

열전달을 수반하는 NH₃-H₂O 흡수과정에서의 Marangoni 대류 불안정성 해석

김 제 익, 최 창 균*, 강 용 태*

서울대학교 응용화학부, *경희대학교 기계산업시스템공학부

Instability Analysis of Marangoni Convection for NH₃/H₂O Absorption Process Accompanied by Heat Transfer

Jake Kim, Chang Kyun Choi*, Yong Tae Kang*

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

*School of Mechanical and Industrial System Engineering, Kyung Hee University, Kyung-gi 449-701, Korea

(Received July 22, 2002; revision received January 3, 2003)

ABSTRACT: Convective instability driven by surface tension is analyzed in an initially quiescent water absorbing ammonia gas with heat transfer using the linear stability analysis. The propagation theory is adapted to find the critical conditions of the onset of 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 and increasing the Lewis number. It is also found that there is a critical Biot number to make the liquid layer be most unstable, and there is a linear relationship between the thermal Marangoni number and the solutal Marangoni number.

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

기 호 설 명

a : 무차원 파수

a_x : x -방향의 무차원 파수

a_y : y -방향의 무차원 파수

Bs : 물질 Biot 수, $(h_s d)/D_l$

Bt : 온도 Biot 수, $(h_t d)/\alpha$

C : 농도 [mol/m³]

C^* : 기상의 압력과 평형을 이루는 농도 [mol/m³]

D : 미분 연산자

D_l : 액상에서의 확산계수 [m²/s]

d : 액체층의 두께 [m]

h_s : 기상에서의 물질전달계수 [m/s]

h_t : 기상에서의 열전달계수 [m/s]

i : 허수

Le : Lewis 수, α/D_l

Ms : 물질 Marangoni 수, $(\gamma_s d C^*)/\mu D_l$

Mt : 열 Marangoni 수, $(\gamma_t d (T_g - T_b))/\mu \alpha$

P : 압력 [N/m²]

Pr : Prandtl 수, ν/α

S : 표면장력 [N/m]

Sc : Schmidt 수, ν/D_l

T : 온도 [K]

† Corresponding author

Tel.: +82-2-880-7407; fax: +82-2-888-7295

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

- t : 시간 [s]
- U : 속도 벡터 [m/s]
- W : 수직 속도성분 [m/s]
- w : 무차원 속도성분

그리스 문자

- α : 열확산계수 [m²/s]
- β : 기본 농도분포 기울기
- γ_s : 농도에 따른 표면장력 구배 [Nm²/mol]
- γ_t : 온도에 따른 표면장력 구배 [Nm²/mol]
- δ_ϕ : 무차원 물질 침투 깊이
- ζ : 유사변수 $z/\tau^{1/2}$
- μ : 점도 [Pa · s]
- ν : 동점도 [m²/s]
- θ : 무차원 온도
- ρ : 밀도 [kg/m³]
- τ : 무차원 시간
- ϕ : 무차원 농도

상첨자

- * : 교란량의 진폭함수

하첨자

- b : 하부경계
- c : 임계상태
- g : 기체상태
- i : 초기상태
- s : 농도 기준
- t : 온도 기준
- 0 : 기본상태
- 1 : 교란상태

1. 서론

냉동기의 개발에 있어 에너지 효율과 환경친화적 요소가 크게 부각되고 있다. 이 두 요소를 동시에 충족시키는 것으로 현재 NH₃/H₂O 흡수식 냉동기에 대한 연구 및 개발이 활발히 이루어지고 있다. 특히 기-액 계면에 소량의 계면활성제

가 첨가되었을 때 발생하는 Marangoni 대류가 물질전달량을 증가시킨다는 것이 보고⁽¹⁾된 이후, Marangoni 대류에 대한 관심이 고조되고 있다.

액-액 계면에서 물질전달에 의한 계면대류현상에 대하여 Sterling and Scriven⁽²⁾은 안정성 해석을 수행한 결과, 여러 조건에 대하여 안정성 기준을 제시하였다. McTaggart⁽³⁾는 Pearson⁽⁴⁾의 연구를 확장하여 열전달과 동시에 물질전달이 일어나는 계에서의 안정성 해석을 수행하였다. Kang et al.⁽⁵⁾은 전파이론을 사용하여 급격한 탈착이 일어나는 계에 대한 안정성 해석을 통하여 전파이론이 물질전달계의 연구에도 적용 가능함을 보였다. Kim et al.⁽⁶⁾은 앞서의 연구를 확장하여 계면활성제가 존재하는 계에서의 물질전달에 기인한 마란고니 대류 발생에 대한 연구를 수행한 바 있다.

본 연구는 기존의 연구⁽⁶⁾를 확장하여 기상의 암모니아가 액상의 물층으로 흡수가 일어나며 동시에 열전달이 일어나는 계에 대하여 대류 발생 조건을 모색하고, 전파이론을 적용하여 안정성 해석을 수행하는 데 목적이 있다.

2. 대류 발생조건

대개의 경우 흡수가 일어날 때는 Marangoni 대류가 증폭되지 않는다고 알려져 있다. 그러나 계면에 어떤 계면활성제가 첨가되면 급격한 Marangoni 대류가 발생한다는 것이 실험적으로 관찰되었다.⁽⁷⁾ 이는 계면활성제의 첨가에 의해 농도에 의한 표면장력 구배 $\gamma_s (=dS/dC)$ 의 부호가 음에서 양으로 바뀌어 대류 상승부와 하강부의 표면에서 표면장력의 구배가 점점 증가하여 대류를 가속화시키기 때문인 것으로 알려져 있다. Sterling and Scriven,⁽²⁾ 그리고 Brian⁽⁸⁾은 선형 안정성 이론을 도입한 불안정성 해석 결과 γ_s 의 부호와 물질전달방향이 안정성 해석에 주요 조건이 된다는 것을 제시하였다. 본 연구에서는 Fig. 1

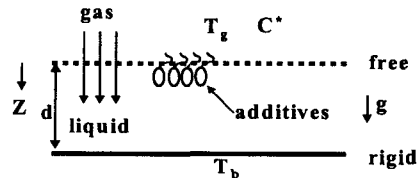


Fig. 1 Schematic diagram of system for an absorption process.

과 같이 좌표계를 설정하였고, 이 좌표계에서 위의 실험결과와 안정성 해석을 토대로 다음과 같은 Marangoni 대류발생 필요조건을 구성할 수 있었다.

대류발생 필요조건 :

$$\beta\gamma_s < 0 \quad (1)$$

여기서 $\beta(=dC_0/dz)$ 는 액체층 내에서의 기본농도분포 기울기이다. 기존의 선형안정성 이론에 따르면 탈착계에서는 표면장력의 구배가 음일 때, 흡수계에서는 표면장력의 구배가 양일 때 각각 마란고니 대류가 발생 가능함을 예측하고 있다. 이에 주목하여 본 연구에서는 탈착, 흡수의 물질 전달방향을 기본농도분포의 기울기의 부호로 나타내었으며, 식(1)과 같이 표면장력의 구배와 기본농도분포의 기울기의 곱의 부호가 음의 값을 가질 때를 마란고니 대류발생 필요조건으로 제시하였다.

3. 계의 구성

기상의 암모니아가 화학 포텐셜의 차이에 의해 기-액 계면을 통하여 액상의 물로 흡수될 때 농도변화 및 온도변화에 따른 표면장력의 변화가 일어나게 된다. 이로 말미암아 Marangoni 대류가 발생하게 되는데 이에 해당하는 계의 그림을 Fig. 1에 나타내었다. 계의 단순화를 위하여 Soret 효과와 Rayleigh 효과를 무시하였다. 표면은 굴곡이 없이 평평하며 표면물질 축적과 표면대류가 발생하지 않음을 또한 가정하였다. 용액은 묽은 비전해질 Boussinesque 용액으로 액체층 내에서는 Fick 법칙이 적용된다. 표면장력은 암모니아 농도가 증가함에 따라 선형적으로 증가하고 온도에 대하여는 선형적으로 감소한다. 위의 가정들을 적용하여 지배방정식을 구성하면 다음과 같다.

$$\nabla \cdot \mathbf{U} = 0 \quad (2)$$

$$\left(\frac{\partial}{\partial t} + \mathbf{U} \cdot \nabla\right) \mathbf{U} = -\frac{1}{\rho} \nabla P + \nu \nabla^2 \mathbf{U} \quad (3)$$

$$\left(\frac{\partial}{\partial t} + \mathbf{U} \cdot \nabla\right) C = D_l \nabla^2 C \quad (4)$$

$$\left(\frac{\partial}{\partial t} + \mathbf{U} \cdot \nabla\right) T = \alpha \nabla^2 T \quad (5)$$

$$S = S_0 + \gamma_s(C - C_i) - \gamma_t(T - T_b) \quad (6)$$

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

$$\left(\frac{\partial}{\partial t} - \nu \nabla^2\right) \nabla^2 W_1 = 0 \quad (7)$$

$$\left(\frac{\partial}{\partial t} - D_l \nabla^2\right) C_1 = -W_1 \frac{\partial C_0}{\partial Z} \quad (8)$$

$$\left(\frac{\partial}{\partial t} - \alpha \nabla^2\right) T_1 = -W_1 \frac{\partial T_0}{\partial Z} \quad (9)$$

자유경계면에서 경계조건들은 다음과 같다.

$$\nabla_{\parallel}^2 (\gamma_s C_1 - \gamma_t T_1) = \mu \frac{\partial^2 W_1}{\partial Z^2} \quad (10)$$

$$D_l \frac{\partial C_1}{\partial Z} = h_s C_1 \quad (11)$$

$$k \frac{\partial T_1}{\partial Z} = h_t T_1 \quad (12)$$

각 물리량들을 길이 d , 시간 d^2/D_l , 속도 D_l/d , 기본농도 C^* , 교란농도 $\mu D_l/\gamma_s da^2$, 기본온도 ΔT , 교란온도 $\mu \alpha/\gamma_t da^2$ 의 척도로 무차원화한다.

4. 기본농도 및 기본온도 분포

기본농도 분포는 다음의 무차원화된 지배방정식과 초기 및 경계조건에 따라 결정된다.

$$\frac{\partial \phi_0}{\partial \tau} = \frac{\partial^2 \phi_0}{\partial z^2}, \quad \frac{\partial \theta_0}{\partial \tau} = \text{Le} \frac{\partial^2 \theta_0}{\partial z^2} \quad (13)$$

$$\phi_0 = 0, \quad \theta_0 = 0 \quad \text{at} \quad \tau = 0 \quad (14-1)$$

$$-\frac{\partial \phi_0}{\partial z} = \text{Bs}(1 - \phi_0) \quad \text{at} \quad z = 0 \quad (14-2)$$

$$-\frac{\partial \theta_0}{\partial z} = \text{Bt}(1 - \theta_0)$$

$$\frac{\partial \phi_0}{\partial z} = 0, \quad \theta_0 = 0 \quad \text{at} \quad z = 1 \quad (14-3)$$

윗 식을 반 무한 평판에 대한 근사해를 이용하여 풀면 다음은 해를 얻는다.

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

$$\theta_0 = \operatorname{erfc} \frac{\zeta}{2\sqrt{Le}} - \exp(Bt^* \zeta + Bt^{*2} Le) \times \operatorname{erfc} \left(\frac{\zeta}{2\sqrt{Le}} + Bt^* \sqrt{Le} \right) \quad (16)$$

여기서 유사변수 ζ 는 $z/\sqrt{\tau}$ 를 의미한다.

5. 열전달을 고려한 전파이론

본 연구에서는 기존의 연구⁽⁶⁾와 마찬가지로 전파이론을 사용하여 문제를 해석하였다.

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

$$(w_1, \phi_1, \theta_1) = [w_1^*(\tau, z), \phi_1^*(\tau, z), \theta_1^*(\tau, z)] \times \exp[i(a_x x + a_y y)] \quad (17)$$

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

$$\frac{w_1}{\delta_\phi^2} \sim \phi_1 \quad (18)$$

위의 상관관계들로부터 무차원 침투 깊이 δ_ϕ 가 $\sqrt{\tau}$ 에 비례한다는 사실을 적용시키면 w_1/ϕ_1 은 τ 의 척도를 갖는다. 이 관계를 유사변수와 함께 진폭함수에 도입하면 다음의 관계식을 얻는다.

$$[w_1^*, \phi_1^*, \theta_1^*] = [\tau w^*, \phi^*, \theta^*] \quad (19)$$

이 관계식을 교란식들에 적용하면 다음의 안정성 방정식을 얻는다.

$$[(D^2 - a^{*2})^2] w^* = \frac{1}{2Sc} [-\zeta D^3 + a^{*2} \zeta D - 2a^{*2}] w^* \quad (20)$$

$$\left[D^2 + \frac{1}{2} \zeta D - a^{*2} \right] \phi^* = Ms^* a^{*2} w^* D \phi_0 \quad (21)$$

$$Le \left[D^2 + \frac{1}{2Le} \zeta D - a^{*2} \right] \theta^* = Mt^* a^{*2} w^* D \theta_0 \quad (22)$$

여기서 $D = d/d\zeta$, 보정된 파수 a^* 는 $a\sqrt{\tau}$, Ms^* 는 $Ms\sqrt{\tau}$, Mt^* 는 $Mt\sqrt{\tau}$ 이다. 경계조건은 다음과 같다.

$$w^* = D^2 w^* + \phi^* - Le \theta^* = 0$$

$$D \phi^* - Bs^* \phi^* = 0 \quad (23-1)$$

$$D \theta^* - Bt^* \theta^* = 0 \quad \text{at } \zeta = 0$$

$$w^* = D w^* = D \phi^* = \theta^* = 0 \quad \text{at } \zeta = 1/\sqrt{\tau} \quad (23-2)$$

여기서 보정된 Bs , Bt 는 각각 $Bs^* = Bs\sqrt{\tau}$, $Bt^* = Bt\sqrt{\tau}$ 이다.

위에 구성된 안정성 방정식은 Ms^* 와 a^* 를 고유치로 갖는 고유치 문제이며, 대류발생시에는 그에 대응되는 유일한 임계값 Ms_c^* , a_c^* 가 존재한다. 이는 고유치 문제가 갖고 있는 결정론적 특성을 드러낸 것이다. 전파이론은 동결시간 모델과 같이 교란의 시간적 거동을 고정하지 않고 대류 발생 임계시점에 시각을 고정함으로써 Sc 의 영향을 고려할 수 있는 등 계의 해석을 용이하게 한다.

자세한 수치해법 과정은 Kang et al.⁽⁵⁾의 논문에서 서술되어 있다.

6. 결 과

여러 Sc 값에 따른 한계안정성 곡선들을 Fig. 2에 나타내었다. 곡선의 위 부분은 불안정한 영역

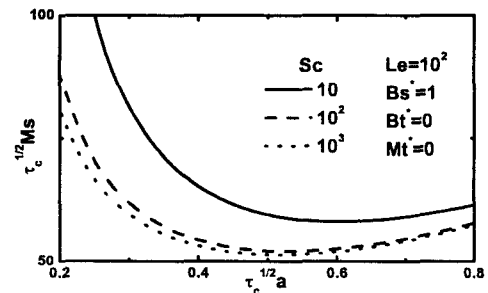


Fig. 2 Marginal stability curves for various Sc .

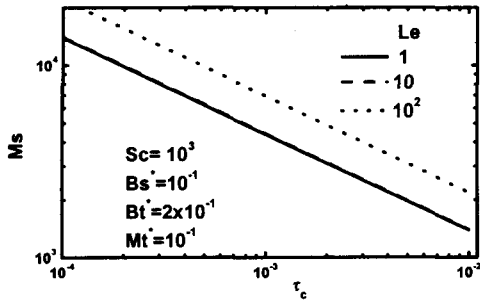


Fig. 3 Ms with respect to critical time for various Le.

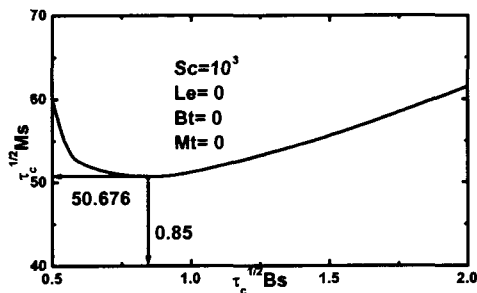


Fig. 4 Ms* with respect to Bs*.

을, 아래 부분은 안정한 영역을 나타내며 극소점은 대류발생 임계조건을 의미한다. Sc가 증가함에 따라 임계값이 감소하는 경향을 보이며, 이는 Sc가 클수록 계가 쉽게 불안정해짐을 의미한다.

Sc와 Pr의 비를 나타내는 Le의 영향을 Fig. 3에 도시하였다. Le의 증가에 따라 Ms에 대해 τ_c 가 증가하는 경향을 보이는데 이는 Le의 효과가 계를 안정화시킨다는 것을 의미한다. 이는 식 (23-1)의 두번째 식에 나타난 것처럼 Le가 증가할수록 농도차에 기인한 표면장력의 구배를 감소시키기 때문인 것으로 사료된다. Fig. 4에 Bs*에 따른 임계 Ms*값의 변화를 도시하였는데, Bs* = 0.85에서 최소의 임계 Ms*값이 나타났다. 이는 Bt만이 존재하는 열전달 계에서 최소의 Mt가 존재하는 임계 Bt가 존재한다는 Rabin⁽⁸⁾의 결과와 일치한다. 이는 Bt가 기본온도분포와 경계조건에 동시에 영향을 주기 때문인 것으로 사료되며, 정성적으로는 Bt가 양 극단인 경우 계를 안정화시킨다는 사실로 설명할 수 있다.

열전달이 계의 안정화에 미치는 효과를 의미하는 Mt^* 에 대한 그래프를 Fig. 5에 나타내었다.

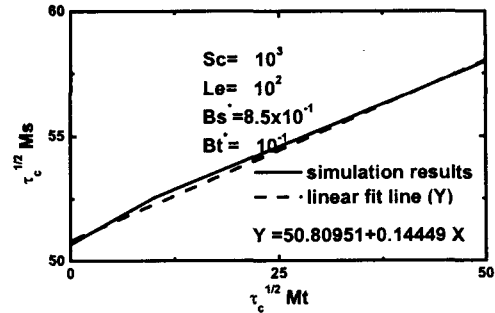


Fig. 5 Ms* with respect to Mt*.

Mt^* 가 증가함에 따라 Ms^* 가 증가하는 것을 알 수 있는데, 이는 가열되는 계에서는 열적 효과에 의해 계가 안정화됨을 의미한다. 계산결과 선형화한 그래프와 비교하였을 때, 둘이 거의 일치함을 알 수 있다. 이는 Mt^* 와 Ms^* 가 선형관계에 있다는 McTaggart⁽⁴⁾의 수치해석 결과와 일치한다. 더 나아가 본 연구에서는 Ms^* 와 Mt^* 간의 기울기가 0.1448로 Bt^* 와 Bs^* 의 비인 0.118과 유사함에 다음의 관계식을 제시하고자 한다.

$$Ms^*Bs^* = Mt^*Bt^* + C \quad (24)$$

여기서 C는 상수로 주어진 조건에서 Mt^* 가 0일 때의 Ms^*Bs^* 값을 의미하며, 위의 경우 50.676이다. 이는 $Bs^* = Bt^*$ 를 가정한 McTaggart⁽³⁾의 관계식을 훌륭히 설명해 주고 있다. 또한 이 결과는 Pearson⁽⁴⁾ 이후 선형 온도분포에 대해서 수행되어 온 Marangoni 대류 안정성 해석에서 사용된 Mt가 사실상 Bt를 포함하고 있음을 지적한 Rabin⁽⁸⁾의 연구를 설명하고 있으며, 특히 기본농도 및 온도분포가 비선형인 경우에는 위의 각 인자 간에 앞서 제시한 관계식을 만족시켜야 한다는 것을 의미한다. 이는 Bs의 영향에 대한 결과와 상통하며 Bs가 영일 때 Mt가 어떤 값을 갖는 Pearson⁽⁴⁾의 결과와 달리 Bs가 영일 때 Mt가 무한대가 되어 계가 안정하다는 것을 뜻한다.

7. 결 론

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

(1) Sc의 효과는 계의 불안정화 요인으로, Le의 효과는 안정화 요인으로 각각 작용하였다.

(2) Bs는 Marangoni 대류 불안정성에 미치는 영향이 바뀌는 임계영역이 존재하였다.

(3) 본 연구에서 채택한 흡수계에서는 윗면을 가열할 경우, 계는 안정화되었다.

(4) 열전달과 물질전달을 동시에 고려하였을 때 Ms*Bs*와 Mt*Bt*는 선형의 관계가 있다.

위와 같이 도출한 결론으로부터 최적의 Marangoni 대류발생 임계시점을 예측할 수 있으며, 예측한 임계시점을 초기 조건으로 하여 Marangoni 대류의 수치모사에 관한 연구를 수행할 수 있을 것으로 기대된다. 나아가 수치모사에 의한 결과는 흡수기의 최적 설계 및 최적의 첨가제 선정에 직접 응용될 수 있을 것으로 사료된다.

후 기

본 연구는 2001년도 한국과학재단 목적기초연구(과제번호 R01-2001-000-00398-0) 지원으로 수행되었으며 이에 감사 드립니다.

참고문헌

- Kang, Y. T., Akisawa, A. and Kashiwagi, T., 1999, Visualization and model development of Marangoni convection in NH₃-H₂O system, *Int. J. Refrig.*, Vol. 22, pp. 640-649.
- Sterling, C. V. and Scriven, L. E., 1959, Interfacial turbulence: hydrodynamic instability and the Marangoni effect, *AICHE J.*, Vol. 5, pp. 514-523.
- McTaggart, C. L., 1983, Convection driven by concentration- and temperature-dependent surface tension, *J. Fluid Mech.*, Vol. 134, pp. 301-310.
- Pearson, J. R. A., 1958, On convection cells induced by surface tension, *J. Fluid Mech.*, Vol. 4, pp. 489-500.
- 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.
- Kim, J., Choi, C. K. and Kang, Y. T., 2002, Stability analysis of Marangoni convection for NH₃-H₂O absorption process, *Korean J. Air-Conditioning Refrigeration Eng.*, Vol. 14, pp. 450-455.
- Kim, K. J., Berman, N. S. and Wood, B. D., 1996, The interfacial turbulence in falling film absorption: effects of additives, *Int. J. Refrig.*, Vol. 19, pp. 322-330.
- Brian, P. L. T., 1971, Effect of Gibbs adsorption on Marangoni instability, *AICHE J.*, Vol. 17, pp. 765-772.
- Rabin, L. M., 1996, Instability threshold in the Bénard-Marangoni problem, *Phys. Rev. E*, Vol. 53, pp. R2057-R2059.