되어 온 황산을 고정전해액으로 사용하였다. 따라서 전기영동에 의한 물질전달의 효과가 고정전해액을 사용함으로써 무시할 수 있고, 열전달에서와 같이 확산과 대류만으로 전체 물질전달을 나타낼 수 있다. 즉,

$$N_t - N_m = N_d + N_c = \frac{(1-t_n)I}{nF} \quad (10)$$

또한, 통상적인 물질전달계수(Mass transfer coefficient), h_m 를 사용하면 아래와 같은 관계식을 얻을 수 있다.

$$N_t - N_m = h_m (C_b - C_s) \quad (11)$$

여기서 C_b 는 이온의 모액 농도이고, C_s 는 전극 표면에서의 이온의 농도를 각각 나타낸다.

위와 같은 두 식으로부터 물질전달계수 h_m 을 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$h_m = \frac{(1-t_n)I}{nF(C_b - C_s)} \quad (12)$$

위에서 구해진 물질전달계수 h_m 은 전기도금에 의한 물질전달과 열전달에서 동시에 일어나는 확산 및 대류에 의한 물질전달계수이므로 열전달계에서의 열전달계수(Heat transfer coefficient)와 같은 의미를 갖는다. 따라서 물질전달 실험을 열전달계로 전환할 수 있다.

2) 한계전류 기법

한계전류를 이용한 전기화학기법은 물질전달 측정을 이용해 열전달을 모델링하기 위해 잘 알려진 방법이다. 이는 Levich[V. G. Levich, 1962]에 의해 처음 도입되어 Wragg[A. A. Wragg, 1968], Fenech and Tobias[E. J. Fenech and C. W. Tobias, 1960], Newman[J. S. Newman, 1973]에 의해 잘 정리되어 현재에도 물질전달 실험에서 널리 이용된다[M. M. Zaki, et al., 1997].

황산구리-황산 수용액을 이용한 본 실험에서 두 전극사이에 전위차를 걸어주면 양극에서는 구리이온이 생성되는 산화반응, 음극에서는 구리로 석출되는 환원반응이 일어나 음극 표면에 구리 도금이 일어난다. 즉, 구리 이온 자체가 전극반응을 통하여 다시 구리 전극으로 작용한다. 이와 같은 반응을 간략하게 나타내면 다음의 2 가지의 반응경로로 표현할 수 있다.

(1) 모액에서 전극표면으로의 Cu^{2+} 이온의 물질 전달 (N_1)

(2) Cu^{2+} 이온의 전극표면 도금 반응 (N_2)

위의 (1)단계에서 일어나는 물질전달 속도는 아래와 같이 나타낼 수 있다.

$$N_1 = h_m(C_b - C_s) \quad (13)$$

또한, (2)단계의 표면반응을 1차 반응이라 가정하면 이때의 물질전달 속도는 아래의 반응 속도식으로 나타낼 수 있다.

$$N_2 = kC_s \quad (14)$$

여기서 k 는 반응속도상수(Reaction rate constant)이며 정상상태(Steady state)의 전극반응에서는 $N_1 = N_2$ 의 관계가 성립하므로 다음과 같은 관계가 성립된다.

$$h_m (C_b - C_s) = k C_s \quad (15)$$

따라서 전극 표면에서의 구리 이온 농도, C_s 는 다음과 같다.

$$C_s = \frac{h_m C_b}{h_m + k} \quad (16)$$

그런데 두 전극 사이에 주어지는 전위차를 점차 증가시키면 물질전달계수 h_m 은 전위차에 무관하나 반응속도상수 k 는 전위차가 증가함에 따라 급격히 증가한다 [W. J. Moore, 1972]. 따라서 $k \gg h_m$ 인 영역에서 표면 농도 C_s 는 거의 0이 된다. 이 때의 전류를 한계전류(Limiting current)라 하는데, 전위차가 증가함에도 불구하고 더 이상의 전류의 상승이 없는 평평한 형태의 영역을 의미한다. 즉, 전위차가 증가하게 되면 전극 근처에서 물질전달이 가속되게 되며 모액과 전극표면 사이의 농도차이는 더욱 커지게 된다. 모액의 농도는 일정하기 때문에 결과적으로 전극 표면의 구리이온의 농도가 0에 가깝게 되어 물질전달이 최대로 이루어지게 되어 더 이상의 전류 상승이 나타나지 않게 된다. 이 영역 이상으로 전위차를 증가시키면 음극에서 전기분해에 의해 수소가 발생되는 새로운 반응이 일어나며 전류가 다시 급격하게 증가한다.

이와 같이 한계전류영역에서는 전극 표면의 구리 이온 농도를 0으로 간주할 수 있기 때문에 식 (12)에서 표면농도를 구해야하는 어려움을 극복할 수 있다. 그러므로 한계전류 기법을 사용함으로써 물질전달계수, h_m 은 다음의 식과 같이 모액 농도 C_b 와 한계전류 밀도(Limiting current density) $I_{lim}(mA/cm^2)$ 만으로 결정될 수 있다.

$$h_m = \frac{(1-t_n)I_{lim}}{nF C_b} \quad (17)$$

이와 같은 한계전류 이론의 적용은 이전까지 명확하게 표현될 수 없었던 표면 농도값을 해결할 수 있고, 수식을 간결하게 표현할 수 있다는 장점 때문에 Levich[V. G. Levich, 1962]의 연구 이래 물질전달을 기반으로 하는 연구에 널리 이용되고 있다.

그림 7은 본 실험에서 얻어진 전형적인 전류밀도-전위차 곡선이다. 그림에서 볼 수 있듯이 전위차를 계속 증가시켜도 전류값이 거의 일정한 영역이 존재한다. 이 영역이 한계전류 영역이며 이때의 전류를 한계전류라 부르게 된다. 앞에서 설명한 것처럼 두 전극사이에 가해지는 전위차를 점차 증가시키면 초기에는 구리이온이 전극 표면에 도금되는 만큼 전류가 선형적으로 급격히 증가하지만 전극 표면의 농도가 0에 가까워지면서 전류증가율이 감소하기 때문에 더 이상 전류가 증가되지 않는 한계전류 영역에 도달함을 알 수 있다. 이 한계전류 영역 이상으로 계속 전위차를 증가시키면 전류가 다시 급격히 증가하는 영역이 나타나는데 이 영역에서는 용액 내에서의 전기분해가 일어나는 영역으로서 황산구리 수용액에서는 표면 근처에 있는 물이 전기분해 되어 수소와 산소를 발생시키기 때문에 전류가 급격히 증가하게 되는 것이다. 따라서 본 연구에서는 수소가 발생되지 않고, 표면농도가 0에 가까운 한계전류 영역에서 실험을 수행하였다.

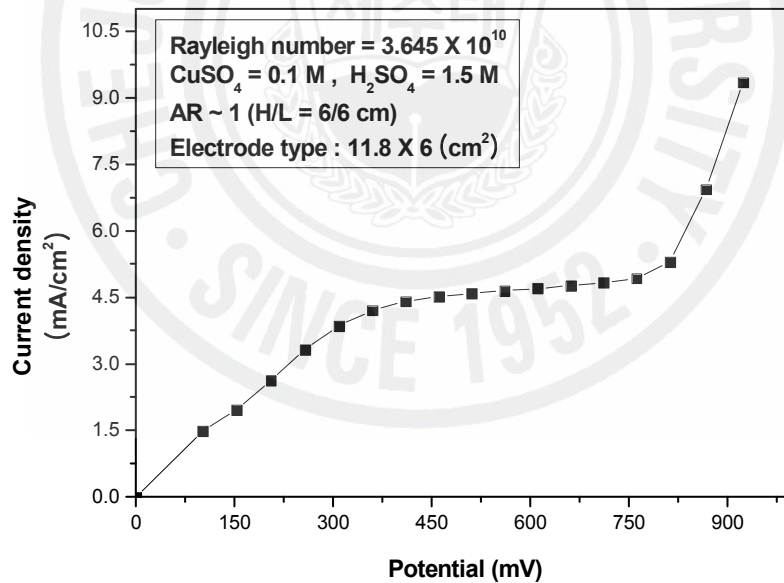


Fig. 7. Typical limiting current density curve.

3) 주요 무차원수 및 물성치

상사성 실험기법을 적용하여 전기도금계를 활용한 물질전달 실험으로 열전달 현상을 모사하기 위해서 물질전달 실험의 결과를 이미 알려진 열전달 상관식으로부터 변환된 물질전달 상관식과 비교하였다.

본 연구에서는 자연대류 물질전달의 영향을 살펴보기 위해 유체는 비압축성 Newton 유체이나, Boussinesq 근사를 적용하여 중력장에서 농도에 따른 밀도의 변화를 고려하였다. 이러한 계를 해석하는 과정에서는 다음과 같은 무차원군이 중요한 역할을 하게 된다.

$$Sc = \frac{\nu}{D}, \quad Ra = \frac{gH^3}{D\nu} \frac{\rho_b - \rho_s}{\rho_b}, \quad Sh = \frac{h_m H}{D}$$

여기서 Sc , Ra , Sh 는 주요 무차원수인 Schmidt수, Rayleigh수 및 Sherwood수를 나타낸다. 위의 무차원 수들을 구하기 위해서는 많은 물성치들이 필요하다.

본 연구에서 사용한 황산구리-황산 수용액에서의 물성치들은 Fenech and Tobias [E. J. Fenech and C. W. Tobias, 1960]에 의하여 잘 알려진 멱급수 형태로 제시된 다음과 같은 관계식들을 사용하였다.

$$\begin{aligned} \rho \text{ (g/cm}^3\text{)} &= 0.9978 + 0.06406 C_{H_2SO_4} - 0.00167 C_{H_2SO_4}^2 \\ &+ 0.12755 C_{CuSO_4} + 0.01820 C_{CuSO_4}^2 \end{aligned} \quad (18)$$

$$\begin{aligned} \mu \text{ (cp)} &= 0.974 + 0.1235 C_{H_2SO_4} + 0.0556 C_{H_2SO_4}^2 \\ &+ 0.5344 C_{CuSO_4} + 0.5356 C_{CuSO_4}^2 \end{aligned} \quad (19)$$

$$\mu D_{CuSO_4} \text{ (cm}^2\text{/s)} = (0.7363 + 0.00511 C_{H_2SO_4} + 0.02044 C_{CuSO_4}) \times 10^{-5} \quad (20)$$

$$\mu D_{H_2SO_4} \text{ (cm}^2\text{/s)} = (1.6691 + 0.24519 C_{H_2SO_4} + 0.96637 C_{CuSO_4}) \times 10^{-5} \quad (21)$$

$$t_{Cu^+} = (0.2633 - 0.1020 C_{H_2SO_4}) C_{Cu^{2+}} \quad (22)$$

$$t_{H^+} = 0.8156 - 0.2599 C_{Cu^{2+}} - 0.1089 C_{Cu^{2+}}^2 \quad (23)$$

위의 식들은 22 °C에서 ±0.5 % 이내의 오차로 잘 맞는다고 알려져 있다. 온도가 다른 경우에는 Chiang and Goldstein[H. D. Chiang and R. J. Goldstein, 1991]에 의해 정리된 온도에 따른 영향을 고려하여 주면 된다. 위의 물성치와 실험 조건들을 이용하면 Schmidt수, Sherwood수를 구하는 데 별 어려움은 없다. 그러나 Rayleigh수를 구할 때에는 표면에서의 밀도를 알아야하므로 다음과 같은 약간의 계산을 요구한다. 한계전류 상황하에서는 구리이온이 도금되는 음극에서의 구리이온의 농도가 0에 가깝게 된다. 또한 전기영동에 의해 수소이온이 음극으로 이동하게 됨에 따라 전기적 중화에 의해 도금면 가까이에 황산이 축적되므로 황산 축적에 따른 밀도 변화를 고려해야 한다. Selman과 Newman[J. R. Selman and J. Newman, 1971]은 전극에 축적되는 황산의 정도를 오차범위 0.3 %이내의 다항식 형태로 다음과 같이 제시하였다.

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

$$\gamma = \frac{C_{CuSO_4}}{C_{CuSO_4} + C_{H_2SO_4}} \quad (24)$$

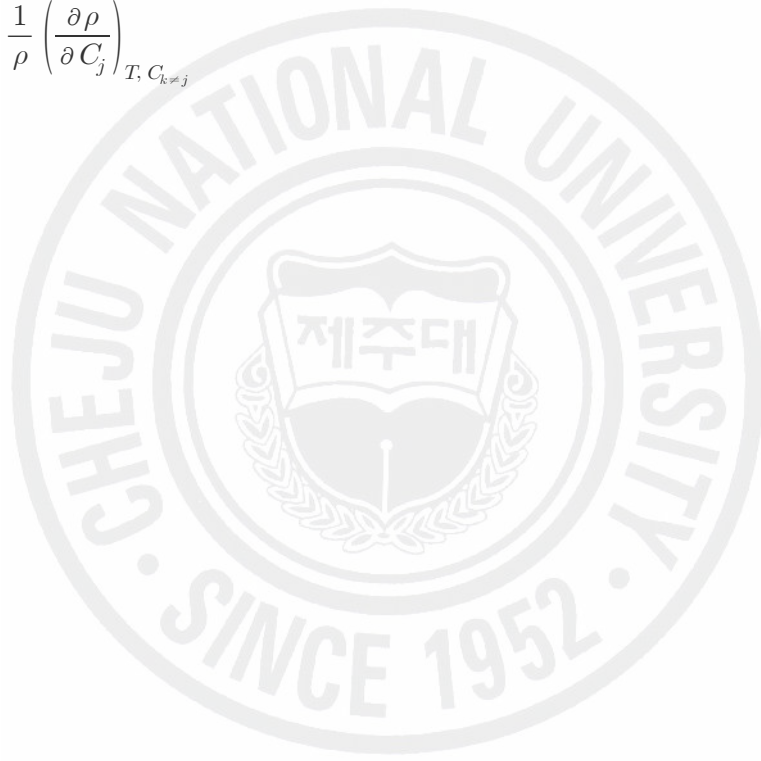
여기서 ΔC 는 전극 표면과 용액의 벌크에서의 농도차를 나타내주며 γ 는 황산 구리와 황산의 평균 농도로부터 위의 관계식으로 주어지는 상수이다.

위 식으로부터 H^+ 이온의 전기이동 효과를 고려한 밀도차이는 다음의 식으로 구할 수 있다[J. S. Newman, 1973].

$$\begin{aligned}
\frac{\rho_b - \rho_s}{\rho_b} &= \Delta C_{CuSO_4} \beta_{CuSO_4} - \Delta C_{H_2SO_4} \beta_{H_2SO_4} \\
&= \Delta C_{CuSO_4} \left[\beta_{CuSO_4} - \frac{\Delta C_{H_2SO_4}}{\Delta C_{CuSO_4}} \beta_{H_2SO_4} \right]
\end{aligned}
\tag{25}$$

여기서 β_{CuSO_4} , $\beta_{H_2SO_4}$ 는 각각 황산구리 및 황산의 밀도계수(Densification coefficient)로 다음과 같이 나타내어진다.

$$\beta_j = \frac{1}{\rho} \left(\frac{\partial \rho}{\partial C_j} \right)_{T, C_{k \neq j}}
\tag{26}$$



Ⅲ. 실험장치 및 방법

1. 예비실험

전기도금계를 이용한 물질전달 실험에서 전극표면에서의 용액의 농도를 측정하기 어려우므로 한계전류 측정법이 사용된다. 한계전류 측정을 위해서는 주어진 셀(Cell)의 두 전극에 인가된 전위차를 서서히 증가시키는 방법을 사용한다. 이러한 경우 전극간 전위차를 증가시킨 후 일정한 시간이 경과하여 유동이 정상상태(Steady state)가 되도록 기다려야 한다. 특히 농도가 낮은 용액에 대한 자연대류 유동의 경우, 구동력(Driving force)이 작기 때문에 더 많은 시간을 요하는 것으로 알려져 있다. 한편, 측정시간이 길어지면 음극에서 구리 이온이 나뭇가지(Dendritic) 형태로 석출됨에 따라 음극의 면적을 변화시킴으로써 한계전류 측정을 방해하게 된다[T. B. Drew, et al., 1978].

따라서 유동이 정상상태에 도달하기에 충분한 시간 그리고 구리 이온 석출에 따른 표면의 거칠어짐 효과를 최소화하기 위한 짧은 시간 사이에 최적화된(Optimized) 전위차 인가 방법이 필요하다.

본 연구에서는 다음과 같은 예비실험을 수행하여 유동이 안정화되는데 요구되는 시간 즉, 정상상태 수송에 도달하기 위한 시간을 결정하였으며, 한계전류 영역에 도달하는데 걸리는 측정시간을 최소화하기 위한 방법으로 Smith and Wragg[A. F. J. Smith and A. A. Wragg, 1974]에 의해 적용된 단계적인(Step) 전위차 인가 방법을 적용하여 한계전류를 측정하였다.

1) 유동이 안정화되기 위한 시간 결정

다음의 그림 8과 같이 아크릴로 제작된 사각 컨테이너 형태의 장치의 양쪽 끝에 6 cm 높이의 전극판을 고정시키고 상부를 아크릴을 이용하여 밀폐시킨 후, 황산 구리-황산 수용액(0.1 M CuSO_4 + 1.5 M H_2SO_4)을 셀 내부에 기포가 형성되지

않도록 채워 넣는다. 이 때 전극간의 거리는 10 cm, 15 cm, 30 cm가 되도록 조절하였다. 이렇게 설치된 두 전극 사이에 한계전류 영역이 나타날 것으로 예상되는 전위차인 750 mV를 인가하여 시간에 따른 전류의 변화량을 관찰하였다. 표 3은 본 예비 실험에 관한 Test matrix를 나타낸다.

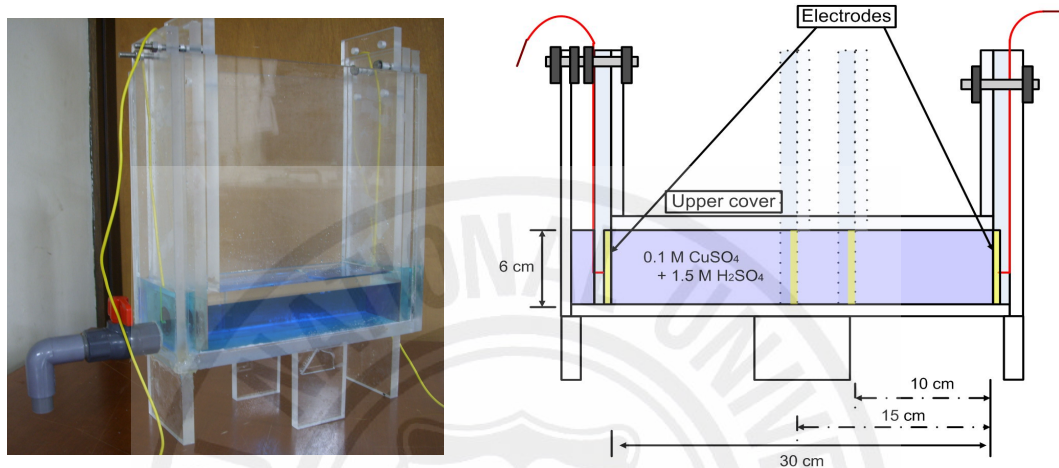


Fig. 8. Preliminary test facility.

Table 3. Test matrix for preliminary test.

Height of electrodes (cm)	Length between electrodes (cm)	CuSO ₄ (mol/cm ³)	H ₂ SO ₄ (mol/cm ³)	Supplied potential (mV)
6 cm (fixed)	10 cm	0.1 M	1.5 M	750 mV
	15 cm			
	30 cm			

그림 9는 각 전극간 거리에서 시간의 흐름에 따른 전류의 변화를 나타낸다. 초기에 순간적인 전위차의 인가에 의해서 전류는 급격하게 증가하였다가 점차 시간이 지나면서 안정되는 것을 볼 수 있다. 전극간의 거리가 클수록 전류가 안정되는데 걸리는 시간이 다소 길지만 전반적으로 모두 약 100 초 이내에서 안정되는 것을 볼 수 있다. 이것은 인가되는 전위차에 대한 셀 내부의 2차적인

유동패턴이 정상상태에 도달하는 시간이 약 100초임을 의미한다.

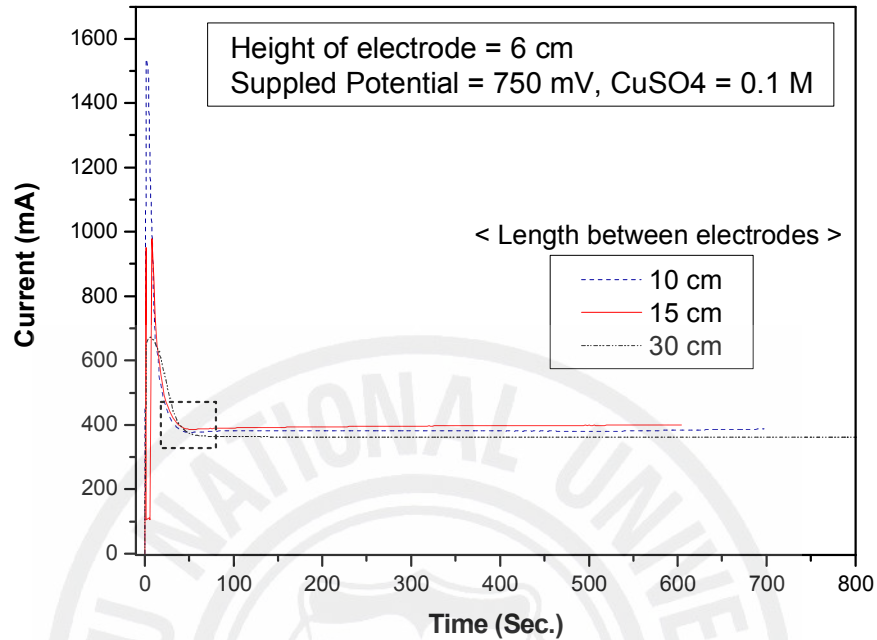


Fig. 9. Time-current curve for the length between electrodes.

2) 단계적인 전위차 인가 방법의 타당성 검증

두 번째 예비 실험은 측정시간이 길어짐에 따라 발생하는 전극 표면의 거칠기 효과를 최소화할 수 있는 방법을 모색하기 위한 실험이다. 따라서 두 개의 구리 전극에 전위차를 서서히 인가시키는 방법이 아니라 초기에 임의로 100 mV의 전위차를 인가하고 첫 번째 예비 실험으로부터 얻은 유동이 안정화되는데 요구되는 시간 즉, 100 초를 시간 간격(Time interval)으로 하여 50 mV씩 전위차를 단계적으로 증가시키는 방법으로 신뢰할 만한 한계전류 값을 얻을 수 있는지 살펴보았다.

다음의 그림 10 ~ 12들은 각 전극간의 거리에 대하여 측정된 한계전류곡선을 나타낸다.

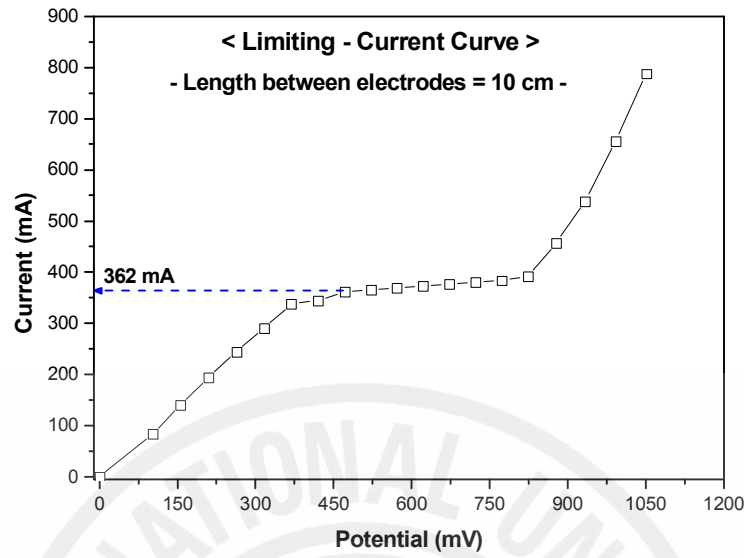


Fig. 10. Limiting-current curve (length between electrodes = 10 cm).

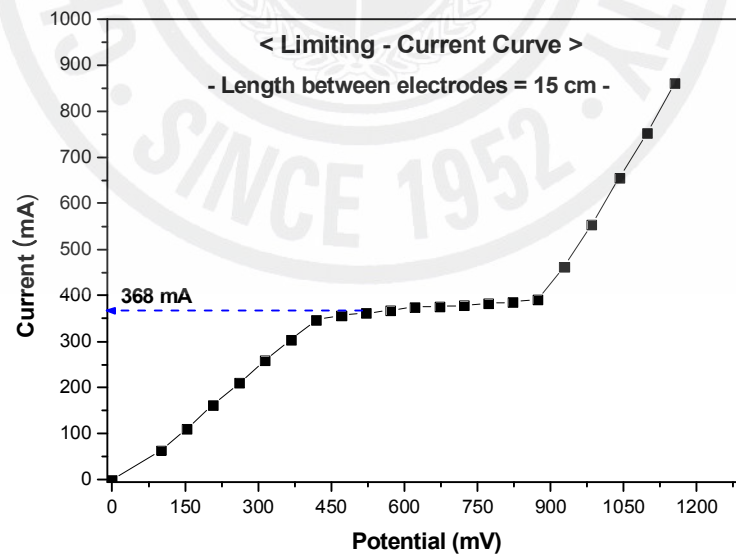


Fig. 11. Limiting-current curve (length between electrodes = 15 cm).

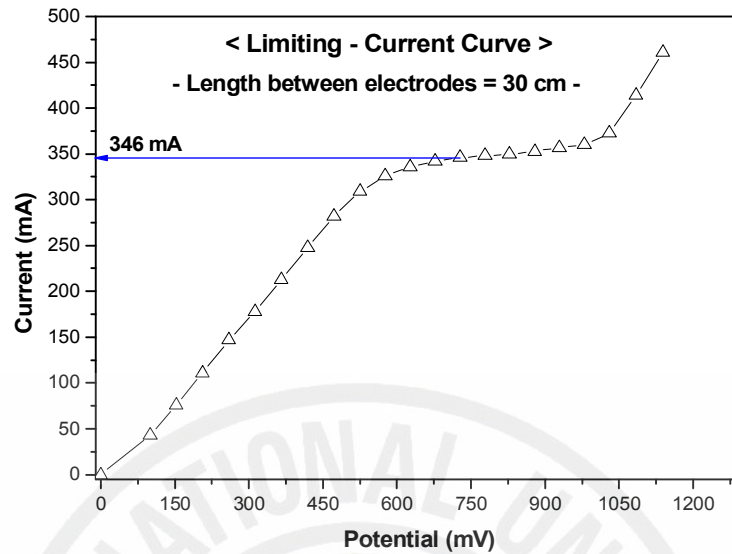


Fig. 12. Limiting-current curve (length between electrodes = 30 cm).

위 한계전류 곡선들을 보면, 단계적으로 전위차를 인가하는 방법으로도 한계 전류 영역을 나타내는 플래토우(Plateau)가 충분히 묘사됨을 알 수 있고 또한, 각각의 전극간 거리에 대해 측정된 한계전류 값을 보면 약 362 mA, 368 mA, 346 mA로서 이 값들은 한계전류 영역일 것으로 예상되는 전위차를 순간적으로 인가한 후, 시간의 흐름에 따른 전류의 변화량을 관찰한 첫 번째 예비 실험의 결과인 그림 9에서 전류가 안정될 때의 측정되는 전류값과 크게 다르지 않음을 알 수 있다. 이것은 단계적인 전위차 인가 방법으로도 충분히 한계전류 값을 측정할 수 있음을 간접적으로 증명해 주는 것이다.

이로써, 물질전달의 정상상태 수송에 도달하기에 충분한 시간 즉, 유동이 안정화 되는 시간과 장시간의 전위차 인가에 따른 표면 거침 효과를 최소화하기 위한 전위차 인가 방법에 있어서의 최적화된 실험 방법으로, 초기에 100 mV의 전위차를 인가하고 약 100 초의 시간 간격으로 50 mV씩 전위차를 인가하는 방법을 채택 하여 본 자연대류 물질전달 실험에 적용하였다.

2. 실험장치 구성

Enclosure내 자연대류 열전달에서 유동 형태는 Rayleigh수 및 기하학적 종횡비 (H/L)에 의존하게 된다. 본 연구에서는 앞서 설명된 Enclosure내 자연대류 열전달 영역 가운데, 수직열경계층이 뚜렷하며 자연대류의 내부 유동문제를 충분히 다룰 수 있는 영역인 boundary layer regime에 대하여 상사성을 적용한 구리도금계를 이용하여 간단한 물질전달 실험으로부터 열전달 현상을 모사하는 것을 목적으로 하고 있다.

따라서 실험장치는 제작이 간편할 뿐만 아니라 측정 방식이 복잡하지 않은 시스템으로 구성하였다. 또한, 넓은 범위의 종횡비에 관한 실험을 수행하기 위하여 다양한 전극판의 높이(H)와 전극간 거리(L)를 조절할 수 있도록 장치를 구성하였다. 실험장치의 구성은 다음의 그림 13과 같다.

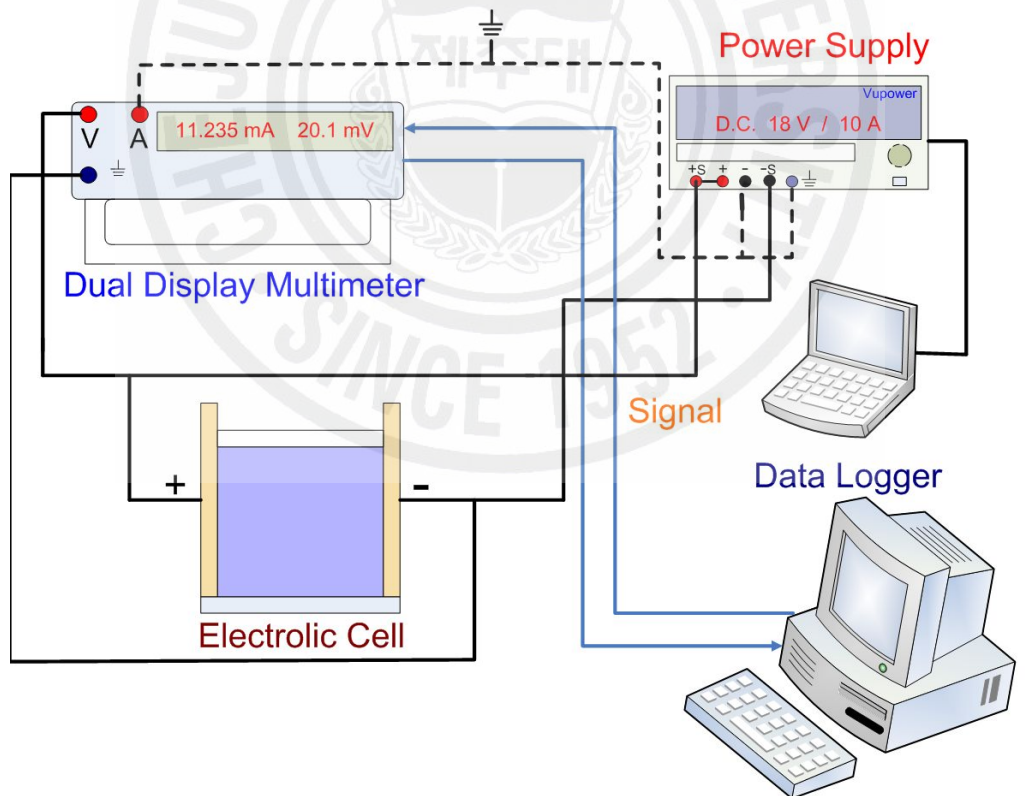


Fig. 13. The experimental equipments and system circuit.

실험장치의 중요한 부분은 전위차 제어용 Power supply 및 전류 측정용 Multimeter와 전기 도금셀이다. 시중에는 전원공급과 동시에 전류를 측정할 수 있는 Potentiostat이 통용되고 있지만 장비가 고가이고 정격용량도 낮으며 최대 측정전류도 2 A 정도 밖에 되지 않기 때문에 활용 범위가 좁다. 그래서 본 실험에서는 전기 도금셀에 전위차를 인가하기 위한 전원공급장치로 자체적인 Remote Voltage Sensing이 가능한 VuPOWER사의 Power supply를 이용하였으며 Dual Display Multimeter(Fluke-45)로 전류와 전압을 동시에 측정하였다.

특히, Dual Display Multimeter(Fluke-45)는 전압과 전류값을 함께 화면에 즉각적으로 표시해 주기 때문에 높은 한계전류가 나타나는 고부력 실험에서도 적절하다.

한편, 전기 도금셀은 중형비 및 Rayleigh수의 변화가 Enclosure내 자연대류 열전달에 미치는 영향을 살펴보기 위하여 다음의 두 경우로 나누어 제작하였다.

Case 1) 고정된 전극판 높이에서 다양한 전극간 거리에 의한 중형비의 변화가 열전달에 미치는 영향 평가 (Fig.14)

Case 2) 고정된 전극간 거리에서 다양한 전극판 높이에 따른 Rayleigh수의 변화가 ($\because Ra \approx H^3$) 열전달에 미치는 영향 평가 (Fig.15)

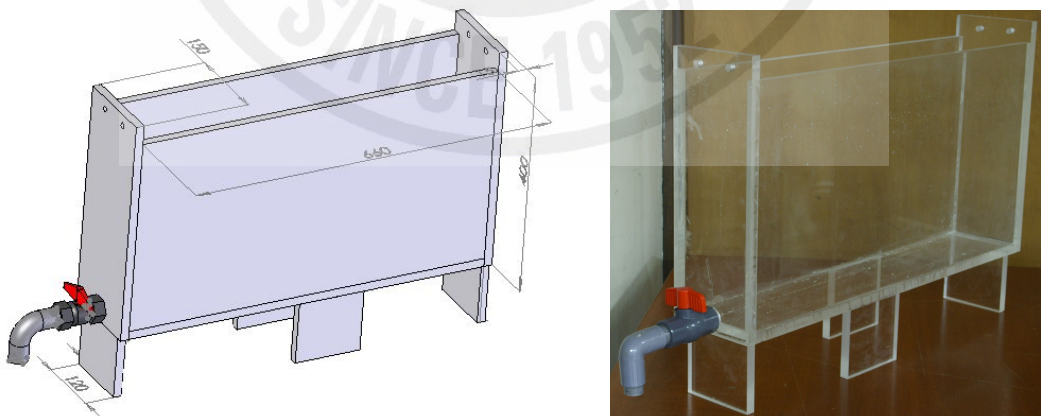


Fig. 14. Electrode height: fixed, Length between electrodes: variable.

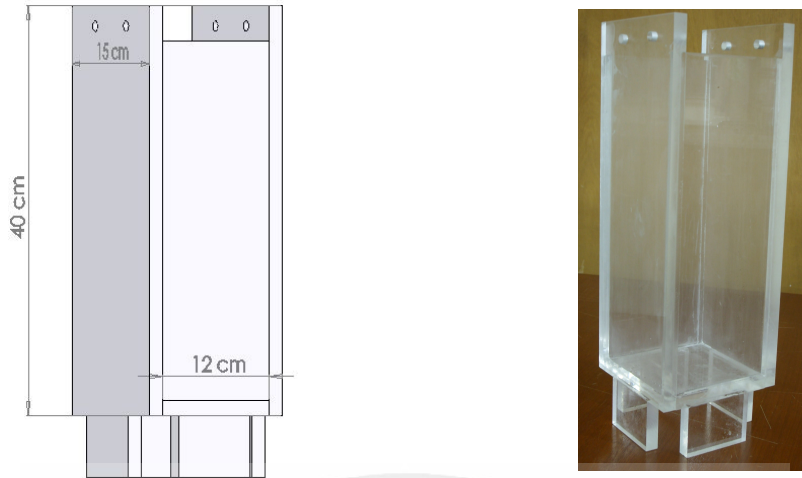


Fig. 15. Length between electrodes: fixed, Electrode height: variable.

이와 같은 전기 도금셀은 아크릴을 사용하여 사각 컨테이너 형태로 제작하였다. 사각 컨테이너 용기의 높이와 폭은 두 경우에 있어서 모두 40 cm와 12 cm로 동일하게 제작하였으며 길이는 Case 1인 경우에는 고정된 높이에서 전극 간격을 최대 60 cm까지 늘리기 위하여 66 cm로 제작한 반면, Case 2인 경우에는 높이의 조절만으로 중형비를 결정하게 됨으로 12 cm로 제작하였다. 구리 전극판의 폭은 12 cm의 사각 컨테이너 용기에 끼워 넣기 용이하고 안정적인 한계전류값을 얻을 수 있도록 11.8 cm로 제작하였다(Fig. 16).

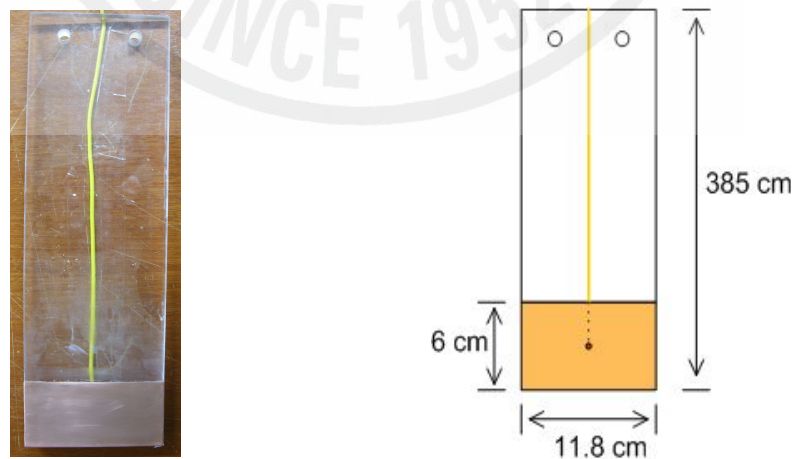


Fig. 16. Copper electrode (ex. H=6 cm).

다음의 그림 17은 전극간 거리를 6 cm로 고정시키고 다양한 전극판 높이에 따른 Rayleigh수의 변화가 열전달에 미치는 영향을 살펴보기 위한 Case 2에 대한 실험 중 전극판 높이가 10 cm인 경우의 실제 수행되는 실험에 대한 사진을 나타낸다.



Fig. 17. The photograph of experimental set-up.

3. 실험방법

1) 실험조건

구리 전기도금계를 이용한 Enclosure내 자연대류 물질전달 실험은 전극판의 높이를 고정시키고 전극간의 거리를 변화시키며 종횡비의 변화가 열전달에 미치는 영향을 파악하는 경우와 전극간의 거리는 고정시키고 전극판의 높이의 변화에 기인하는 Rayleigh수의 변화가 열전달에 미치는 영향을 살펴보기 위한 실험으로 나누어 한계전류측정을 통한 물질전달 실험을 수행하였다. 전극판 높이를 고정하였을 경우에는 전극판의 높이가 3 cm, 6 cm, 10 cm, 20 cm 일 때, 전체적인 종횡비의 범위가 최소 0.05에서 최대 10이 되도록 하였다. 반면에, 전극간의 거리를

고정하고 전극판 높이의 변화에 따른 한계전류를 측정하는 경우에는 두 전극간의 거리를 6 cm로 고정시킨 후, 전극판의 높이를 최소 1 cm에서 최대 30 cm까지 변화시켜 종횡비의 범위를 약 0.166 ~ 5 정도로 설정하였다. 두 실험에서의 CuSO_4 농도는 전체적으로 약 0.01 ~ 0.5 M의 범위 내로 조절하였다. 이 때, H_2SO_4 는 고정 전해액으로서 1.5 M로 모든 경우에 동일하게 적용되었다.

2) 실험절차

실험에 적합한 실험장비들이 갖춰지고 전류를 측정하기 위한 회로가 구성되면 다음과 같은 측정절차로 한계전류를 측정한다.

- ① 두 개의 구리 전극판을 No. 1500 사포를 사용하여 표면에 광택이 나도록 닦고 아세톤으로 유기물을 제거한 뒤 증류수로 전극을 세척한다.
- ② 아크릴로 제작된 셀 내부를 깨끗이 세척한다.
- ③ 이와 같이 준비된 셀에 전극판을 원하는 위치에 고정시키고 상부를 구리판 높이에 맞춰 두 전극판에 움직이지 않도록 고정시킨다.
- ④ 셀의 한 쪽 끝에서 셀 내부에 기포가 생성되지 않도록 주의하며 황산구리-황산 수용액을 조심스럽게 부어 넣는다.
- ⑤ 유동이 안정화될 때까지 잠시 기다린 후, 초기 전위차를 100 mV로 하여 약 100 초 간격으로 자동으로 50 mV씩 전위차를 증가시키도록 설정한 Power supply를 가동시킨다.
- ⑥ Power supply의 가동과 동시에 Dual Display multimeter를 작동시켜 2 초당 전위차와 전류값이 자동으로 기록되도록 한다.
- ⑦ 컴퓨터 모니터 또는 multimeter의 화면상에 표시되는 전위차와 전류의 변화를 관찰한다.
- ⑧ 전위차가 계속 증가하여 음극표면에서 수소기체가 발생하기 시작하면 실험을 중단하고 multimeter에 의해 자동으로 기록된 data를 저장한다.

IV. 실험결과 및 고찰

1. 전극간 거리의 변화에 따른 물질전달(중횡비의 영향)

전극판의 높이를 3 cm, 6 cm, 10 cm, 20 cm로 고정시키고 각각의 높이에 대하여 전극간의 거리를 최소 1 cm에서 최대 60 cm까지 변화를 주면서 중횡비를 결정하였으며 각각의 Rayleigh수의 범위는 $4.666 \times 10^8 \sim 6.795 \times 10^{11}$ 이 되도록 고정하였으며 CuSO_4 의 농도는 0.01 M, 0.02 M, 0.05 M로 조절하였다. 다음의 표 4는 본 실험에 해당하는 Test matrix를 나타낸다.

Table 4. Test matrix for mass transfer experiments (H=fixed).

Height of electrodes (cm)	Length between electrodes (cm)	Aspect ratio	CuSO_4 (M)	Gr number	Ra number
3	60	0.05	0.01	2.385×10^5	4.666×10^8
	30	0.1			
	10	0.3			
	6	0.5			
	3	1			
	1	3			
6	60	0.1	0.02	3.764×10^6	7.416×10^9
	15	0.4			
	10	0.6			
	6	1			
	2	3			
	1	6			
10	60	0.166	0.05	4.217×10^7	8.494×10^{10}
	20	0.5			
	10	1			
	2	5			
	1	10			
	20	60			
40		0.5			
20		1			
10		2			
6		3.333			
2		10			

1) 실험결과

다음의 그림 18 ~ 21은 각각의 전극판 높이에 대해서 전극간의 거리를 변화시키면서 종횡비를 결정할 경우, 주어진 CuSO_4 농도 및 Rayleigh수에 대해 측정된 Sherwood수의 변화를 나타낸다.

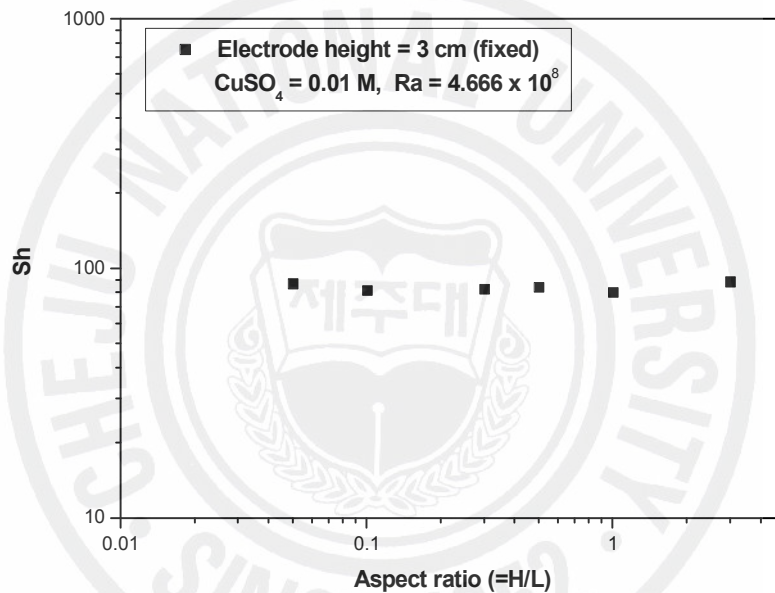


Fig. 18. Aspect ratio vs. Sh number ($H=3$ cm, $Ra=4.666 \times 10^8$).

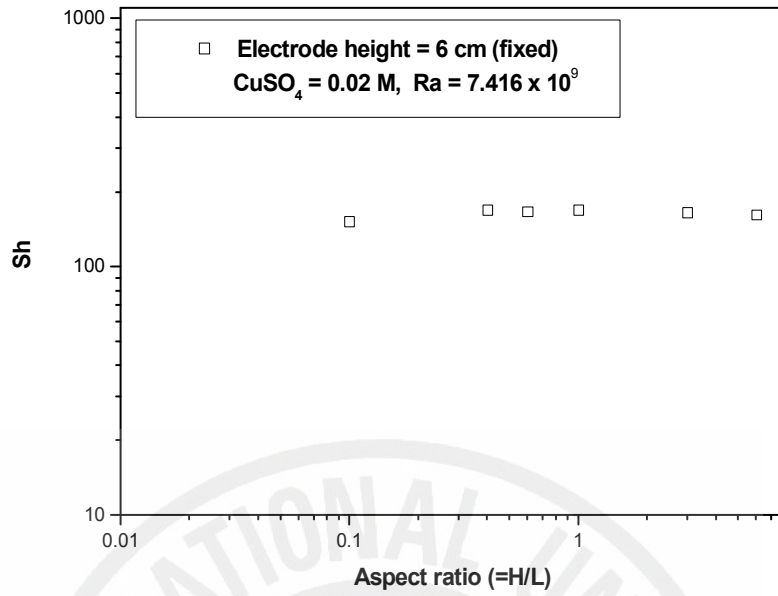


Fig. 19. Aspect ratio vs. Sh number (H=6 cm, Ra=7.416 x 10⁹).

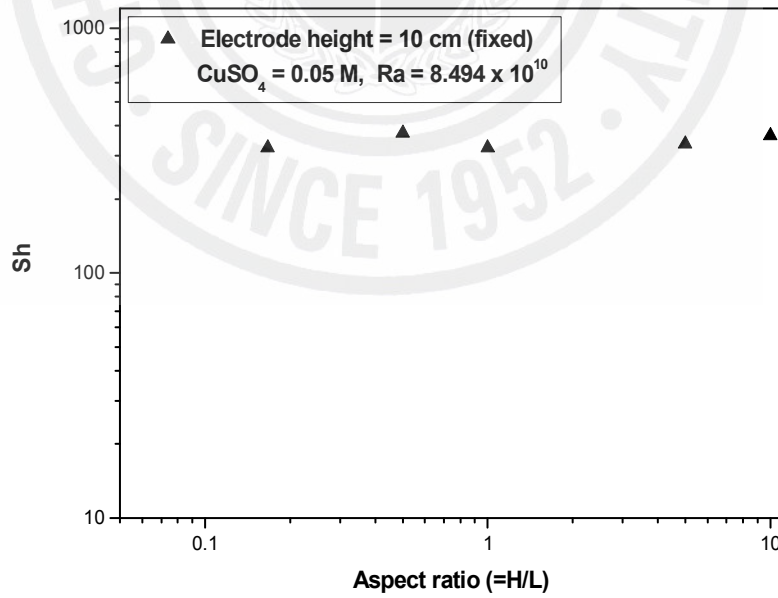


Fig. 20. Aspect ratio vs. Sh number (H=10 cm, Ra=8.494 x 10¹⁰).

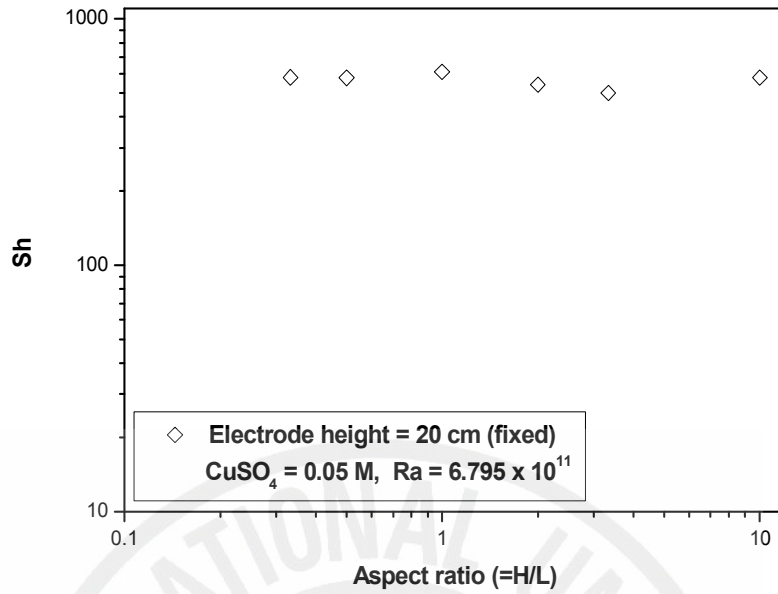


Fig. 21. Aspect ratio vs. Sh number (H=20 cm, Ra=6.795 x 10¹¹).

2) 고찰

모든 실험조건에 대한 결과들을 정리하면, 다음의 그림 22와 같다.

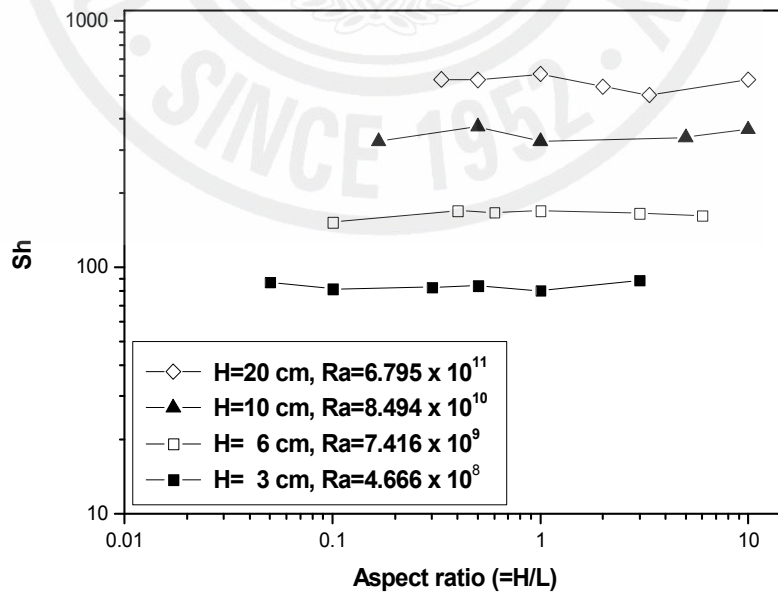


Fig. 22. Aspect ratio vs. Sh number (H=fixed).

주어진 CuSO_4 농도에서 전극판의 높이를 고정시키고 전극간의 거리를 변화시키며 종횡비를 결정할 경우, 측정된 Sherwood수는 종횡비에 상관없이 거의 비슷한 값을 보임을 알 수 있다. 이는 Enclosure내 자연대류에 의한 물질전달이 전극간의 거리에 대한 영향 즉, 종횡비의 변화에 대한 영향이 없음을 의미한다. 반면에 Rayleigh수가 증가될수록 측정된 Sherwood수 또한 증가됨은 알 수 있다.

이것은 본 실험조건에 해당하는 boundary layer regime 영역에서, Enclosure내 자연대류의 구동력은 모액과 전극표면에서의 구리이온의 농도차 및 전극판의 높이에 비례하는 Rayleigh수로서 전극간 거리의 변화는 자연대류 구동력에 큰 영향을 미치지 못하기 때문이다. 즉, 전극판의 수직벽에 열전달의 열경계층에 대응하는 농도경계층이 발달하는데, 그 두께가 전극간의 거리에 비해 상대적으로 매우 작기 때문에 전극간 거리의 변화는 경계층 발달에 아무런 영향이 없다는 것이다. 이는 Bejan[A. Bejan, 1984]에 의한 수직열경계층 두께에 대한 Scale analysis($\delta_t \sim H Ra_H^{-1/4}$) 결과에 의해서도 확인할 수 있다. 만일 본 실험에서 전극판의 높이가 가장 큰 경우 즉, 20 cm일 경우의 실험조건($Ra = 6.795 \times 10^{11}$)에 대하여 위 Scale analysis를 적용한 수직경계층의 두께를 계산해보면, 약 0.2 mm로서 이 값은 전극간의 최소거리 1 cm에 비해 충분히 작다고 할 수 있다. 또한, Bejan[A. Bejan, 1993]은 Enclosure내 자연대류 열전달 영역 중 boundary layer regime에서 특히 층류 영역일 경우의 평균 Nusselt수는 $Ra_H^{1/4}$ 에 비례하고 두 수직벽면간의 거리는 아무런 영향이 없으며 이러한 경우의 전체 열전달률은 Churchill and Chu[S. W. Churchill and H. H. S. Chu, 1975]에 의해 성립된 다음의 상관식으로 표현됨을 제시하였다.

$$Nu_H = 0.68 + \frac{0.67 Ra_H^{1/4}}{[1 + (0.492/Pr)^{9/16}]^{4/9}} \quad (27)$$

상사성의 개념을 적용하면 상기의 식 (27)은 다음과 같이 물질전달과 관련된 무차원수로 전환하여 물질전달 상관식으로 나타낼 수 있다.

$$Sh_H = 0.68 + \frac{0.67 Ra_H^{1/4}}{[1 + (0.492/Sc)^{9/16}]^{4/9}} \quad (28)$$

따라서 본 실험의 결과들을 위 상관식 (28)과 비교하여 보았다. 그 결과는 다음의 그림 23과 같다.

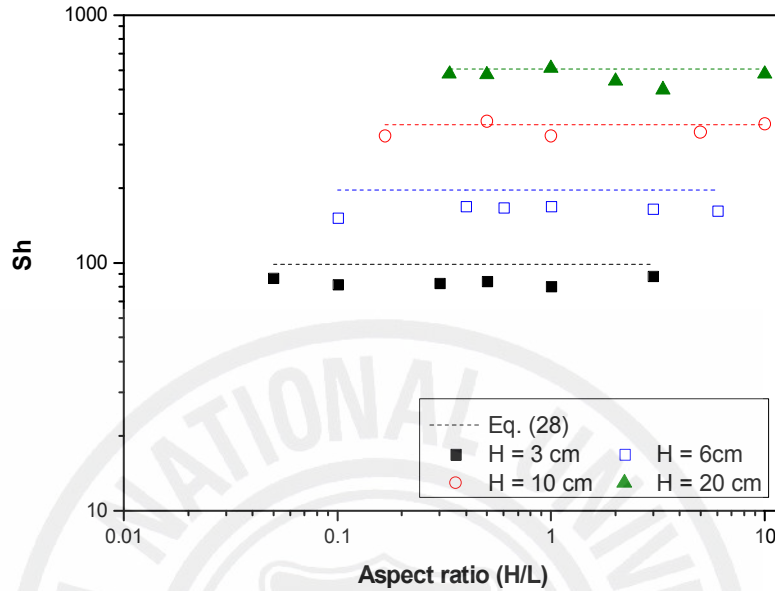


Fig. 23. Aspect ratio vs. Sh number (compared with correlation).

위 그림으로부터, 고정된 높이에서 전극간 거리의 변화에 의한 종횡비의 변화는 물질전달(혹은 열전달)에 아무런 영향이 없음을 다시 한 번 확인할 수 있으며 또한 본 실험의 결과들이 관련 열전달 상관식에 비교적 잘 부합됨을 알 수 있다. 따라서 상사성 실험방법론을 통하여 boundary layer regime에서의 자연대류 열전달 특성을 충분히 모사할 수 있음을 확인하였다.

2. 전극판 높이의 변화에 따른 물질전달(Rayleigh수의 영향)

Enclosure내 전극간의 거리를 6 cm로 고정시키고 전극판의 높이의 변화에 따른 Rayleigh수의 변화가 물질전달에 미치는 영향을 파악하기 위하여 다음과 같은 Test matrix(Table 5)에 해당하는 조건에 대하여 실험을 수행하였다.

Table 5. Test matrix for mass transfer experiments (L=fixed).

Length between electrodes (cm)	CuSO ₄ (M)	Height of electrodes (cm)	Aspect ratio	Sc number	Ra number
6 cm (Fixed)	0.01 M	1	0.166	1956.62	1.728×10 ⁷
		2	0.333		1.383×10 ⁸
		3	0.5		4.666×10 ⁸
		6	1		3.733×10 ⁹
		10	1.666		1.728×10 ¹⁰
		20	3.333		1.383×10 ¹¹
		30	5		4.666×10 ¹¹
	0.05 M	1	0.166	2014.25	8.494×10 ⁷
		2	0.333		6.795×10 ⁸
		3	0.5		2.293×10 ⁹
		6	1		1.835×10 ¹⁰
		10	1.666		8.494×10 ¹⁰
		20	3.333		6.795×10 ¹¹
		30	5		2.293×10 ¹²
	0.1 M	1	0.166	2094.35	1.688×10 ⁸
		2	0.333		1.350×10 ⁹
		3	0.5		4.557×10 ⁹
		6	1		3.645×10 ¹⁰
		10	1.666		1.688×10 ¹¹
		20	3.333		1.350×10 ¹²
		30	5		4.557×10 ¹²
	0.3 M	1	0.166	2511.73	5.118×10 ⁸
		2	0.333		4.095×10 ⁹
		3	0.5		1.382×10 ¹⁰
		6	1		1.106×10 ¹¹
		10	1.666		5.118×10 ¹¹
		20	3.333		4.095×10 ¹²
		30	5		1.382×10 ¹³
0.5 M	1	0.166	3105.97	8.790×10 ⁸	
	2	0.333		7.032×10 ⁹	
	3	0.5		2.373×10 ¹⁰	
	6	1		1.899×10 ¹¹	
	10	1.666		8.790×10 ¹¹	
	20	3.333		7.032×10 ¹²	
	30	5		2.373×10 ¹³	

고정된 전극간 거리에서 전극판의 높이를 1 cm에서 30 cm까지 변화시켰다 ($0.166 \leq A \leq 5$). 또한 CuSO_4 농도는 0.01 M, 0.05 M, 0.1 M, 0.3 M, 0.5 M로 다양하게 변화를 주어 Rayleigh수를 최소 1.728×10^7 에서 부터 최대 2.373×10^{13} 까지 조절하였다.

실험으로부터 얻은 결과들은 Case 1의 실험과 마찬가지로 상사성의 개념을 이용하여 열전달 상관식으로부터 물질전달 상관식으로 전환한 식 (28)과 비교하였다.

1) 동일한 CuSO_4 농도의 경우

고정된 CuSO_4 농도에서 전극판 높이를 증가시키면서 Rayleigh수를 증가시켰을 경우, Sherwood수의 변화를 관찰하고 식 (28)과 비교한 결과를 다음의 그림 24 ~ 28에 나타내었다.

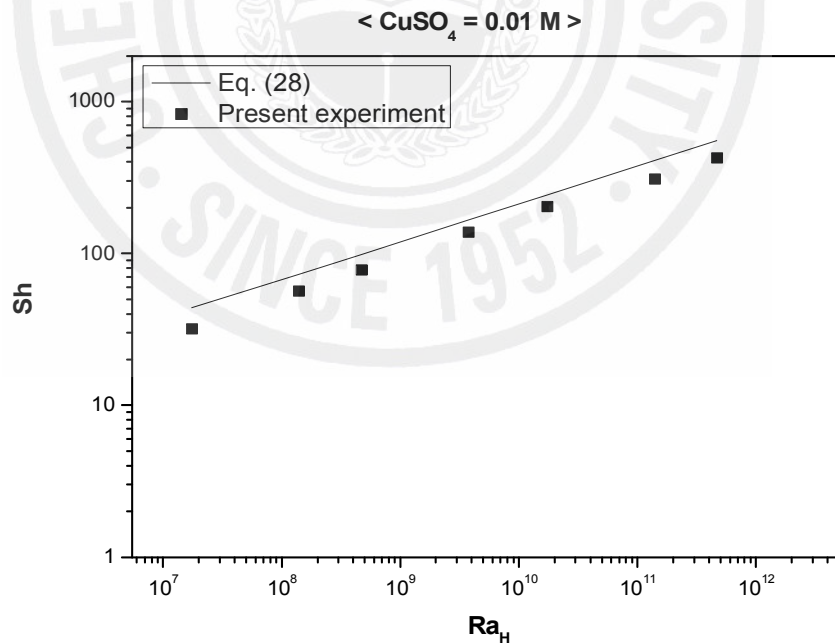


Fig. 24. Rayleigh number vs. Sherwood number ($\text{CuSO}_4 = 0.01 \text{ M}$).

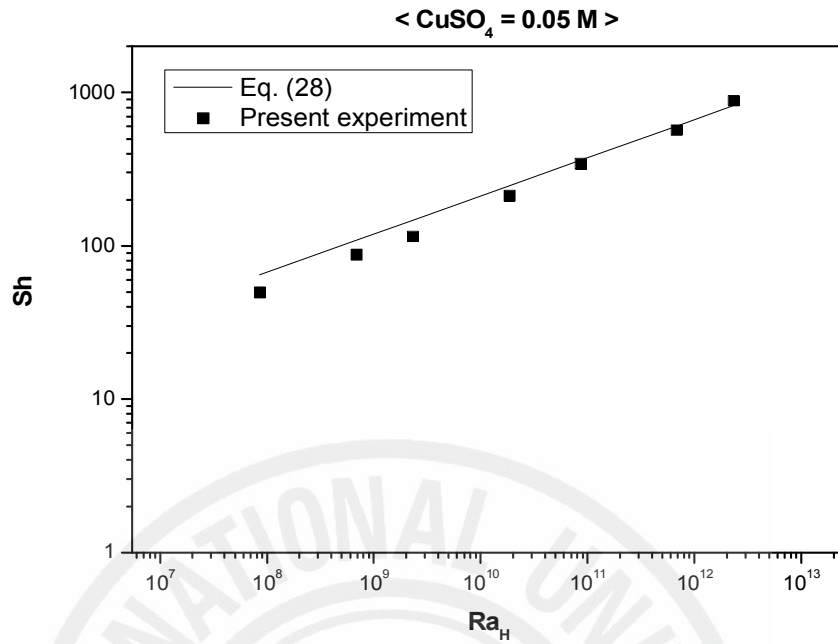


Fig. 25. Rayleigh number vs. Sherwood number (CuSO₄ = 0.05 M).

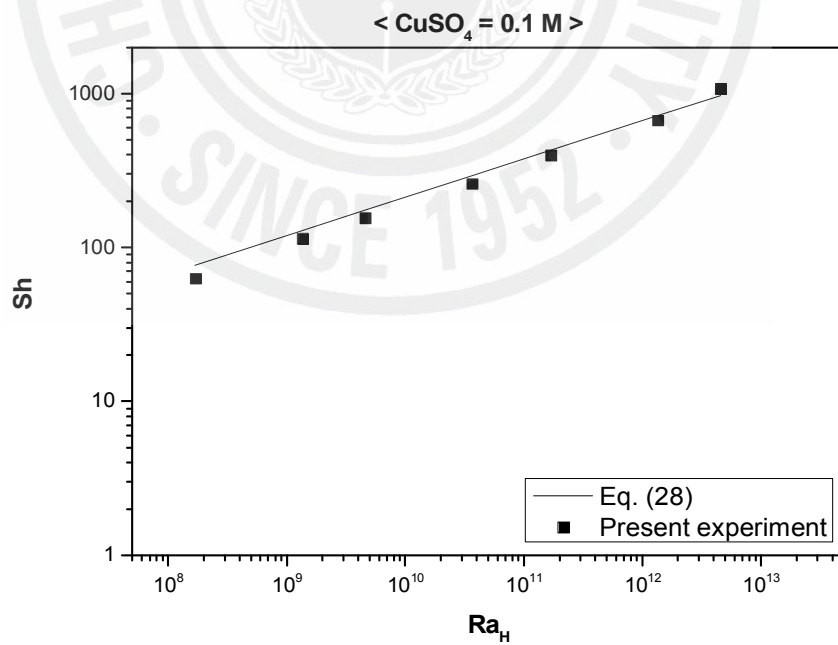


Fig. 26. Rayleigh number vs. Sherwood number (CuSO₄ = 0.1 M).

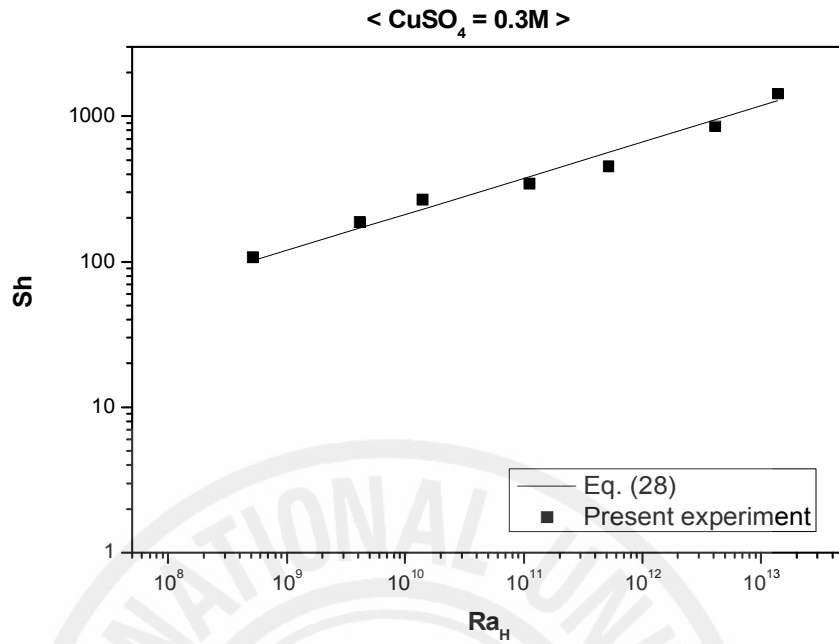


Fig. 27. Rayleigh number vs. Sherwood number ($CuSO_4 = 0.3 M$).

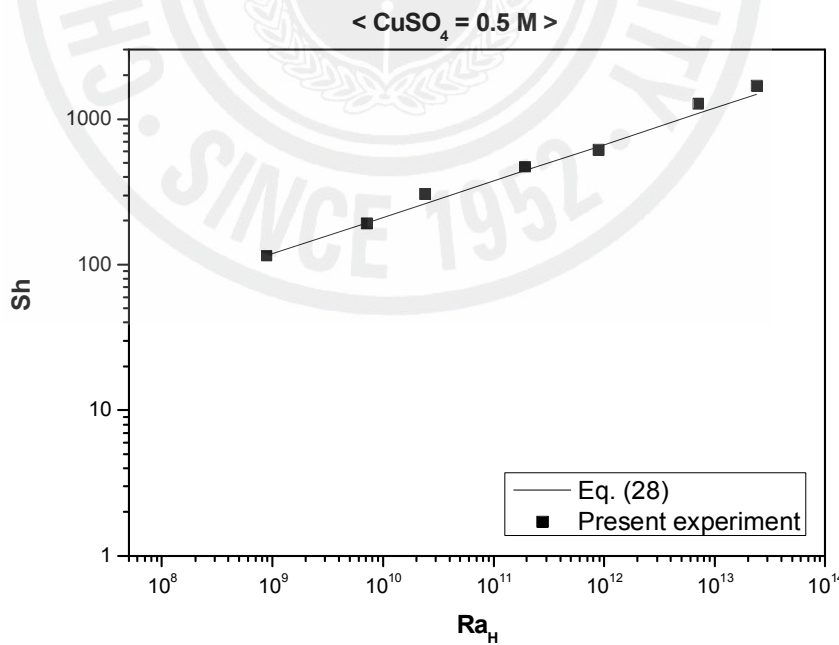


Fig. 28. Rayleigh number vs. Sherwood number ($CuSO_4 = 0.5 M$).

위 그림들로부터 Rayleigh수가 증가됨에 따라 측정되는 Sherwood수 또한 비례적으로 증가됨을 알 수 있고 관련 상관식과 매우 잘 부합됨을 확인하였다. 다만, $Ra \approx 10^{13}$ 을 넘어서면서부터는 상관식이 나타내는 값보다 측정된 Sherwood 수 값들이 다소 높게 나타나는 경향을 볼 수 있다. 이것은 다음과 같은 이유로 해석해 볼 수 있다. 식 (28)은 층류 영역에 해당하는 열전달 (혹은 물질전달) 상관식을 나타낸다. 그러나 $Ra \approx 10^{13}$ (엄밀히 말하자면, Grashof수가 10^9)을 넘어서는 영역에서부터는 층류가 아닌 난류로 천이되는 시점을 의미[A. Bejan, 1984]하기 때문에 상관식으로부터 계산되는 값보다 측정된 Sherwood수 값이 더 크게 나타나는 것으로 판단한다.

2) 동일한 종횡비(혹은 전극판 높이)의 경우

본 실험의 결과를 이번에는 각각의 종횡비에 대하여 $CuSO_4$ 농도가 0.01 M ~ 0.5 M로 증가될 경우, Rayleigh수의 증가에 따른 Sherwood수의 변화를 살펴 보았다. 다음의 그림 29는 물질전달 상관식(식 28)과 각각의 종횡비에 대하여 $CuSO_4$ 농도가 증가될 경우, Rayleigh수의 변화에 따른 Sherwood수의 변화량을 비교한 그래프이다.

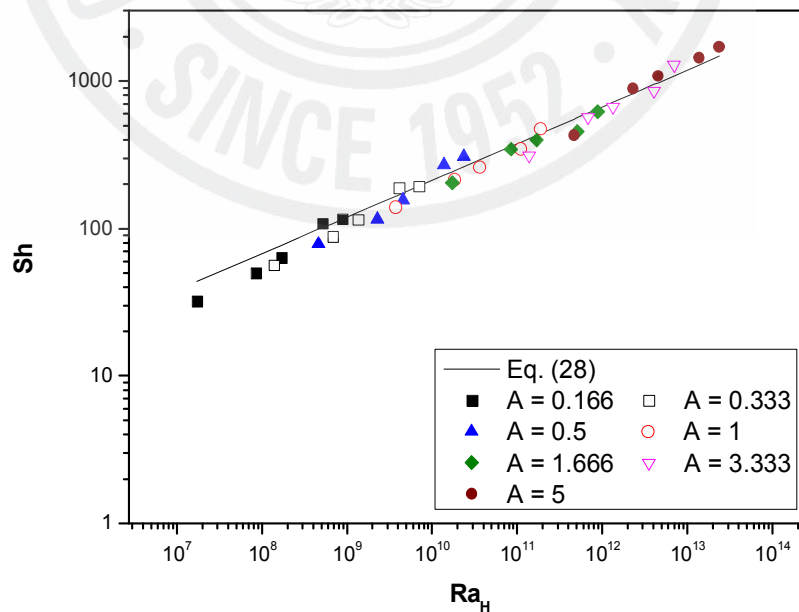


Fig. 29. Rayleigh number vs. Sherwood number (for same aspect ratio).

위 그림으로부터 동일한 각각의 종횡비에서 CuSO_4 농도가 증가됨에 따라 즉, Rayleigh수가 증가되면서 Sherwood수 또한 증가함을 알 수 있다. 그리고 종횡비가 0.166에서 5까지 증가할 경우에도 마찬가지로 측정되는 Sherwood수는 증가된다. 이것은 종횡비의 직접적인 영향이 아니라 전극판 높이의 증가에 따른 Rayleigh수의 증가에 기인한 것이다. 역시 Rayleigh수가 약 10^{13} 정도의 값을 넘어서면서부터는 상관식 보다는 다소 높은 값의 Sherwood수들이 측정됨을 알 수 있다.

3) 관련 열전달 상관식과 비교

한편, Hsieh and Wang[S. S. Hsieh and C. Y. Wang, 1994]은 본 실험과 동일한 방법 즉, 수평 거리를 고정시키고 수직벽의 높이를 변화시키면서 종횡비를 결정하는 방식으로 다양한 작동유체를 사용하여 $1 \leq A \leq 20$ 까지에 대한 Enclosure내 자연대류 열전달 실험을 수행하여 다음과 같은 상관식을 제시하였다.

$$\overline{Nu} = 0.321 Ra_H^{0.241} (H/L)^{-0.095} Pr^{0.053} \quad (Ra_H \leq 1.4 \times 10^7) \quad (29)$$

$$\overline{Nu} = 0.133 Ra_H^{0.301} (H/L)^{-0.095} Pr^{0.053} \quad (Ra_H > 1.4 \times 10^7) \quad (30)$$

위 상관식들을 살펴보면 종횡비 및 Prandtl수가 평균 Nusselt수에 미치는 영향은 거의 없고 Rayleigh수의 영향은 크게 존재함을 볼 수 있다.

Markatos and Pericleous[N. C. Markatos and K. A. Pericleous, 1984]와 M. Jacob[M. Jacob, 1949] 또한, boundary layer regime에 해당하는 Enclosure내 자연대류 열전달 상관식을 다음과 같이 제시하였다.

- Markatos and Pericleous (1984)

$$\overline{Nu} = 0.082 Ra^{0.329} \quad (10^6 < Ra \leq 10^{12})$$

$$\overline{Nu} = 1.325 Ra^{0.245} \quad (10^{12} < Ra \leq 10^{16})$$

- M. Jacob (1949)

$$\overline{Nu} = 0.196 Ra^{1/4} \left(\frac{H}{L} \right)^{-1/9} \quad (2.8 \times 10^3 < Ra < 2.8 \times 10^4)$$

$$\overline{Nu} = 0.072 Ra^{1/3} \left(\frac{H}{L} \right)^{-1/9} \quad (2.8 \times 10^4 \leq Ra \leq 1.55 \times 10^7)$$

따라서, 본 실험의 결과를 식 (28)의 상관식 이외에도 상기의 여러 상관식들과 종횡비와는 무관하게 Rayleigh수의 증가에 따른 Sherwood수의 변화를 비교하였다. 본 실험의 결과에 해당하는 Rayleigh수의 범위와 정확히 일치되는 조건은 아니지만 유도되는 결과는 동일한 것으로 간주하였다. 다음의 그림 30은 이러한 결과를 나타낸다.

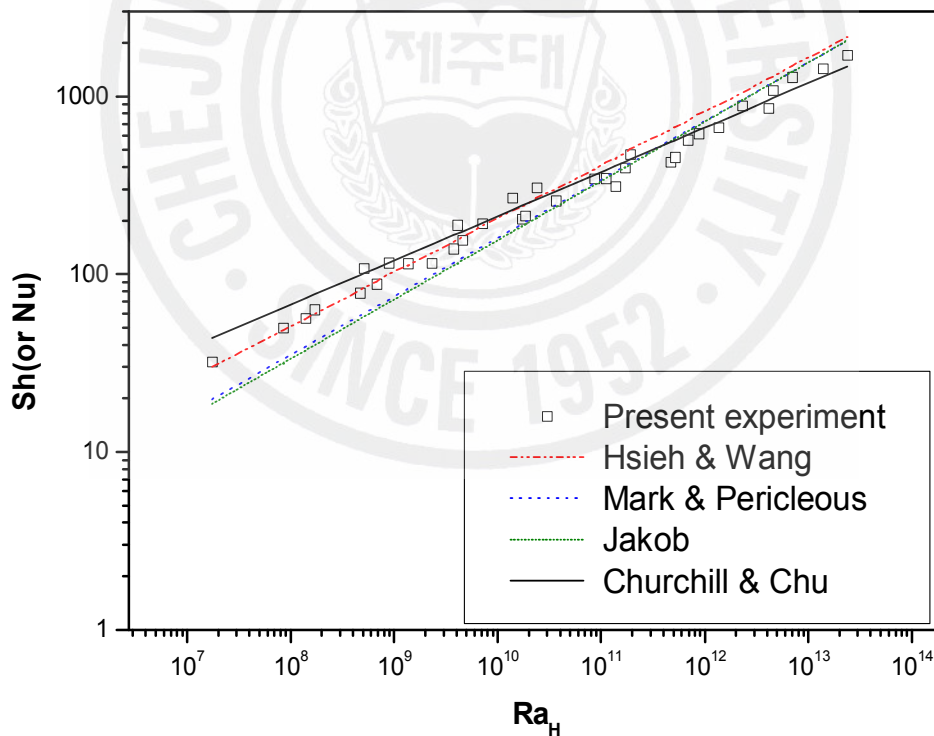


Fig. 30. Rayleigh number vs. Sherwood number (compared with correlations).

위 그림 30으로부터 Enclosure내 자연대류 열전달 현상을 상사성을 이용한 물질전달 실험으로 충분히 모사할 수 있음을 확인하였으며 본 연구에 적용된 상사성 실험방법론의 타당성을 검증하였다.

4) 층류 및 난류 자연대류

자연대류의 경계층 유동에 있어서 층류에서 난류유동으로의 천이는 Prandtl수 값에 관계없이 $Ra_H \sim 10^9$ 이 되는 시점에서 일어난다고 생각되었다. 하지만 이러한 관점은 모든 유체에서 천이를 표시하는 것은 10^9 의 Grashof수(즉, 10^9 의 Rayleigh 수가 아닌)라는 것을 보여 준 Bejan[A. Bejan, 1984]에 의해 문제가 제기되었으며 이러한 관점이 다양한 유체의 경계층 유동을 구분하는데 합리적인 것으로 알려져 있다. Enclosure내에서의 자연대류 경계층 유동이 층류에서 난류로 천이 되게 되면 수직벽에서 발달되는 열경계층의 두께가 얇아지면서 벽면으로의 열전달은 더욱 활발히 진행되게 된다.

본 실험의 결과를 층류에서 난류 유동으로의 천이 기준, $Gr \sim 10^9$ 으로 구분 지어 다음의 그림 31에 나타내었다.

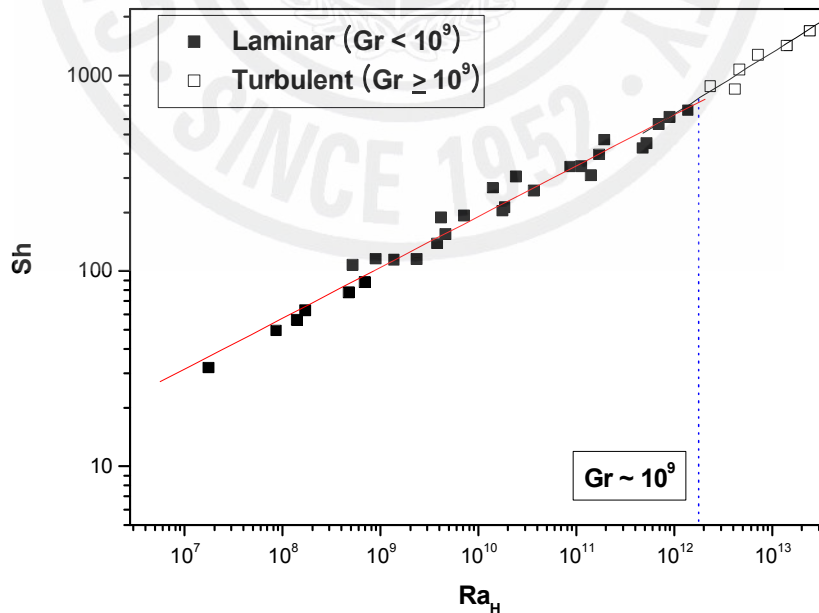


Fig. 31. Laminar ~ Turbulent region.

위 그림에서 Grashof수가 10^9 을 넘어서는 영역에서부터 실험 결과들의 추세선의 기울기가 다소 증가됨을 볼 수 있다. 이것은 층류 유동과 난류 유동을 구분하는 기준이 되며, 난류 영역으로 접어들면서 자연대류에 의한 물질전달의 증가율이 증가되는 것을 의미한다. 또한, 높은 Rayleigh수(혹은 Grashof수)를 갖는 난류 영역에 대한 열전달 현상을 상사성을 적용한 물질전달 실험으로 충분히 모사할 수 있음을 시사한다.



V. 결 론

물질전달과 열전달 현상은 서로 수학적·물리적으로 유사하기 때문에 상사성의 개념을 적용하면 복잡하고 해석하기 어려운 열전달 현상을 물질전달실험으로 전환하여 모사할 수 있다. 물질전달계의 하나인 구리 전기도금계에서 구리 이온이 전달되는 현상은 이론적, 물리적으로 열전달 현상과 유사하기 때문에 구리 전기도금계에서 발생하는 전해액의 거동과 열전달에서의 유체의 거동은 서로 유사한 결과를 나타낼 것으로 기대된다. 또한, 전기도금이 진행될 때 전극 표면과 모액 사이의 큰 농도차로 인해 자연대류를 유발시키는 추진력이 크기 때문에 축소 규모의 실험장치로도 충분히 고부력의 실험을 수행할 수 있다. 본 연구에서는 Enclosure내의 자연대류 열전달 현상에 대한 전기도금 실험결과를 열전달 상관식과 비교함으로써 상사성 실험방법론에 대한 타당성 및 적용가능성을 모색하였다.

본 연구에서는 양극에서 생성된 구리이온이 음극에서 도금되는 황산구리-황산($\text{CuSO}_4 - \text{H}_2\text{SO}_4$) 전기도금계를 기본계로 채택하여 한계전류기법을 활용한 물질전달 실험으로부터 Enclosure내에서의 자연대류 열전달 현상을 층류에서 초기의 난류 영역에 이르기까지 Rayleigh수 및 기하학적 중형비의 변화에 따라 모사하였다.

한계전류 측정 방법에서의 전극 표면 거침 효과 및 비정상상태의 영향을 배제하기 위한 예비 실험을 수행한 후, 첫 번째로 전극판의 높이를 고정시키고 전극간의 거리를 변화시키면서 중형비의 변화가 물질전달에 미치는 영향을 파악하였으며, 두 번째는 반대로 전극간의 거리를 고정시키고 전극판의 높이를 달리하며 Rayleigh수의 변화에 따른 Sherwood수의 변화를 알아보는 실험을 수행하였다.

고정된 전극판 높이에서, 전극간 거리의 변화에 따른 Sherwood수의 변화는 거의 없는 것으로 나타났다. 이것은 boundary layer regime 영역에서의 자연대류 물질전달의 경계층은 전극판의 높이 즉, 수직벽의 높이와 모액과 전극표면에서의 농도차에 기인한 Rayleigh수에 의해 결정되기 때문에 전극간의 거리 변화는 수직벽의 높이를 기준으로 하는 Rayleigh수에 많은 영향을 미치지 못하여 결국,

Sherwood수 또한 큰 영향을 받지 않는 것으로 보인다. 반면에, 전극간의 거리를 고정하고 전극판의 높이를 증가시키는 경우에는 전극판 높이의 증가에 비례하여 Sherwood수 값들이 증가됨을 알 수 있다. 이는 Enclosure의 기하학적 종횡비의 직접적인 영향이 아니라 전극판 높이에 비례하여 증가되는 Rayleigh수의 영향인 것으로 판단한다. 또한 동일한 종횡비의 경우, 구리 이온의 농도가 증가될수록 즉, Rayleigh수가 증가됨에 따라 자연대류를 유발하는 구동력 즉 농도차가 크기 때문에 Sherwood수 역시 증가되는 양상을 확인할 수 있었다.

이러한 결과는 다른 열전달 실험들로부터 제시된 상관식과 평균 오차 약 10 % 이내로 잘 부합하고 있다. 이로써 전기도금계를 활용한 물질전달실험으로 열전달 실험을 대체할 수 있는 가능성을 검증하였다. 그리고 본 상사성 실험방법론을 통하여, Rayleigh수가 낮은 층류 영역뿐만 아니라 비교적 높은 값의 Rayleigh수를 갖는 난류 자연대류 열전달 현상 또한 충분히 모사할 수 있는 가능성을 확인하였다.

따라서 전기도금계를 활용하여 자연대류 현상을 모사할 경우, 특히 공기를 이용한 열전달 실험에서 요구되는 장치의 높이를 실험실 규모로 줄이고도 대등한 Rayleigh수를 얻을 수 있을 것으로 판단된다. 또한, 열전달 실험에서 수반되는 복사열전달에 관한 영향을 원천적으로 제거할 수 있을 것으로 기대된다.

그러므로 복잡한 기하학적 구조를 갖는 고온가스로와 같은 시스템에서의 열전달 현상도 물질전달 실험으로 전환하여 모사할 수 있을 것이다. 또한 전기도금계를 이용한 물질전달 실험은 열전달에서의 복사와 전도에 의한 열전달 효과를 제거할 수 있기 때문에 복사열전달이 배제된 순수한 대류열전달에 관한 정보를 얻을 수 있다. 그리고 축소 규모의 실험장치로도 충분한 부력거동을 모사할 수 있음에 따라 고온가스로에 필수적인 열전달 상관식 개발 및 안전해석코드 개발을 위한 연구에 있어서 제어측면이나 경제적인 측면에서 많은 비용절감의 효과를 얻을 수 있을 것으로 기대된다.

참 고 문 헌

A. A. Wragg, "Free Convection Mass Transfer at Horizontal Electrode," *Electrochimica Acta*, Vol. 13, pp. 2159-2165, 1968.

A. Bejan, *Convection Heat Transfer*, New York, John Wiley & Sons, INC., 1984.

A. Bejan, *Heat Transfer*, New York, John Wiley & Sons, INC., 1993.

A. Bejan, "Note on Gill's Solution for Free Convection in a Vertical Enclosure," *J. Fluid Mech.*, Vol. 90, pp. 561-568, 1979.

A. E. Gill, "The Boundary Layer Regime for Convection in a Rectangular Cavity," *J. Fluid Mech.*, Vol. 26, pp. 515-536, 1966.

A. F. J. Smith and A. A. Wragg, "An Electrochemical Study of Mass Transfer in Free Convective at Vertical Arrays of Horizontal Cylinders," *Journal of Applied Electrochemistry*, Vol. 4, pp. 219-228, 1974.

C. R. Wike and C. W. Tobias, et al., "Free-Convection Mass Transfer at Vertical Plates," *Chemical Engineering Progress*, 49, No. 12, pp. 663-674, 1953.

D. E. Cormack, L. G. Leal and J. H. Seinfeld, "Natural Convection in a Shallow Cavity with Differentially Heated End Walls," Pt. 2, Numerical Solution, *J. Fluid Mech.* Vol. 65, Pt. 2, pp. 231-246, 1974.

D. W. Pepper and S. D. Harris, "Numerical Simulation of Natural Convection in Closed Containers by a Full Implicit Method," *J. of Fluid Eng.*, Vol. 99, pp. 649-656, 1977.

E. J. Fenech and C. W. Tobias, "Mass Transfer by Free Convection at Horizontal Electrodes," *Electrochimica Acta*, Vol. 2, pp. 311-325, 1960.

E. R. G. Eckert and W. O. Carlson, "Natural Convection in an Air Layer Enclosed by Two Vertical Plates with Different Temperature," *Int. J. Heat Mass Transfer*, Vol. 2, pp. 106-120, 1961.

G. K. Batchelor, "Heat Transfer by Free Convection across a Closed Cavity between Vertical Boundaries at Different Temperature," *Appl. Math*, Vol. 12, pp. 209-233, 1954.

G. Murphy, *Similitude in Engineering*, New York, Ronald Press, 1950.

G. S. Shiralkar and C. L. Tien, "A Numerical Study of Laminar Natural Convection in Shallow Cavities," *J. Heat Transfer*, Vol. 103, pp. 226-231, 1981.

H. D. Chiang and R. J. Goldstein, "Application of the Electrochemical Mass Transfer Technique to the Study of Buoyancy-Driven Flows," *Proc. 4th Int. Symp. Transport Phenomena in Heat Mass Transfer*, Sydney, Vol. 1, pp. 1-25, 1991.

I. Catton, "Natural Convection in Enclosures," *Heat Transfer*, Vol. 6, pp. 13-43, 1978.

Jong-Hwa Jang, et al, "Basic Study on High Temperature Gas-cooled Reactor Technology for Hydrogen Production," RR-2435, Korea Atomic Energy Research Institute, 2003.

Jian Kang Li, "Studies of Buoyancy-influenced Convective Heat Transfer to Air in a Vertical Tube," Ph. D. Thesis, The Department of Engineering, University of Manchester, 1994.

J. O. Wilkes and S. W. Churchill, "The Finite-Difference Computation of Natural Convection in a Rectangular Enclosure," *A.I.Ch.E. Journal*, Vol. 12, pp. 161-166, 1966.

J. R. Selman and J. S. Newman, "Free-Convection Mass Transfer with a Supporting Electrolyte," *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 118, pp. 1070-1078, 1971.

J. Tichy and A. Gadgil, "High Rayleigh Number Laminar Convection in Low Aspect Ratio Enclosures with Adiabatic Horizontal Walls and Differentially Heated Vertical Walls," *J. Heat Transfer*, Vol. 104, pp. 103-110, 1982.

J. W. Elder, "Laminar Free Convection in a Vertical Slot," *J. Fluid Mech.*, Vol. 23, 1965, pp. 77-98 / "Turbulent Free Convection in a Vertical Slot," *J. Fluid Mech.*, Vol. 23, pp. 99-111, 1965.

M. E. Newell and F. W. Schmidt, "Heat Transfer by Natural Convection within Rectangular Enclosures," *J. Heat Transfer*, Vol. 92, pp. 159-167, 1970.

M. Jakob, *Heat Transfer*, Vol. 1, Wiley, New York, 1949.

M. M. Zaki, I. Nirdosh and G. H. Sedahmed, "Forced Convection Mass Transfer inside Large Hemispherical Cavities under Laminar Flow Conditions," *Chem. Eng. Comm.* Vol. 159, pp. 161-171, 1997.

N. C. Markatos and K. A. Pericleous, "Laminar and Turbulent Natural Convection in An Enclosed Cavity." *Int. J. Heat Mass Transfer*, Vol. 27, pp. 755-772, 1984.

Newman, J. S., *Electrochemical Systems*, Prentice-Hall, Englewood, 1973.

R. F. Bergholz, "Instability of Steady Natural Convection in a Vertical Fluid Layer," *J. Fluid Mech.*, Vol. 84, pp. 743, 1978.

S. A. Korpela, Y. Lee and J. E. Drummond, "Heat Transfer through a Double Pane Window," *J. Heat Transfer*, Vol. 104, pp. 539-544, 1982.

Sang-Hyuk Ko, Deok-Won Moon and Bum-Jin Chung, "Applications of Electroplating Method for Heat Transfer Studies Using Analogy Concept," *Nuclear engineering and Technology*, Vol. 38, pp. 251-258, 2006.

S. Kakaç, R. K. Shah and W. Aung, *Handbook of Single-phase Convective Heat Transfer, Ch. 13*, New York, Wiley, 1987.

S. S. Hsieh and C. Y. Wang, "Experimental Study of Three-dimensional Natural Convection in Enclosures with Different Working Fluids," *Int. J. Heat Mass Transfer*, Vol. 37, pp. 2687-2698, 1994.

S. W. Churchill, C. V. S. Patterson and H. H. S. Chu, "The Effects of Heater Size, Location, Aspect Ratio and Boundary Condition on Two-dimensional, Laminar, Natural Convection in Rectangular Channels," *J. Heat Transfer*, Vol. 98, pp. 194-201, 1976.

S. W. Churchill and H. H. S. Chu, "Correlating equations for laminar and turbulent free convection from a vertical plate," *Int. J. Heat Mass Transfer*, Vol. 18, pp. 1323-1329, 1975.

Thomas B. Drew, et al., *Advances in Chemical Engineering*, Academic Press, New York and London, Vol. 10, 1978.

V. G. Levich, *Physicochemical Hydrodynamics*, Prentice-Hall, Englewood, 1962.

Wilfred E. Baker and Peter S. Westine, *Similarity Methods in Engineering Dynamics-Theory and Practice of Scale Modeling*, Southwest Research Institute, 1973.

W. J. Moore, *Physical Chemistry*, Prentice-Hall, Englewood, 1972.

W. M. M. Schinkel, S. J. M. Linhorst and C. J. Hoogendoorn, "The Stratification in Natural Convection in Vertical Enclosures," *J. Heat Transfer*, Vol. 105, pp. 267-272, 1983.

W. P. Graebel, "The Influence of Prandtl Number on Free Convection in a Rectangular Cavity," *Int. J. Heat Mass Transfer*, Vol. 24, pp. 125-131, 1981.



감사의 글

‘28년’이라는 시간 동안 자라온 한 그루의 나무에 또 하나의 열매가 결실을 맺었습니다. 이 작은 열매의 결실이 있기까지 너무도 많은 분들의 관심과 도움이 있었습니다. 좁은 지면에 그 분들을 일일이 열거하면서 감사의 마음을 전하지는 못하지만 이 모든 것이 결코 저 혼자만의 힘으로 이룬 것이 아니었음을 고백하지 않을 수 없습니다.

우선, 모자란 저에게 학문의 길을 열어주시고 학문적인 지도뿐만 아니라 삶의 태도에 대해서 일깨워주시며, 포기하고 싶은 순간에 인생의 끈을 놓지 않게 이끌어 주신 지도 교수이신 정범진 선생님께 머리 숙여 깊은 감사드립니다. 그리고 저의 미흡한 논문을 자상하게 심사해 주시고 아낌없는 격려와 지도를 하여 주신 이현주 선생님과 김 신 선생님은 물론 에너지공학과 모든 선생님들께 감사의 말씀을 드립니다.

학부 3학년 때 첫 발을 내딛고 석사 과정을 마치기까지 4여년이라는 시간을 원자력안전실험실이란 한 울타리에서 보내면서 항상 많은 조언과 격려를 아끼지 않은 형석이형, 상혁이형, 두혁이형에게도 지면을 빌어 감사의 뜻을 전합니다. 그리고 바쁜 학과 업무 와중에도 늦은 밤까지 곁에서 실험을 도와준 봉진이에게도 고맙다는 말을 전하며 실험실에 들어온 지 얼마되지 않은 후배들, 경욱이와 정환이가 나날이 진보하기를 바랍니다.

또한 논문이 완성되기까지 많은 도움을 주신 고영주 선배님, 실험에 필요한 자재의 보급에 힘써주신 고태경 선배님, 항상 저를 다독거리며 격려해 주신 준호형과 지훈이형을 비롯한 여러 대학원 선배님들께 감사의 말씀을 드립니다. 그리고 서로에게 위로와 격려가 되어준 대학원 동기 재철이와 희철이에게도 고마움을 전하며 곁에서 많은 힘이 되어 주었던 대학원 후배들에게도 고맙다는 말을 전합니다. 또한 본 연구 활동의 제반 연구비를 지원해 주신 과학기술부와 한국과학재단에 감사드립니다.

끝으로 항상 한결같은 사랑과 믿음으로 멀리서나마 자식을 걱정하시는 부모님과 늘 저의 든든한 버팀목이 되어 주시는 형님 내외분께 진심으로 감사드리며, 손자에 대한 근심과 걱정으로 잠을 못 이루시는 할머니님의 건강을 기원하며 세계 사랑과 용기를 심어준 모든 분들께 감사의 마음과 함께 이 논문을 드립니다.