

계면활성제가 포함된 삼성분계 해석을 통한 마란고니 대류 발생 연구

김 제 익, 강 용 태^{*†}, 최 창 균

서울대학교 응용화학부, ^{*}경희대학교 기계산업시스템공학부

Onset of Marangoni Convection in a Ternary Mixture with Surfactant

Jake Kim, Yong Tae Kang^{*†}, Chang Kyun Choi

College of Chemical Engineering, Seoul National University, Seoul 151-742, Korea

^{}College of Mechanical & Industrial Systems Engineering, Kyunghee University, Yongin 449-701, Korea*

(Received May 9, 2003; revision received October 4, 2003)

ABSTRACT: The objective of this study is to investigate the effect of surfactant on the onset of Marangoni convection adapting a non-linear surface equation of state. The surface tension gradient with respect to the absorbate concentration, γ , is linearly related to the surface concentration of a surfactant with a coefficient κ_A . The numerical results show that the role of the initial surfactant concentration to Marangoni instability changes from the stabilizer to the destabilizer depending on the change of the sign of κ_A from negative to positive. It is concluded that for $\kappa_A > 0$ there is a critical modified Marangoni number of surfactant M_{Ac}^* above which liquid layer is always unstable against long wave disturbances.

Key words: Absorption(흡수), Surface tension(표면장력), Marangoni convection(마란고니 대류), Surfactant(계면활성제)

기 호 설 명

a : 무차원 파수

Bi : Biot 수, hd/D_l

Bi^* : 수정인자, $Bi\sqrt{\tau}$

C : 농도 [mol/m^3]

C^* : 기상의 압력과 평형을 이루는 농도 [mol/m^3]

D : 미분 연산자, $d/d\zeta$

d : 유체층의 두께 [m]

D_l : 액상에서의 확산계수 [m^2/s]

D_s : 표면에서의 확산계수 [m^2/s]

h : 기상에서의 물질전달계수 [m/s]

K : Langmuir 상수 [m^3/mol]

M : 흡수제 기준 Marangoni 수, $\kappa dC^*/\mu D_l$

M^* : 수정인자, $M\sqrt{\tau}$

M_A : 계면활성제 기준 Marangoni 수,

$\kappa_A \Gamma_{A,0} dC^*/\mu D_l$

M_A^* : 수정인자, $M_A\sqrt{\tau}$

R : 이상기체 상수

R_A : 확산계수의 비, $D_{s,A}/D_l$

S : 표면장력 [N/m]

Sc : Schmidt 수, ν/D_l

T : 온도 [K]

[†] Corresponding author

Tel.: +82-31-201-2990; fax: +82-31-201-8106

E-mail address: ytkang@khu.ac.kr

w : 무차원 속도 성분

그리스 문자

γ : 흡수제 농도에 따른 표면장력 구배 [Nm^2/mol]

Γ : 표면농도 [mol/m^2]

κ : 흡수제 농도에 따른 표면장력 구배 [Nm^2/mol]

κ_A : 계면활성제 농도 따른 γ 의 구배 [Nm^4/mol^2]

ζ : 유사변수, $z/\sqrt{\tau}$

μ : 점도 [$\text{Pa} \cdot \text{s}$]

ν : 동점도 [m^2/s]

τ : 무차원 시간

ϕ : 무차원 농도

상첨자

* : 교란량의 진폭함수

하첨자

A : 계면활성제

c : 임계상태

i : 초기상태

m : 최대값

0 : 기본상태

1. 서 론

흡수식 냉동기 중 흡수기에서 발생하는 마란고니 대류가 열 및 물질전달 성능을 급격히 향상시킨다는 사실이 보고된 이후, 이와 관련한 많은 연구들이 수행되어 왔다.⁽¹⁾ 이 중 특히 마란고니 대류 발생 메커니즘에 대해서는 실험적 연구⁽²⁾와 안정성 해석을 바탕으로 한 이론적 연구^(3,4)가 병행되고 있다. Kren et al.⁽⁵⁾은 마란고니 대류의 보다 정확한 이해를 위해서는 평형상태에서의 표면장력 대신 표면장력의 시간에 따른 동적 상태를 나타내는 동적 표면장력(dynamic surface tension)을 고려해야 함을 주장하였다. Zhou and Herold⁽⁶⁾는 기상의 계면활성제가 용액 중 계면활성제보다 계면활성제의 표면상태에 큰 영향을 미친다는 “기체 계면활성제 이론”(vapor surfactant theory)을

제안하였으며, Kim et al.⁽⁷⁾은 흡수성능을 촉진시키는 계면활성제의 흡수 촉진농도가 존재함을 실험적으로 보였다. 또 Kang et al.⁽²⁾은 여러 알콜계 첨가제들의 농도에 따른 마란고니 대류 발생 여부를 조사하여, 몇몇 알콜에 대하여 임계 이상의 농도가 첨가되었을 때 마란고니 대류가 발생함을 보고하였다. 이러한 일련의 연구들은 계면활성제가 마란고니 대류 발생에 미치는 영향에 대한 연구가 필요함을 내포하고 있으며, 이러한 요구로 말미암아 기존의 선형상태 모델^(3,8)의 수정이 불가피하게 되었다.

최근 Kim et al.⁽⁴⁾은 선형 표면상태 모델에서의 안정성 해석을 수행하여 초기 계면활성제의 농도 및 표면장력의 계면활성제의 농도에 따른 구배가 계를 안정화시킨다는 결과를 보고하였으며, 더불어 기상의 물질전달 조건이 마란고니 대류 발생에 중요한 역할을 한다고 보고하였다.

본 연구에서는 Kim et al.⁽⁴⁾의 연구를 비선형 표면상태 모델에 적용 확장한 것으로 계에 적합한 비선형 상태방정식을 구성하고, 전파이론을 통한 안정성 해석을 수행하여 계면활성제가 삼성분계 표면에서 마란고니 대류 발생에 미치는 영향을 이론적으로 고찰하는 데 목적이 있다.

2. 표면상태 모델

표면에서의 열역학적 해석에 따르면 표면농도 Γ 와 용액 내의 농도 C 사이에는 다음과 같은 Gibbs 흡착관계식이 성립함을 알 수 있다.⁽⁹⁾

$$\Gamma = -\frac{1}{RT} \left(\frac{\partial S}{\partial \ln C} \right)_T \quad (1)$$

표면과 용액 간의 용질의 물질전달을 고려하면 다음과 같은 Langmuir 흡착식을 유도할 수 있다.

$$\Gamma = \Gamma_m \frac{KC}{1+KC} \quad (2)$$

식(2)를 식(1)에 대입하여 표면장력에 대하여 정리하면 다음의 잘 알려진 표면에서의 비선형상태식, Szyszkowski 식을 얻을 수 있다.⁽⁹⁾

$$S = S_i + RT\Gamma_m \ln(1+KC) \quad (3)$$

위의 2성분계에 대한 관계식들을 3성분계에 적용하면 다음의 식을 구성할 수 있다.

$$\Gamma = \Gamma_m \frac{KC}{1+KC+K_A C_A} \quad (4)$$

$$\Gamma_A = \Gamma_m \frac{K_A C_A}{1+KC+K_A C_A} \quad (5)$$

$$S = S_i + RT\Gamma_m \ln(1+KC+K_A C_A) \quad (6)$$

용액 중에 계면활성제(A)의 농도가 매우 작고, KC 또한 작다고 하면 그리 크지 않은 K_A 에 대해서 $KC+K_A C_A$ 또한 작은 값을 가지므로 식(6)의 우변 마지막 항은 다음과 같이 선형화될 수 있다.

$$\ln(1+KC+K_A C_A) \approx KC+K_A C_A \quad (7)$$

식(6)을 식(7)에 대입하면 다음의 선형관계식을 얻을 수 있다.

$$S = S_i + RT\Gamma_m(KC+K_A C_A) \quad (8)$$

그런데 $K_A C_A \ll 1+KC$ 이므로 식(5)로부터 다음과 관계식을 상정할 수 있으며,

$$K_A C_A \approx \frac{\Gamma_A}{\Gamma_m} (1+KC) \quad (9)$$

식(9)를 식(8)에 대입하며 정리하면, 다음과 같은 Γ_A, C 로 구성된 비선형상태식을 얻을 수 있다.

$$S = S_i + RTK(\Gamma_m + \Gamma_A)C + RT\Gamma_A \\ = S_i + RTK\Gamma_m C + RT\Gamma_A + RTK\Gamma_A C \quad (10)$$

3. 안정성 방정식

용매, 흡수제, 그리고 계면활성제로 구성된 삼 성분계 작동유체가 식(10)과 같은 표면상태방정식을 만족하는 유사 Langmuir 용액이라고 하면 다음과 같은 상태방정식을 구성할 수 있다.

$$S = S_i + \gamma(C - C_i) \\ = S_i + (x + x_A \Gamma_A)(C - C_i) \quad (11) \\ = S_i + x(C - C_i) + x_A \Gamma_A (C - C_i)$$

위의 관계식은 흡수제의 농도에 따른 표면장력의 구배 γ 가 계면활성제의 표면농도 Γ_A 의 함수라는 개념을 표현하고 있으며 이러한 개념 하에 식(10)과 유사한 위의 비선형 상태방정식을 구성할 수 있다. 리튬브로마이드(LiBr) 용액에서 옥탄올과 2-에틸-1-헥산올의 농도에 따른 γ 의 값과 선형회귀분석으로 얻은 γ 와 계면활성제 농도 사이의 선형관계식을 Table 1에 나타내었다.

계면활성제의 농도에 따른 γ 의 변화를 고찰해보면, 옥탄올의 경우는 옥탄올의 농도에 따라 단조 감소하는 경향을 보이는 데 반하여, 2-에틸-1-헥산올의 경우는 C_A 가 50 ppm을 기준으로 γ 의 변화의 경향이 바뀔 수 있다. 이러한 실험적 결과로부터 x_A 가 양수와 음수 모두를 취할 수 있다는 사실을 유추할 수 있다.

Kim et al.⁽⁴⁾의 흡수계에 위의 비선형 상태방정식을 도입하면 다음의 무차원 안정성 방정식을 구성할 수 있다.

$$[(D^2 - a^{*2})^2]w^* = \frac{1}{2Sc} [-\zeta D^3 + a^{*2} \zeta D - 2a^{*2}]w^* \quad (12)$$

Table 1 Surface tension gradients and linear fitting equation for 1-octanol and 2-ethyl-1-hexanol (2EIH)⁽³⁾

Octanol (ppm)	40		100		500	
$\gamma \times 10^4$ (Nm ² /mol)	6.70		6.24		4.30	
Linear fitting	$\gamma \times 10^4 = 6.83 - 0.0051 C_A$					
2EIH (ppm)	0	30	50	100	200	
$\gamma \times 10^3$ (Nm ² /mol)	0.526	3.07	3.24	2.78	2.50	
Linear fitting	$\gamma \times 10^3 = 0.767 + 0.0567 C_A$ for $C_A < 50$ ppm					
	$\gamma \times 10^3 = 3.38 - 0.0046 C_A$ for $C_A > 50$ ppm					

$$\left[D^2 + \frac{1}{2} \zeta D - a^{*2} \right] \phi^* = w^* D \phi_0 \quad (13)$$

적절한 경계조건은 다음과 같다.

$$D^2 w^* = -(M^* + M_A^*) a^{*2} \phi^* - \frac{M_A^*}{R_A} \phi_0 D w^* \quad (14a)$$

$$D \phi^* = Bi^* \phi^*$$

$$w^* = 0 \quad \text{at} \quad \zeta = 0$$

$$w^* = D w^* = D \phi^* = 0 \quad \text{at} \quad \zeta = 1/\sqrt{\tau} \quad (14b)$$

안정성 방정식에 포함된 기본농도 기울기와 표면농도 분포는 다음과 같다.

$$D \phi_0 = -Bi^* \exp(Bi^* \zeta + Bi^{*2}) \times \operatorname{erfc}\left(\frac{\zeta}{2} + Bi^*\right) \quad (15)$$

$$\phi_0(0) = 1 - Bi^* \exp(Bi^{*2}) \operatorname{erfc}(+Bi^*) \quad (16)$$

위 식들은 길이차원을 유체층 두께 대신 물질 침투 깊이로 재척도화하는 전파이론을 적용하여 구성하였다. 적용 결과 얻어진 안정성 방정식은 유사변수 ζ 에 대한 상미분방정식으로, 초기값 문제가 경계값 문제로 전환되며, 최종적으로 고유값 문제의 형태로 나타나게 된다. 따라서 각 인자들 R_A , Sc , Bi^* , 그리고 M_A^* 에 대하여 a^* 와 M^* 의 고유값들을 수치해석을 통하여 구할 수 있다.

4. 결과 및 토론

본 연구에서 비선형 상태방정식을 구성하여 마란고니 대류 발생에 미치는 계면활성제의 영향을 고찰하였다. 주어진 인자들의 값, $R_A=1$, $Sc=10^3$, $Bi^*=0.1$ 에서 수치해석으로 얻어진 M_A^* 에 따른 고유값 a^* 와 M^* 들을 Fig. 1에 도시하였다. 정의에 따라 M_A^* 는 양수와 음수 모두를 가질 수 있으며, Fig. 1에서와 같이 M_A^* 가 영보다 큰 경우 그 절대값이 커질수록 임계값 M_c^* 가 감소하고, M_A^* 가 영보다 작은 경우에는 그 절대값이 커질수록 임계 M_c^* 가 증가하는 것을 알 수 있다. 이는 x_A 가 양인 경우에는 M_A^* 가 계를 불안정화시

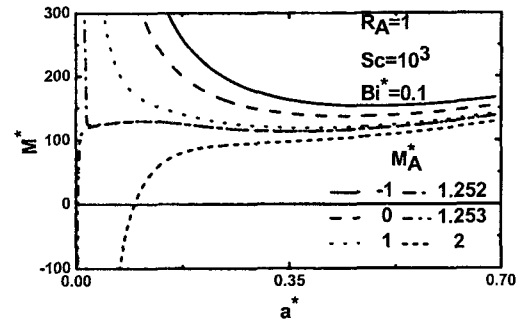


Fig. 1 Eigenvalues set of M^* and a^* for various M_A^* .

키는 요인으로 작용하고, x_A 가 음인 경우에는 M_A^* 가 계를 안정화시키는 요인으로 작용한다는 것을 의미한다. 또한 이러한 경향은 Ji and Setterwall⁽³⁾과 Koenig et al.⁽⁸⁾의 수치해석 결과와 유사하다. 또한 주어진 조건에서 M_A^* 가 1.253 이상인 경우에는 최소 M^* 가 존재하지 않고 음의 무한대로 발산하는 경향을 보이는데, 이는 장파 형태의 교란에 대해서는 계가 언제나 불안정함을 나타낸다. 이는 임계 M_{Ac}^* 이상의 조건에서는 계가 언제나 불안정해진다는 것을 의미하며, 이런 사실은 계면활성제 선택에 중요한 기준을 제시해 준다. 즉, M_A^* 의 정의로부터, x_A 가 M_A^* 의 부호를 결정하는 주요 요소이므로 기존의 연구들에서와는 달리 계면활성제의 표면농도에 따른 표면장력의 구배 γ_A 대신 흡수제의 농도에 따른 표면장력 구배 γ 에 대한 계면활성제의 표면농도의 구배 x_A 를 계면활성제의 마란고니 대류 발생에 미치는 영향을 특징짓는 중요 인자로 제시할 수 있다. Table 1로부터 2-에틸-1-헥산올의 경우 C_A 가 50 ppm 미만인 경우 x_A 가 양이 됨을 유추할 수 있다.

척도해석⁽⁴⁾을 수행하면 다음의 관계식을 유도할 수 있다.

$$(M^* + M_A^*) \sim \frac{M_A^*}{R_A} \times \frac{Bi^* \exp(Bi^* + Bi^{*2}) \operatorname{erfc}(0.5 + Bi^*)}{1 - \exp(Bi^{*2}) \operatorname{erfc}(Bi^*)} \quad (17)$$

위의 관계식으로부터 다음의 무차원수를 정의할

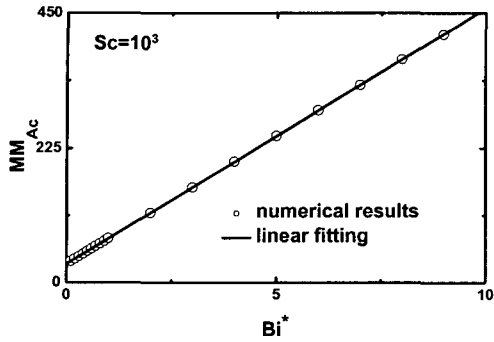


Fig. 2 Linear fitting between MM_{Ac} and Bi^* .

수 있다.

$$MM_A = \frac{(M^* + M_A^*)R_A}{M_A^*} \frac{D\phi_0(1)}{D\phi_0(0)} = \frac{(M^* + M_A^*)R_A}{M_A^*} \times \frac{Bi^* \exp(Bi^* + Bi^{*2}) \operatorname{erfc}(0.5 + Bi^*)}{1 - \exp(Bi^{*2}) \operatorname{erfc}(Bi^*)} \quad (18)$$

임계 M_{Ac}^* 과 임계 M_c^* 에서 MM_{Ac} 와 Bi^* 사이의 관계를 Fig. 2에 도시하였다. 선형회귀분석 결과 두 인자 사이에는 다음과 같은 관계가 있음을 알 수 있다.

$$MM_A = \frac{(M_c^* + M_{Ac}^*)R_A}{M_{Ac}^*} \times \frac{Bi^* \exp(Bi^* + Bi^{*2}) \operatorname{erfc}(0.5 + Bi^*)}{1 - \exp(Bi^{*2}) \operatorname{erfc}(Bi^*)} \quad (19)$$

$$= 31.26 + 42.67 Bi^*$$

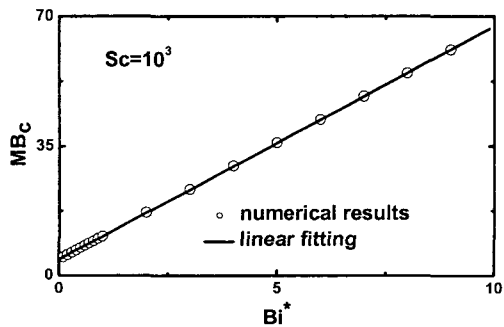


Fig. 3 Linear fitting between MB_c and Bi^* .

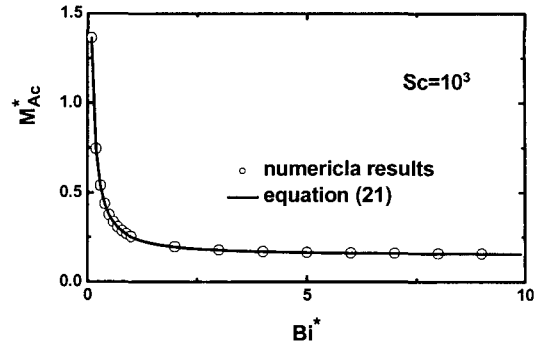


Fig. 4 Comparison of Eq. (21) with numerical results on M_{Ac}^* and Bi^* plane.

임계 M_{Ac}^* 와 Bi^* 간의 상관관계를 유도하기 위해서 먼저 MB_c 를 다음과 같이 정의한 후, MB_c 와 Bi^* 의 관계를 선형회귀분석으로 구하여 Fig. 3에 도시하였으며, 그 선형관계식은 다음과 같다.

$$MB_c = M_c^* Bi^* \times \frac{\exp(Bi^* + Bi^{*2}) \operatorname{erfc}(0.5 + Bi^*)}{1 - \exp(Bi^{*2}) \operatorname{erfc}(Bi^*)} \quad (20)$$

$$= 4.38 + 6.30 Bi^*$$

$(M_c^* + M_{Ac}^*)/M_{Ac}^*$ 는 M_{Ac}^* 에 비해서 M_c^* 가 매우 크므로 M_c^*/M_{Ac}^* 라 할 수 있으며, 이 관계를 적용하여 식(19)를 수정하고 그 식에 식(20)을 대입하면 다음의 상관식을 유도할 수 있다.

$$\frac{M_{Ac}^*}{R_A} = \frac{4.38 + 6.30 Bi^*}{31.26 + 42.67 Bi^*} \times \frac{1}{1 - \exp(Bi^{*2}) \operatorname{erfc}(Bi^*)} \quad (21)$$

Fig. 4에 위 식과 수치해석을 통해서 얻은 값들을 비교하여 도시하였으며, 그림에 나타난 바와 같이 유도된 식이 매우 타당함을 알 수 있다.

식(21)로부터 임계 M_{Ac}^* 값은 Bi^* 함수로 주어지며, 이는 물리적으로 κ_A 가 양의 값을 갖는 계에서 기상의 물질전달조건을 변화시켜서 마란고니 대류 발생을 조절할 수 있음을 의미한다.

5. 결 론

본 연구는 표면 비선형 상태식을 유도하고, 그

식을 적용하여 안정성을 수행하여 계면활성제가 마란고니 대류발생에 미치는 영향을 고찰하였다.

연구결과 얻어진 결론은 다음과 같다.

(1) 흡수제의 농도에 따른 표면장력의 구배 γ 는 x 와 $x_A \Gamma_A$ 의 합으로 주어지며, 그 결과 얻어진 상태식은 흡수제 농도와 계면활성제의 표면농도에 대해 비선형으로 표현될 수 있다.

(2) x_A 의 부호에 따라 M_A^* 가 계의 안정성에 미치는 영향이 다르게 나타났으며, 이로부터 계면활성제의 표면농도 Γ_A 에 대한 γ 의 구배 x_A 가 계면활성제의 마란고니 대류 발생에 대한 특성을 판단하는 주요 물리량임을 밝혀내었다.

(3) M_A^* 가 양인 경우 어느 한계값 이상에서는 M^* 의 최소값이 나타나지 않고, 그때의 M_A^* 의 값 M_{Ac}^* 가 Bi^* 의 함수로 주어짐을 알 수 있다.

본 연구결과는 마란고니 대류 발생 메커니즘에 대한 이해에 도움이 될 것으로 판단되며, 나아가 흡수 성능을 최적화하는 계면활성제의 선택에 유용하게 사용될 것이라 기대된다.

후 기

본 연구는 한국과학재단 목적기초연구(과제번호 R01-2001-000-00398-0) 지원으로 수행되었다.

참고문헌

- Ziegler, F. and Grossman, G., 1996, Heat-transfer enhancement by additives, *Int. J. Refrig.*, Vol. 19, pp. 301-309.
- Kang, Y. T., Akisawa, A. and Kashiwagi, T., 1999, Visualization and model development of Marangoni convection in NH_3-H_2O system, *Int. J. Refrig.*, Vol. 22, pp. 640-649.
- Ji, W. and Setterwall, F., 1995, Effect of heat transfer additives on the instabilities of an absorbing falling film, *Chem. Eng. Sci.*, Vol. 50, pp. 3077-3097.
- Kim, J., Choi, C. K. and Kang, Y. T., 2003, Instability analysis of Marangoni convection for NH_3/H_2O absorption process accompanied by heat transfer, *Korean J. Air-Conditioning and Refrigeration Eng.*, Vol. 15, No. 2, pp. 126-131.
- Kren, Ch., Hellmann, H.-M. and Ziegler, F., 1999, Dynamic surface tension of LiBr-solutions with higher alcohols as heat-transfer-additives, *ISHPC'99, Proc. of Int. Sorption Heat Pump Conf.*, pp. 375-380.
- Zhou, X. and Herold, K. E., 2002, The vapor surfactant theory of absorption and condensation enhancement. *ISHPC'02, Proc. of Int. Sorption Heat Pump Conf.*, pp. 341-346.
- Kim, J.-S., Lee, H. and Yu, I. S., 1999, Absorption of water vapour into lithium bromide-based solutions with additives using a simple stagnant pool absorber, *Int. J. Refrig.*, Vol. 22, pp. 188-193.
- Koenig, M. S., Grossman, G. and Gommed, K., 1999, Additive-induced enhancement of heat and mass transfer in a static absorber: A numerical study, *ISHPC'99, Proc. of Int. Sorption Heat Pump Conf.*, pp. 359-366.
- Chang, C.-H. and Franses, E. I., 1995, Adsorption dynamics of surfactants at the air/water interface: a critical review of mathematical models, data, and mechanism, *Colloids and Surfaces A*, Vol. 100, pp. 1-45.