

## 전파이론을 통한 NH<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O 흡수과정의 마란고니 대류 안정성 해석

김 제 익, 최 창 균<sup>†</sup>, 강 용 태<sup>\*</sup>

서울대학교 응용화학부, <sup>\*</sup>경희대학교 기계산업시스템공학부

### Stability Analysis of Marangoni Convection for NH<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O Absorption Process

Jake Kim, Chang Kyun Choi<sup>†</sup>, Yong Tae Kang<sup>\*</sup>

School of Chemical Engineering, Seoul National University, Seoul 151-744, Korea

<sup>\*</sup>College of Mechanical & Industrial System Engineering, Kyunghee University, Suwon 449-701, Korea

(Received January 15, 2002; revision received April 29, 2002)

**ABSTRACT:** Convective instability driven by surface tension is analyzed in an initially quiescent water absorbing ammonia gas using the linear stability theory. The propagation theory is adapted to find the critical conditions of the onset of solutal Marangoni convection. In this theory, the solutal penetration depth is chosen as the length scale factor. The results show that the liquid layer becomes more stable with decreasing the Schmidt number. It is interesting that for a smaller Biot number than 100, the system becomes stable with decreasing Bi but for a larger Bi, it becomes unstable with decreasing Bi.

**Key words:** Absorption(흡수), Surface tension(표면장력), Marangoni convection(마란고니 대류), Ammonia(암모니아), Water(물)

#### 기 호 설 명

$a$  : 무차원 파수  
 $a_x$  :  $x$ -방향의 무차원 파수  
 $a_y$  :  $y$ -방향의 무차원 파수  
Bi : Biot 수,  $k_g d / D_l$   
 $C$  : 농도 [mol/m<sup>3</sup>]  
 $D$  : 미분연산자  
 $D_l$  : 액상에서의 확산계수 [m<sup>2</sup>/s]  
 $d$  : 유체층의 두께 [m]  
 $H$  : Henry 상수 [J/molK]

$i$  : 허수  
 $k_g$  : 기상에서의 물질전달계수 [m/s]  
Ma : Marangoni 수,  $\gamma d C^* / \mu D_l$   
 $P$  : 압력 [N/m<sup>2</sup>]  
 $S$  : 표면장력 [N/m]  
Sc : Schmidt 수,  $\nu / D_l$   
 $t$  : 시간 [s]  
 $U$  : 속도 벡터 [m/s]  
 $W$  : 수직 속도 성분 [m/s]  
 $w$  : 무차원 속도 성분

#### 그리스 문자

$\gamma$  : 농도에 따른 표면장력 구배 [Nm<sup>2</sup>/mol]  
 $\delta_\phi$  : 무차원 물질 침투 깊이

<sup>†</sup> Corresponding author

Tel.: +82-2-880-7436; fax: +82-2-888-7295

E-mail address: ckchoi@snu.ac.kr

- $\zeta$  : 유사변수
- $\mu$  : 점도 [Pa · s]
- $\nu$  : 동점도 [m<sup>2</sup>/s]
- $\rho$  : 밀도 [kg/m<sup>3</sup>]
- $\tau$  : 무차원 시간
- $\phi$  : 무차원 농도

**상첨자**

- \* : 교란량의 진폭함수

**하첨자**

- c* : 임계상태
- g* : 기체상태
- i* : 초기상태
- s* : 표면
- 0 : 기본상태
- 1 : 교란상태
- $\infty$  : 기상에서의 평균 상태

**1. 서 론**

어떤 계에 열 혹은 물질 이동이 일어나면 적당한 조건이 충족되는 경우 자연대류가 발생하게 된다. 자연대류를 발생시키는 주요 요인으로는 부력과 표면장력을 들 수 있다. 자연대류는 열 혹은 물질의 전달속도를 증가시키는 반면 제품의 불균일성을 초래하기도 한다. 자연대류에 대한 연구의 중요성은 기초 학문 분야뿐 아니라 정밀 유동제어가 필수적인 많은 공정 분야에서 날로 높아져 가고 있다.

Bénard<sup>(1)</sup>가 실험을 통하여 대류세포를 관찰한 이후, Pearson<sup>(2)</sup>이 표면장력효과를 고려하여 계의 해석을 처음 시도하였다. Sterling and Scriven<sup>(3)</sup>은 물질전달계에 대한 안정성 해석을 수행하여 계면대류의 발생을 보였다. Brian et al.<sup>(4)</sup>은 여러 물질에 대한 탈착실험을 수행하여 Marangoni 대류가 물질전달 속도를 증가시키는 것을 보고하였다. Kang et al.<sup>(5)</sup>은 전파이론을 적용하여 급격한 탈착계의 해석을 통하여 전파이론이 물질전달계의 연구에도 적용 가능함을 보였다.

본 연구는 기상의 암모니아가 액상의 물층으로

흡수가 일어나는 계를 모델링하고 전파이론을 적용하여 안정성 해석을 수행하는 데 그 목적이 있다.

**2. 모델링**

기상의 암모니아가 열역학적 구배에 의해 기-액 계면을 통하여 액상의 물로 흡수될 때 농도변화에 따른 표면장력의 변화가 일어나게 된다. 이로 말미암아 Marangoni 대류가 발생하게 되는데 이에 해당하는 계의 그림을 Fig. 1에 나타내었다. 계의 단순화를 위해서 흡수열이 무시되는 등온계를 가정하였다. 표면은 굴곡이 없이 평평하며 Gibbs 흡착층이 존재하지 않고 표면물질 축적과 표면대류가 발생하지 않음을 또한 가정하였다. 용액은 묽은 비전해질 Boussinesque 용액으로 유체층 내에서는 Fick 법칙이 적용되고 기상에서의 용질의 부분 압력과 액상에서의 용질의 농도 사이에는 Henry의 법칙이 적용된다. 대류를 발생시키는 근본요인은 표면장력뿐이며 따라서 부력의 효과는 무시된다. 표면장력은 암모니아 농도가 증가함에 따라 선형적으로 감소한다. 위의 가정들을 적용하여 지배방정식을 구성하면 다음과 같다.

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

$$\left( \frac{\partial}{\partial t} + \mathbf{U} \cdot \nabla \right) \mathbf{U} = -\frac{1}{\rho} \nabla P + \nu \nabla^2 \mathbf{U} \tag{2}$$

$$\left( \frac{\partial}{\partial t} + \mathbf{C} \cdot \nabla \right) \mathbf{C} = D_l \nabla^2 \mathbf{C} \tag{3}$$

$$S = S_0 - \gamma(C - C_i) \tag{4}$$

기본량을 확산에 의해서만 물질전달이 이루어지는 상태에서의 값이라고 하고, 그 값과 교란량의 선형함수로 대류상태를 표현한다. 이 관계식을 위의 식들에 대입한 후 교란량의 제곱 이상의

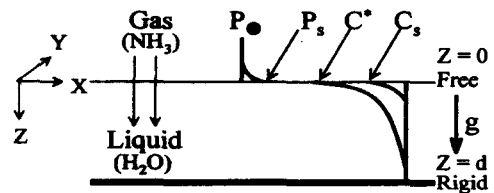


Fig. 1 Schematic diagram of system absorbed from gas to liquid layer.

항을 무시하는 선형안정성 이론을 적용한 다음 압력항을 소거하면 다음의 교란식을 얻을 수 있다.

$$\left(\frac{\partial}{\partial t} - \nu \nabla^2\right) \nabla^2 W_1 = 0 \quad (5)$$

$$\left(\frac{\partial}{\partial t} - D_i \nabla^2\right) C_1 = -W_1 \frac{\partial C_0}{\partial Z} \quad (6)$$

자유경계면에서 물질전달평형식은 다음과 같이 표현된다.

$$-D_i \frac{\partial C}{\partial Z} = k_s(P_\infty - P_s) = k_g(C^* - C_s) \quad \text{at } Z=0 \quad (7)$$

여기서 속도단위를 갖는 기상에서의 물질전달계수  $k_g$ 는  $Hk_s$ 이다. 자유경계면에서는 점성력과 표면장력이 힘의 균형을 이루고 있는데, 수치식에 연속식을 적용하면<sup>(6)</sup> Pearson<sup>(2)</sup>과 동일한 경계조건을 얻을 수 있다.

$$\mu \frac{\partial^2 W_1}{\partial Z^2} = \gamma \nabla_1^2 C_1 \quad \text{at } Z=0 \quad (8)$$

각 물리량들을 길이  $d$ , 시간  $d^2/D_i$ , 속도  $D_i/d$ , 기본농도  $C^*$ , 교란농도  $\mu D_i / \gamma d a^2$ 의 척도로 무차원한다.

교란량들의 2차원 평면의 주기적 파동성을 가정하여 교란량을 정규형태로 표시하면 다음과 같다.

$$(w_1, \phi_1) = [w_1^*(\tau, z), \phi_1^*(\tau, z)] \exp[i(a_x x + a_y y)] \quad (9)$$

### 3. 기본농도분포

기본농도분포는 다음의 무차원화된 지배방정식과 경계조건에 따라 결정된다.

$$\frac{\partial \phi_0}{\partial \tau} = \frac{\partial^2 \phi_0}{\partial z^2} \quad (10)$$

$$\phi_0 = 0 \quad \text{at } \tau = 0 \quad (11.1)$$

$$-\frac{\partial \phi_0}{\partial z} = \text{Bi}(1 - \phi_0) \quad \text{at } z = 0 \quad (11.2)$$

$$\frac{\partial \phi_0}{\partial z} = 0 \quad \text{at } z = 1 \quad (11.3)$$

위 식을 주어진 초기조건과 경계조건에 따라 해를 구하면 Graetz 형의 완전해와 Leveque 형의 근사해를 구할 수 있다.

Graetz type

$$\phi_0 = 1 - 2\text{Bi} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\exp(-\alpha_n^2 \tau) \cos[\alpha_n(1-z)]}{(\text{Bi}^2 + \text{Bi} + \alpha_n^2) \cos \alpha_n} \quad (12)$$

Leveque type

$$\begin{aligned} \phi_{0,a} = & \left[ \text{erfc} \frac{z}{2\sqrt{\tau}} + \text{erfc} \left( \frac{2-z}{2\sqrt{\tau}} \right) \right] \\ & - \exp(\text{Bi}z + \text{Bi}^2\tau) \\ & \times \text{erfc} \left[ \text{Bi}\sqrt{\tau} + \frac{z}{2\sqrt{\tau}} \right] \\ & - \exp(\text{Bi}(2-z) + \text{Bi}^2\tau) \\ & \times \text{erfc} \left[ \text{Bi}\sqrt{\tau} + \frac{(2-z)}{2\sqrt{\tau}} \right] \end{aligned} \quad (13)$$

여기서  $\alpha_n$ 은  $\alpha_n \tan \alpha_n = \text{Bi}$ 을 만족시키는 값이다. 그런데 고려하는 흡수계에서 Bi는 대략  $10^3$  이상의 크기를 갖는다.<sup>(4,7)</sup> 따라서 Bi가 충분히 큰 경우  $z=0$ 에서  $\phi_0=1$ 의 등농도 조건을 만족하는 해를 구할 수 있다.

$$\begin{aligned} \phi_{0,b} = & \sum_{n=0}^{\infty} (-1)^n \left\{ \text{erfc} \frac{2n+z}{2\sqrt{\tau}} \right. \\ & \left. + \text{erfc} \frac{2n+2-z}{2\sqrt{\tau}} \right\} \end{aligned} \quad (14)$$

표면농도가 일정한 경우 표면장력의 효과가 없

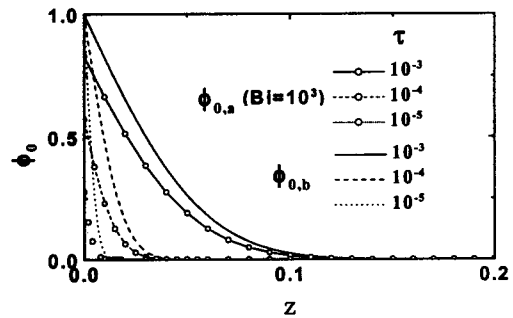


Fig. 2 Basic concentration profiles for various  $\tau$ .

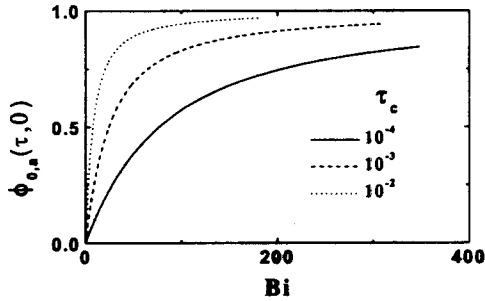


Fig. 3 Surface basic concentration with respect to Bi for various  $\tau_c$ .

어져 대류가 발생하지 않는다.<sup>(2)</sup> 그러나 본 연구에서는 기본 상태에서만 등농도 조건을 가정하고 대류발생 상태에서는 Bi를 고려하였다. 따라서 기-액 계면에서는 물질전달에 의한 농도 교란량이 존재하여 Marangoni 대류의 발생을 견지할 수 있다. 이러한 가정의 타당성은 수치해석을 통하여 얻은 결과를 이용하여 검증할 것이다.

식(13)과 식(14)를 비교하여 기본 농도에 대한  $\tau$ 의 영향을 나타낸 것이 Fig. 2이다. 앞의 경계 조건에서 알 수 있듯이  $\phi_{0,a}$ 는 표면농도가 Bi에 따라 변하는 반면,  $\phi_{0,b}$ 는 1로 일정하게 유지되고 있다.  $\tau$ 가 커짐에 따라 계의 침투 깊이가 깊어지고 계가 점점 불안정해짐을 예상할 수 있다.  $\phi_{0,a}$ 의 표면농도에 대한 Bi의 영향을 Fig. 3에 도시하였다. 각  $\tau$ 에 대해서 표면농도는 Bi가 증가함에 따라 초기에 급격히 증가하다가 점차 일정한 값으로 수렴함을 보인다.

4. 전파이론

열전달계에서 기본온도분포가 비선형인 경우에 대한 대류발생 임계시점에 대한 연구가 수행되어 왔다. 기본상태에서의 시간의존함을 무시하고 교란상태에서만 시간의 영향을 고려한 동결시간모델(frozen-time model),<sup>(8,9)</sup> 증폭률을 상정한 증폭이론(amplification theory),<sup>(10)</sup> 대류발생조건의 하한치를 제시한 에너지법(energy method)<sup>(11)</sup> 등이 그 예이다. 본 연구에서는 열전달계의 해석에서 그 실효성이 입증된 전파이론을 적용하였는데, 길이 차원을 열 침투 깊이로 재척도하는 방법을 그 특징으로 한다. 열전달계와 물질전달계 사이의 상

사성에 주목하여 본 연구에서는 길이 차원을 농도 침투 깊이로 재척도하고, 열 침투 깊이의 시간의존 성질을 고려하여 유사변수를 도입하였다.

표면에서 힘의 평형식을 고려하여 차원해석을 수행하면 다음의 결과를 얻을 수 있다.

$$\frac{w_1}{\delta_\phi^2} \sim \phi_1 \tag{15}$$

위의 상관관계로부터 무차원 침투 깊이  $\delta_\phi$ 가  $\sqrt{\tau}$ 에 비례한다는 사실을 적용시키면  $w_1/\phi_1$ 은  $\tau$ 의 척도를 갖는다. 이 관계를 유사변수와 함께 진폭함수에 도입하면 다음의 관계식을 얻는다.

$$[w_1^*(\tau, z), \phi_1^*(\tau, z)] = [\tau w^*(\zeta), \phi^*(\zeta)] \tag{16}$$

여기서 유사변수  $\zeta$ 는  $z/\sqrt{\tau}$ 를 의미한다. 이 관계식을 교란식들에 적용하면 다음의 안정성 방정식을 얻는다.<sup>(5)</sup>

$$\left[ (D^2 - a^{*2})^* + \frac{1}{2Sc} \times (\zeta D^3 - a^{*2}\zeta D + 2a^{*2}) \right] = 0 \tag{17}$$

$$\left[ D^2 + \frac{1}{2} \zeta D - a^{*2} \right] \phi^* - Ma^* a^{*2} w^* D \phi_0 = 0 \tag{18}$$

여기서 보정된 파수  $a^* = a\sqrt{\tau}$ , 보정된 Ma 수  $Ma^* = Ma\sqrt{\tau}$ 이다. 경계조건은 다음과 같다.

$$w^* = D^2 w^* + \phi^* = D \phi^* - Bi^* \phi^* = 0 \text{ at } \zeta = 0 \tag{19.1}$$

$$w^* = D w^* = D \phi^* = 0 \text{ at } \zeta = 1/\sqrt{\tau} \tag{19.2}$$

여기서 보정된  $Bi^* = Bi\sqrt{\tau}$ 이다.

위에 구성된 안정성 방정식은 Ma와  $a$ 를 고유치로 갖는 고유치 문제이며, 대류발생시에는 그에 대응되는 유일한 임계값  $Ma_c, a_c, \tau_c$ 가 존재한다. 이는 고유치 문제가 갖고 있는 결정론적 특성을 드러낸 것이다. 전파이론은 동결시간모델과 같이 교란이 시간적 거동을 고정하지 않고 대류발생 임계시점에 시각을 고정함으로써 Sc의 영

향을 고려할 수 있는 등 계의 해석을 용이하게 한다.

자세한 수치해법과정은 Kang et al.<sup>(5)</sup>의 논문에 서술되어 있다.

5. 결 과

수치해석 결과 얻어진 한계안정성 곡선을 Fig. 4에 나타내었다. 여기서 기본농도분포의 시간척도(time scale)와 교란상태에서의 시간척도는 동일하며, 이는 기본농도분포의 성장과 교란의 성장이 동시에 발생한다는 것을 의미한다. 곡선의 윗 부분은 불안정한 영역을, 아래 부분은 안정한 영역을 나타내며 극소점에서의 수치가 대류발생 임계조건이 된다. 기본농도분포와 동일한 시간범위 내에서 임계시간은  $\tau_c^{1/2} Ma = 3020$ 의 관계가 있고, 주어진 Ma에 대하여 마란고니 대류가 발생하는 임계시간을 결정해 준다. 점성력과 물질확산력의 비를 의미하는 Sc가 계의 안정성에 미치는 영향을 Fig. 5에 도시하였는데, 열전달 계에서의 Prandtl 수의 영향과 마찬가지로 계를 불안정화시키는 요인으로 작용함을 알 수 있다. 이는

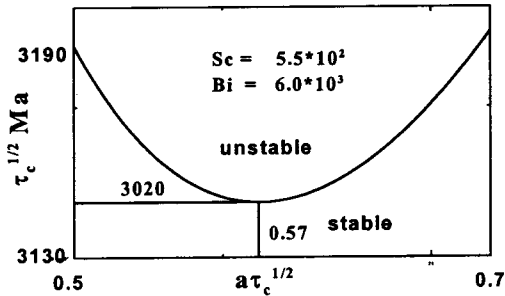


Fig. 4 Marginal stability curve.

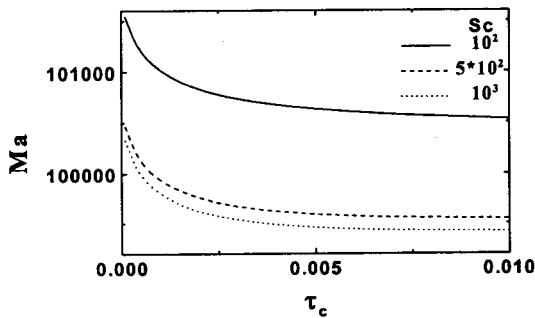


Fig. 5 Ma with respect to critical time for various Sc.

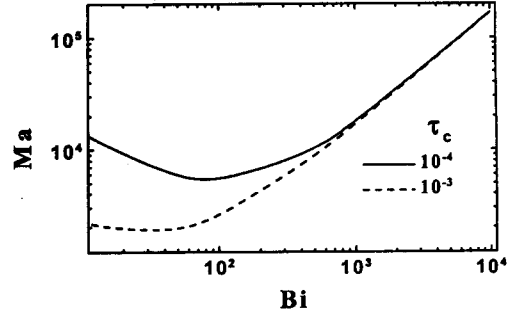


Fig. 6 Ma with respect to Bi for various  $\tau_c$ .

Sc가 클수록 불안정화 요인인 점성력이 안정화 요인인 확산력에 비해 상대적으로 증가하여 계가 쉽게 불안정하게 되기 때문이다. Fig. 6은 Bi가 작은 영역에 대해서는  $\phi_{0,a}$ 의 기본농도분포를 적용하고, Bi가 큰 영역에서는  $\phi_{0,b}$ 를 적용하여 안정성 해석을 수행하여 얻은 결과이다. Bi가 작은 영역에서는 Bi가 증가함에 따라 계가 점점 불안정해지고, Bi가 큰 영역에서는 그 반대의 결과가 나타났다. 이는 Bi가 큰 경우에는 경계조건이 등농도조건이 되어 표면에서 교란량이 사라지기 때문에 나타나는 현상이다. Bi가 작은 경우에 대해서는 Fig. 3에 나타난 것처럼 Bi가 작아질수록 표면농도가 영에 이르게 되어 더 이상 표면에서 기본농도 자체가 존재하지 않는 결과를 초래한다. 양 극단의 경우 기본농도분포의 부재와 교란량의 부재로 인한 안정성이 획득됨을 알 수 있고 그 영향의 경향이 변하는 임계 Bi가 존재함을 알 수 있다. Bi가 큰 영역에서는 흥미롭게도  $\tau_c$ 에 관계없이 Ma와 Bi 사이에 선형적 관계가 나타남을 보였다. Fig. 3의 검토에서 표면농도가 급격히 감소하는 영역과 거의 일정하게 유지되는 영역을 구분하였는데, 그 영역들을 Fig. 6에 적용시켜 보면 임계 Bi 영역과 일치하였다. 이는 표면의 상태가 계의 불안정성과 밀접한 관련이 있기 때문인 것으로 사료된다.

6. 결 론

암모니아-물 흡수계에 대하여 전파이론을 적용하여 대류 불안정성을 해석한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

(1) 기본상태와 대류상태에서 서로 다른 경계 조건의 사용이 가능함을 알 수 있었다.

(2) Sc는 계의 불안정화 요인으로 작용한다.

(3) Bi는 대류 불안정에 미치는 영향이 바뀌는 임계영역이 존재하며 그 영역은 표면농도분포에 영향을 받는다.

위와 같이 도출한 결론으로부터 최적의 Marangoni 대류발생 임계시점을 예측할 수 있으며, 예측한 임계시점을 초기조건으로 하여 얻어진 Marangoni 대류의 수치모사에 관한 결과는 흡수기의 최적설계 및 최적의 첨가제 선정에 직접 응용될 수 있다.

### 후 기

본 연구는 2001년도 한국과학재단 목적기초연구(과제번호: R01-2001-00398) 지원으로 수행되었음.

### 참고문헌

1. Bénard, H., 1901, Les tourbillons cellulaires dans une nappe liquide transportant de la chaleur par convection en régime permanent, Ann. Chem. Phys., Vol. 23, pp. 62-144.
2. Pearson, J. R. A., 1958, On convection cells induced by surface tension, J. Fluid Mech., Vol. 4, pp. 489-500.
3. Sterling, C. V. and Scriven, L. E., 1959, Interfacial turbulence: hydrodynamic instability and the Marangoni effect, AIChE J., Vol. 5, pp. 514-523.
4. Brian, P. L. T., Vivian, J. E. and Mayr, S. T., 1971, Cellular convection in desorbing surface-tension lowering solutes from water, Ind. Eng. Chem. Fundam., Vol. 10, pp. 75-83.
5. Kang, K. H. and Choi, C. K., 2000, Onset of solutal Marangoni convection in a suddenly desorbing liquid layer, AIChE J., Vol. 46, pp. 15-23.
6. Smith, K. A., 1978, On convective instability induced by surface-tension gradients, J. Fluid Mech., Vol. 24, pp. 401-414.
7. Tan, K. K. and Thorpe, R. B., 1999, The onset of convection induced by buoyancy during gas diffusion in deep fluids, Chem. Eng. Sci., Vol. 54, pp. 4179-4187.
8. Lick, W., 1965, The instability of a fluid layer with time dependent heating, J. Fluid Mech., Vol. 21, pp. 565-576.
9. Currier, I. G., 1967, The effect of heating rate on the stability of stationary fluids, J. Fluid Mech., Vol. 29, pp. 337-347.
10. Foster, T. D., 1965, Stability of a homogeneous fluid cooled uniformly from above, Phys. Fluids, Vol. 8, pp. 1249-1257.
11. Wankat, P. C. and Homsy, G. M., 1977, Lower bounds for the onset time of instability in heated layers, Phys. Fluids, Vol. 20, pp. 1200-1201.