물 질 전 달(Mass Transfer)

1. 물질전달의 기본 원리

1) 원리

물질전달은 상 사이의 경계면에서 물질이 서로 이동하는 것을 말하는 것으로 이동 원리는 확산에 의하여 일어나며, 물질 자신의 분자운동에 의해 일어나는 분자확산과 교반이나 빠른 유속 등에 의한 난류상태에서 일어나는 난류확산이 있다. 그러나 실제의 조작에서는 두 가지의 확산이 같이 일어나는 경우가 많으며 대부분 난류확산에 의해 물질이동이 일어나게 된다.

2) 대표적인 물질전달의 종류

(1) 추출(extraction)

침출(leaching) 또는 고체추출(solid extraction)은 불용성 고체와 섞여 있는 혼합물에서 용질을 용해시키는데 이용되며 액체 추출(liquid extraction)은 용매를 사용해서 두 혼합성 액체를 분리하는데 이용된다. 이 때 용매는 한 성분만을 용해시킬 수 있어야 한다.

(2) 증류(distillation)

용액을 부분 증발시켜서 증기를 회수하여 잔류액과 나눔으로서 분리하는 조작으로 용액 속의 보다 휘발성이 큰 성분이 증기 속에서 증가하고, 비휘발성인 성분이 용액 속에서 증가하게 된다. 분리의 정도는 포함된 성질과 증류 장치의 배치에 따라 정해진다. 휘발 성분이 2종 이상 들어있을 때는 특히 분별 증류라고 하며 석유 공업에서 많이 이용된다.

(3) 기체 흡수

기체 흡수는 용해성 기체와 불용성 기체가 섞여 있는 혼합물에서 용해성 기체를 액체에 흡수시킨다. 액체 물에 의해 암모니아와 공기로 된 혼합물로부터 암모니아를 세척하는 것은 전형적인 한 예이다. 용질은 나중에 증류에 의해 액체로부터 회수되며, 흡수 액체는 버리거나 다시 사용한다. 때로는 액체를 불활성 기체와 접촉시켜 용질을 액체로부터 회수하기도 하는데 기체 흡수와 반대인 기체 탈착 이라고 한다.

(4) 건조

고체 건조는 고체 물질로부터 비교적 적은 양의 물이나 다른 액체를 제거하여 잔류 액체의 함량을 받아들일 수 있는 낮은 값까지 감소시키는 것을 뜻한다. 건조는 일련 조작 중 마지막 단계로 취급된다.

2. 물질전달과 확산

1) 물질전달의 예

(1) 물질전달의 Driving Force

물질전달은 혼합성분에서 두 지점의 농도차이가 있을 때 일어난다. 따라서 두 개의 상 사이에서 농도의 차이가 크면 클수록 물질전달은 활발히 일어나게 된다.

(2) 물질전달의 예

물질전달 현상은 여러 경우에서 찾아 볼 수 있다. ① 대기로의 물의 증발은 물 표면과 공기사이의 농도차이로 인해 물표면에서 공기 속으로 “추진력”이 작용하여 일어나는 현상이다. ② 대기에 노출된 나무 속의 습기가 빠져 나와 말라버리는 현상 ③ 발효시 질소나 산소가 용해되어 미생물로 운반되는 경우 ④ 반응물이 촉매표면으로 확산되는 경우 등이 이에 속한다. 물질전달은 정제공정에서도 볼 수 있는데 ⑤ 우라늄염이 녹아 있는 용액에서 유기용매에 의한 추출이 그 대표적인 예가 된다. ⑥ 또한 물과 알콜의 혼합물에서 알콜증류도 물질전달의 한 예이다. ⑦ 그리고 연소개스로부터 SO_2를 제거하는 것도 액체용매의 흡수에 의해 가능하다.

2) 이동현상 과정의 상호 관계

단위조작에서의 기본적인 세 가지 전달과정은 열, 운동량, 물질전달이다. 열전달은 전도나 복사와 같은 열의 흐름인데 건조, 증발, 증류, 등이 이에 속한다. 운동량전달 과정에는 교반, 유체의 흐름, 침전, 여과 등이 있다. 물질전달은 증류, 흡수, 건조, 또는 액체-액체 사이의 추출 등을 들 수 있는데 한 가지 상에서 다른 상 또는 단일상을 통한 물질전달은 그 상태가 기체, 액체, 고체이든 간에 기본 메카니즘은 같다.
위에서의 세 가지 전달과정에 대한 일반적인 형태의 식의 특징은

이동공정의 전달과정 속도 = Driving Force / 저항 으로 나타낼 수 있다 . (1-1)

▸ 전달공정의 유사성

전달과정의 종류	기본 법칙	기 본 식	비 고	Driving Force
운동량 전달	Newton 법칙	$\tau = \frac{F}{A} = -\mu \frac{du}{dy}$	μ:점도	속도차
열전달	Fourier 법칙	$q = \frac{Q}{A} = -k\frac{dt}{dl}$	k:열전도도	온도차
물질전달	Fick 법칙	$N_A = \frac{dn_A}{d\Theta} = -D_{AB}\frac{dC_A}{dz}$	D_{AB}:분자 확산계수	농도차

▸ 전달공정의 차이점

물질전달이 열전달과 다른 점은 분자 물질이동에서는 한가지 또는 그 이상의 매질 성분이 움직인다는 것이다. 반면 열전달에서는 전달체는 움직이지 않고 열에너지만 전달되게 된다.

3) Fick's law

(1) 불규칙 운동 과정(random-walk process)

유체 속을 불규칙하게 움직이는 분자이동으로 정의되는 분자확산은 분자이동이 직선적이라고 가정할 때, 다른 분자와 부딪힌 후 방향을 바꾸면 분자운동은 임의의 경로를 택하게 되는데 이것을 분자확산의 “불규칙 운동과정”이라 한다.

그림 (1-1)에서는 분자 확산을 보여 주고 있다. A분자가 B분자 사이를 통해 지점(1)에서 지점(2)로 임의의 경로로 확산하고 있다. 지점(1)에서의 A분자가 지점(2)보다 훨씬 많다면 분자는 임의의 경로로 확산되지만 지점(1)에서 (2)로 확산되는 분자가 (2)에서 (1)로 확산되는 분자보다 훨씬 많을 것이다. 이럴 때 확산은 높은 농도에서 낮은 농도로 이루어지는 것을 알 수 있다.

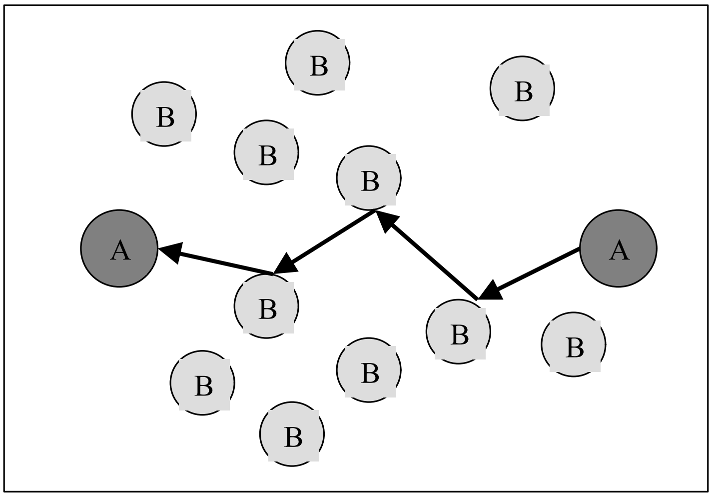


그림. (1-1) 분자 확산

(2) Fick의 법칙

전체유체는 흐르지 않고 정지되어 있는 상태에서 분자의 확산을 생각해 보면 분자의 확산은 농도차에 의해서 이루어진다. 두 물질 A, B의 일반적인 Fick의 법칙은 다음과 같다.

$$J^*_{AB} = -cD_{AB}\frac{dx_A}{dz} \qquad (1\text{-}2)$$

・c : A와 B의 total 농도 [kgmol A+B/m^3]
・x_A : A와 B의 혼합물 중 A의 mole fraction

c가 일정할 때 c_A = cx_A이므로

$$cdx_A = d(cx_A) = dc_A \qquad (1\text{-}3)$$

$$\therefore\ J^*_{Az} = -D_{AB}\frac{dc_A}{dz} \qquad (1\text{-}4)$$

[예제 1] 질소 속에서 헬륨의 분자확산

O_2와 Ar 혼합물이 일정한 온도 25℃와 일정한 압력 1기압으로 Pipe에 저장되어 있을 때 1 지점에서의 Ar의 분압 P_{A1}은 0.5 기압이고 1m 떨어진 지점 2에서의 분압 P_{A2}는 0.3 기압이다. O_2-Ar 혼합물일때 D_{AB}의 값이 0.687cm^2/s(0.687*$10^{-4}m^2$/s)이고 steady-state 일때 Ar의 flux를 구하라.

풀이) 이상기체방정식에서

$$PV = nRT$$ (전압 P가 일정함으로 c도 일정)

$$\frac{n}{V} = \frac{P}{RT} = c$$

· n : kgmol A+B
· v : m^3
· T : 온도 K
· R : $8314.3 m^3 \cdot Pa/kgmol\ K$ 또는 $82.057 \times 10^{-3} m^3 \cdot atm/kgmol\ K$
· c : kgmol A+B/m^3

steady-state에서 J^*_{Az}는 일정하고 D_{AB}는 가스의 종류에 따라 일정하므로, 적분하면

$$J^*_{Az} \int_{Z_1}^{Z_2} dz = -D_{AB} \int_{C_{A_1}}^{C_{A_2}} dc_A, \quad J^*_{Az} = \frac{D_{AB}(c_{A_1} - c_{A_2})}{z_2 - z_1}$$

$P_A V = n_A RT$에서

$$c_{A_1} = \frac{p_{A_1}}{RT} = \frac{n_A}{V}, \quad J^*_{Az} = \frac{D_{AB}(p_{A_1} - p_{A_2})}{RT(z_2 - z_1)}$$

$$P_{A_1} = 0.5\ atm = 0.5 \times 1.01325 \times 10^5 = 5.16 \times 10^4\ Pa$$

$$P_{A_2} = 0.3\ atm = 0.3 \times 1.03125 \times 10^5 = 3.04 \times 10^4\ Pa$$

$$\therefore J^*_{Az} = \frac{(0.687 \times 10^{-4})(5.16 \times 10^4 - 3.04 \times 10^4)}{(8314)(298)(1-0)}$$
$$= 5.87 \times 10^{-7}\ kgmol\ A/s \cdot m^2$$

3. 기체의 분자 확산

1) 등몰 상대확산(Equimolar Counter diffusion)

그림 (1-2)는 일정한 압력 P에서 두 기체 A, B가 탱크에서 서로 정상상태 하에서 확산되는 그림으로서 탱크 농도는 일정하다고 가정한다. 분압이 $P_{A1}>P_{A2}$, $P_{B2}>P_{B1}$ 이라면 A는 오른쪽으로, B는 왼쪽으로 확산된다.

$$J^*_{Az} = -J^*_{Bz}\ (z-direction\ \text{만 고려}) \qquad (1\text{-}5)$$

일정 농도에서 B에 대한 Fick의 법칙은

$$J^*_B = -D_{BA} \frac{dc_B}{dz} \qquad (1\text{-}6)$$

여기서 $P = P_A + P_B = Constant$

$$c = c_A + c_B \qquad (1\text{-}7)$$

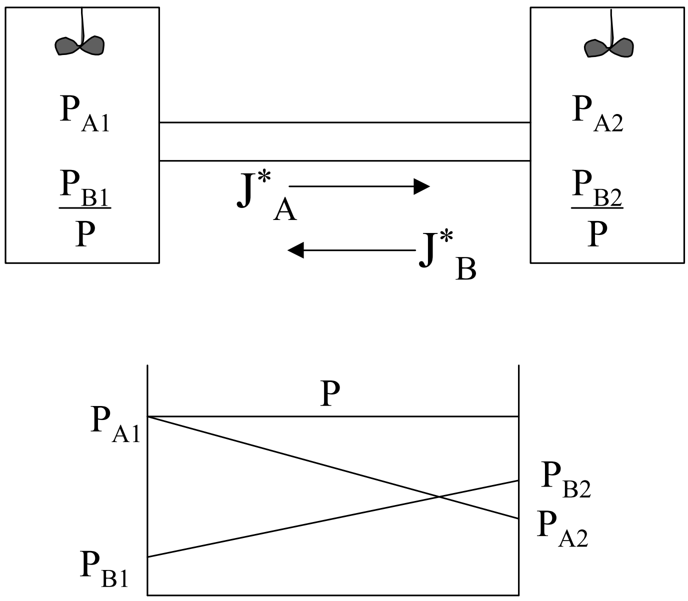


그림. (1-2) Equimolar Counter diffusion of A, B

미분하면,

$$dc_A = -dc_B \qquad (1\text{-}8)$$

$$J^*_A = -D_{AB}\frac{dc_A}{dz} = -J^*_B = -(-)D_{AB}\frac{dc_B}{dz} \qquad (1\text{-}9)$$

$$\therefore\ D_{AB} = D_{BA} \qquad (1\text{-}10)$$

따라서 두 기체로 이루어진 혼합물에서 등몰확산의 경우, D_{AB}와 D_{BA}는 같게 되고 분자확산 속도는 분압차 또는 농도차에 비례하고 확산거리에는 반비례함을 알 수 있다.

[예제 2] Equimolar Counter diffusion

두 개의 tank A, B에 각각 N_2 gas와 O_2 gas가 들어있다. tank의 전압과 온도는 $1.0132*10^5$Pa, 25℃이고 50cm tube로 연결되어 있다. 지점 1에서는 P_{A1} = $1.013*10^4$Pa, 2에서는 P_{A2} = $0.507*10^4$Pa이다. D_{AB}가 $0.230*10^{-4}$m^2/s일 때 flux J^*_A, J^*_B를 구하라.

(풀이)

$$J^*_A = \frac{D_{AB}(p_{A_1}-p_{A_2})}{RT(z_2-z_1)} = \frac{(0.23\times10^{-4})(1.013\times10^4-0.507\times10^4)}{(8314)(298)(0.5-0)}$$

$$= 9.3\times10^{-8}\,kgmol\ A/s\cdot m^2$$

B성분에 대해서도 계산하면

$$p_{B_1} = P-p_{A_1} = 1.0132\times10^5-1.013\times10^4 = 9.119\times10^4 Pa$$

$$p_{B_1} = P - p_{A_2} = 1.0132\times10^5 - 0.507\times10^4 = 9.625\times10^4 Pa$$

$$J_B^* = \frac{D_{AB}(p_{B_1}-p_{B_2})}{RT(z_2-z_1)} = \frac{(0.23\times10^{-4})(9.119\times10^4 - 9.625\times10^4)}{(8314)(298)(0.5-0)}$$

$$= -9.3\times10^{-8}\, kgmol\ B/s\cdot m^2$$ (음의 부호는 반대 방향을 의미한다.)

2) 일방확산(Diffusion of Gas A through Nondiffusing or Stagnant B)

등몰 상대확산이 두 혼합물질에 대해 대류와 같은 움직임이 없었던 반면, 일방확산은 기체 중의 한 성분만이 한 방향으로만 확산하는 경우를 말하는 것으로 흡수, 추출, 및 증발 조작 등이 이에 속한다.

▶ 정체된 성분 B에서 성분 A의 확산

정상상태에서 성분 B는 정체되어 있을 때 A만의 확산이 일어나는 경우가 있다.
그림 (1-3(a))는 벤젠 A가 증발하여 확산되지 않는 공기(B)중으로 확산되는 경우이다. 공기는 벤젠에 녹지 않으므로 지점 1에서는 공기는 흡수되지 않는 경계를 형성한다. 지점 2에서는 공기의 양은 무한이므로 분압 p_{A2} = 0로 생각한다. 다른 예로 그림 (1-3(b))는 공기 중에 있는 암모니아(A)가 물에 흡수되는 경우이다.
공기(B)는 물에 극히 적은 양이 녹아 확산을 하지 않는 셈이므로 N_B = 0이다.
물질 A의 경우 확산식을 유도하면 N_B = 0이기 때문에

$$N_A = -cD_{AB}\frac{dx_A}{dz} + \frac{c_A}{c}(N_A + 0) \qquad (1\text{-}11)$$

전압 P가 일정할 경우 $c = P/RT$, $p_A = x_AP$, $c_A/c = p_A/P$

$$N_A = -\frac{D_{AB}}{RT}\frac{dp_A}{dz} + \frac{p_A}{P}N_A \qquad (1\text{-}12)$$

$$N_A(1-\frac{p_A}{P}) = -\frac{D_{AB}}{RT}\frac{dp_A}{dz} \qquad (1\text{-}13)$$

$$N_A\int_{z_1}^{z_2} = -\frac{D_{AB}}{RT}\int_{p_{A_1}}^{p_{A_2}}\frac{dp_A}{1-p_A/P} \qquad (1\text{-}14)$$

$$N_A = \frac{D_{AB}P}{RT(z_2-z_1)}\ln\frac{P-p_{A_2}}{P-p_{A_1}} \qquad (1\text{-}15)$$

비활성 가스 B의 대수평균을 취하면 $P = p_{A1} + p_{B1} = p_{A2} + p_{B2}$, $p_{B1} = P - p_{A1}$이고 $p_{B2} = P - p_{A2}$이므로, 비확산기체 B의 대수평균 분압, p_{BM}은

$$p_{B_M} = \frac{p_{B_2}-p_{B_1}}{\ln(p_{B_2}/P_{B_1})} = \frac{p_{A_1}-p_{A_2}}{\ln[(P-p_{A_2})/(P-p_{A_1})]} \qquad (1\text{-}16)$$

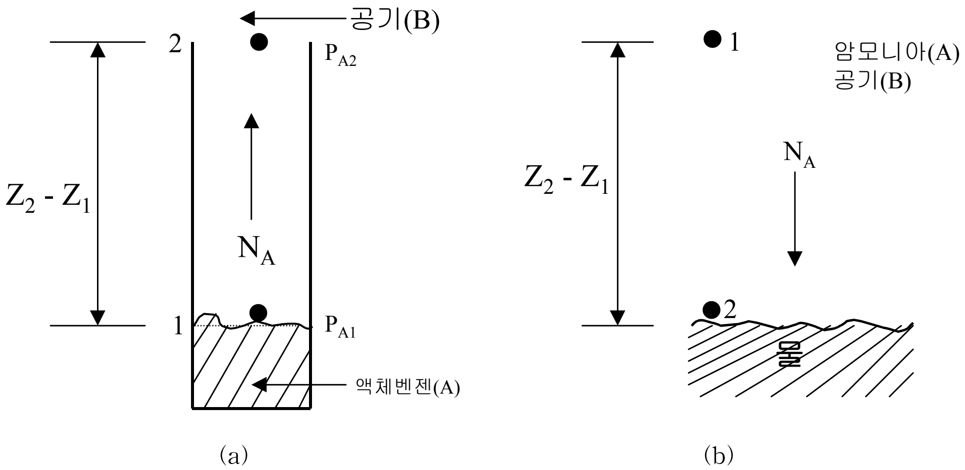


그림. (1-3) 물질B가 정체된 상태에서 A의 확산

$$\therefore\ N_A = \frac{D_{AB}P}{RT(z_2 - z_1)p_{B_M}}(p_{A_1} - p_{A_2}) = \frac{D_{AB}P}{(z_2 - z_1)p_{B_M}}(C_{A_1} - C_{A_2}) \qquad (1\text{-}17)$$

$$= \frac{D_m}{(z_2 - z_1)y_{B_M}}(y_{A_1} - y_{A_2})$$

위 식은 N_A가 분압차 또는 농도차에 비례하고, 확산거리에 반비례 하는 것 즉, 확산의 추진력이 분압차 또는 농도차이며 확산저항은 대수평균 분압 또는 대수평균 농도임을 나타낸다. 등몰확산과 일방확산의 확산속도를 비교하면 일반적으로 $P > p_{BM}$이므로 일방확산의 속도가 등몰확산속도보다 P/p_{BM}배 빠른 것이 보통이며, A성분의 농도가 아주 적을 때는 $p_{BM} \fallingdotseq P$로 일방확산과 등몰확산의 속도가 거의 같아진다.

[예제 3] 물의 일방확산

건조 공기의 전압과 온도가 각각 $1.01325*10^5$Pa, 20℃ 일 때 일정 온도 20℃의 물이 좁은 금속관에 들어있다. 물이 증발되어 6“ 관을 통해 공기 중으로 diffusion된다. st-st에서 물이 시간당 증발되는 양을 계산하라.(물의 온도가 20℃, 압력이 1기압일 때의 D_{AB}는 $0.250*10^{-4}m^2/s$이다.)

풀이) $D_{AB} = 0.250\times10^{-4}(3.875\times10^{-4}) = 0.969 ft^2/h$

20℃에서의 물의 증기압은, 17.54mmHg이므로

$$p_{A_1} = 17.54/760 = 0.0231 atm = 0.0231(1.01325\times10^5) = 2.341\times10^3 Pa,$$

$P_{A2} = 0$

온도는 20℃ 또는 68°F, T = 460+68 = 518R = 293K, R = $0.730 ft^3 \cdot atm/lbmolR$

$$p_{B_1} = P - p_A = 1.00 - 0.0231 = 0.9769 atm$$

$$p_{B_2} = P - p_{A_2} = 1.00 - 0 = 1.00 atm$$

$$p_{B_M} = \frac{p_{B_2} - p_{B_1}}{\ln(p_{B_2}/p_{B_1})} = \frac{1.00 - 0.9769}{\ln(1.00/0.9769)} = 0.988atm$$
$$= 1.001 \times 10^5 Pa$$

P_{B1}는 P_{B2}와 매우 비슷하기 때문에 p_{B1}와 p_{B2}의 산술평균도 p_{BM}과 거의 비슷하다.
$z_2 - z_1$ = 0.5ft이므로

$$N_A = \frac{D_{AB}P}{RT(z_2 - z_1)p_{B_M}}(p_{A_1} - p_{A_2}) = \frac{(0.969)(1.0)(0.0231 - 0)}{(0.730)(528)(0.5)(0.988)}$$

$$\therefore\ N_A = 1.175 \times 10^{-4} lbmol/h \cdot ft^2$$

$$N_A = \frac{(0.250 \times 10^{-4})(1.01325 \times 10^5)(2.341 \times 10^3 - 0)}{(8314)(293)(0.1524)(1.001 \times 10^5)}$$
$$= 1.595 \times 10^{-7} kgmol/s \cdot m^2$$

3) 변하는 단면적을 통과하는 확산

보통의 경우에는 식을 전개하는 과정에서 단면적 A가 고정된 상태이다. 그러나 실질적으로는 A가 변하기 때문에 N_A를 다음과 같이 정의한다.

$$N_A = \frac{\overline{N}_A}{A} \qquad (1\text{-}18)$$

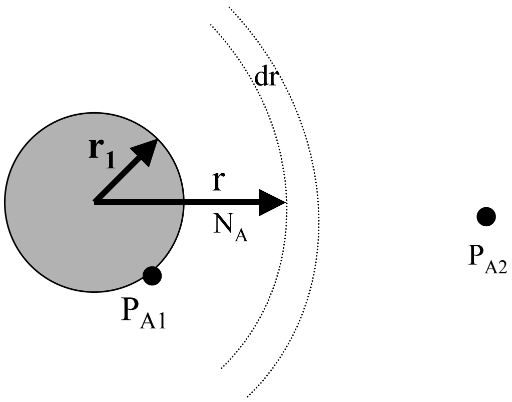
$\overline{N}_A$ 는 정상상태에서 시간당 확산하는 A물질의 몰수[kg · mol/s]이며 위 식은 구의 확산에 매우 중요하게 이용되는 것으로 물방울의 증발이나 나프탈렌의 승화에서 그 예를 찾아볼 수 있다. 그림 (1-4)는 무한한 가스 매체 내에 반지름이 r_1으로 일정한 구를 나타내고 있다. 표면에서 분압 p_{A1}인 A성분이 정체된 외부 B로 확산된다. 확산거리는 충분히 먼 거리이므로 p_{A2}는 0이고 정상상태라고 가정한다.

$$N_A \frac{\overline{N}_A}{4\pi r^2} = -\frac{D_{AB}}{RT}\frac{dp_A}{(1 - p_A/P)dr} \qquad (1\text{-}19)$$

$$\frac{\overline{N}_A}{4\pi}\int_{r_1}^{r_2}\frac{dr}{r^2} = -\frac{D_{AB}}{RT}\int_{p_{A_1}}^{p_{A_2}}\frac{dp_A}{(1 - p_A/P)} \qquad (1\text{-}20)$$

$$\frac{\overline{N}_A}{4\pi}\left(\frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_2}\right) = \frac{D_{AB}P}{RT}\ln\frac{P - p_{A_2}}{P - p_{A_1}} \qquad (1\text{-}21)$$

여기서 $r_2 \gg r_1$, $1/r_2 \simeq 0$로 가정하고 p_{BM}을 구하여 대입하면



$$\frac{\overline{N}_A}{4\pi r_1^2} = N_{A_1} = \frac{D_{AB}P}{RTr_1}\frac{p_{A_1}-p_{A_2}}{p_{B_M}} \quad (1\text{-}22)$$

그림. (1-4) 구에서 둘레로 확산하는 경우

p_{A1}는 P에 비해 희석된 기체이기 때문에 $p_{BM} \cong P$이고 $2r_1 = D_1$, $c_{A1} = p_{A1}/RT$가 되므로

$$N_A = \frac{2D_{AB}}{D_1}(c_{A_1}-c_{A_2}) \text{ 이 된다.} \quad (1\text{-}23)$$

[예제 4] 구의 확산

공기 중에 지름 2cm인 나프탈렌구가 놓여있다. 이때의 조건은 다음과 같다.

- 압력 : $1.01325*10^5$Pa
- 온도 : 45℃
- 나프탈렌의 분압 : 0.555mmHg

공기중의 나프탈렌의 D_{AB}가 $6.92*10^{-6}m^2/s$라 할 때 승화속도를 구하라.

풀이) $D_{AB} = 6.92\times10^{-6}m^2/s$, $p_{A1} = (0.555/760)(1.01325\times10^5) = 74.0Pa$, $p_{A2} = 0$,
$r_1 = 0.02m$, $R = 8314m^3 \cdot Pa/kg \cdot mol \cdot K$, $p_{B1} = P - p_{A1} = 1.01325\times10^5 - 74.0 = 1.01251\times10^5Pa$,
$p_{B2} = P - p_{A2} = 1.01325\times10^5 - 0 = 1.01325\times10^5Pa$

$$p_{B_M} = \frac{p_{B_1} + p_{B_2}}{2} = \frac{(1.0125 + 1.01325)\times 10^5}{2}$$
$$= 1.0129\times 10^5 Pa$$

$$N_{A_1} = \frac{D_{AB}P(p_{A_1} - p_{A_2})}{RTr_1 p_{B_M}} = \frac{(6.92\times 10^{-6})(1.01325\times 10^5)(74.0-0)}{(8314)(318)(0.02)(1.0129\times 10^5)}$$
$$= 9.68\times 10^{-9}\, kgmol\cdot A/s\cdot m^2$$

4. 액체의 분자 확산

일반적으로 액체의 분자확산은 기체의 분자확산보다 느리다. 그것은 분자끼리 근접해 있기 때문이며 용질이 액체와 잘 부딪히기 때문이다. 따라서 기체의 확산계수는 액체에 비해서 약 10^5 정도 크다. 그러나 이동속도는 기상에서의 농도보다 훨씬 높은 관계로 100배 정도 빠른 것이 보통이다.

액-액 추출, 용매추출, 가스의 흡수, 증류 등으로 분류되는 액체 속의 용질 확산은 여러 가지 산업 공정에서 중요하다. 강이나 호수에서 공기에 의한 산화나 혈액 속에서 염의 확산과 같은 자연적인 확산의 예도 있다. 액체 분자는 기체 분자보다 더욱 촘촘히 밀접해 있기 때문에 밀도와 확산 저항이 크며 인력이 크게 영향을 미친다. 또한 액체에 있어서 이론 속도식은 기체의 경우를 비슷하게 이용한다. 액체가 기체의 경우와 다른 점은 확산이 농도에 크게 영향을 받는다는 것이다.

1) 등몰 상대확산

등몰 상대확산이 N_A = $-N_B$이므로

$$N_A = \frac{D_{AB}(c_{A_1} - c_{A_2})}{z_2 - z_1} = \frac{D_{AB}c_{av}(x_{A_1} - x_{A_2})}{z_2 - z_1} \qquad (1\text{-}24)$$

- N_A : 물질 A의 플럭스로 [kgmol A/s·m^2]
- D_{AB} : 확산계수 [m^2/s],
- c_{A1} : 물질 A의 농도 [kgmol A/m^3],
- x_{A1} : 위치 1에서 A의 mole fraction
- c_{av} : A + B의 총 평균 농도 [kgmol/m^3]
- M_1 : 위치 1에서 평균 분자량 [kg mass/kgmol],
- ρ_1 : 위치 1에서 용액의 평균 밀도 [kg/m^3]

$$c_{av} = \left(\frac{\rho_1}{M}\right)_{av} = \left(\frac{\rho_1}{M_1} + \frac{\rho_2}{M_2}\right)/2 \qquad (1\text{-}25)$$

2) 일방확산

▸ 일방확산의 예

액체 확산에서 대표적으로 취급되는 경우는 정체된 용매로의 용질 확산이다. 톨루엔과 접해 있는 물(B) 속으로 묽은 프로피온산(A)이 경계를 통해 확산될 때, 톨루엔과 물의 경계에서 N_B

= 0이다.
c_{av} = P/RT, c_{A1} = p_{A1}/RT, x_{BM} = p_{BM}/P 이므로

$$N_A = \frac{D_{AB}c_{av}}{(z_2 - z_1)x_{BM}}(x_{A_1} - x_{A_2}) \tag{1-26}$$

여기서

$$x_{BM} = \frac{x_{B_2} - x_{B_1}}{\ln(x_{B_2}/x_{B_1})} \tag{1-27}$$

또한 x_{A1} + x_{B1} = x_{A2} + x_{B2} = 1.0이고 묽은 용액에서 x_{BM}는 1.0에 가깝고 c는 거의 일정하므로

$$N_A = \frac{D_{AB}(c_{A_1} - c_{A_2})}{z_2 - z_1} \text{ 이다.} \tag{1-28}$$

[예제 5] ethyle alcohol의 diffusion

에틸알콜(A)-물(B) 용액이 2.0mm 두께의 정체된 필름으로 유기용매와 접해있다. 이 유기용액에는 알콜은 녹지만 물은 용해되지 않는다. 여기서 N_B = 0, 위치 1에서의 알콜 농도는 16.8wt%, 용액의 밀도 ρ_1는 972.8kg/m^3, 위치 2에서의 알콜의 농도는 6.8wt%이고, 밀도 ρ_2는 988.1kg/m^{3}이다. 에탄올의 확산계수가 2.87*10^{-5}ft^2/h일 때 정상상태에 있어서 플럭스 N_A를 구하라.

풀이) D_{AB} : 2.87×10^{-5}/(3.875×10^4) = 0.740×10^{-9}m^2/s, 분자량 M_A는 46.05, M_B는 18.02
 알콜 6.8w%의 100kg용액인 경우 몰분율은

$$x_{A_2} = \frac{6.8/46.05}{6.8/46.05 + 93.2/18.02} = \frac{0.1477}{0.1477 + 5.17} = 0.0277$$

・ x_{B2} = 1.0-0.0277 = 0.9723
・ x_{A1} = 0.0732, x_{B2} = 1.0-0.0732 = 0.9268
분자량 M_2는

$$M_2 = \frac{100kg}{(0.1477 + 5.17)kgmol} = 18.75kg/kgmol$$

M_1 = 20.07

$$c_{av} = \frac{\rho_1/M_1 + \rho_2/M_2}{2} = \frac{972.8/20.07 + 988.1/18.75}{2}$$
$$= 50.06kgmol/m^2$$

x_{BM}을 계산하면 x_{B1}과 x_{B2}가 비슷하므로 산술평균을 이용하여

$$x_{B_M} = \frac{x_{B_1}+x_{B_2}}{2} = \frac{0.9268+0.9723}{2} = 0.949$$

$$\begin{aligned} N_A &= \frac{D_{AB}c_{av}}{(z_2-z_1)x_{B_M}}(x_{A_1}-x_{A_2}) \\ &= \frac{(0.740\times10^{-9})(50.6)(0.0732-0.0277)}{(2/100)(0.949)} \\ &= 8.99\times10^{-7}\, kgmol/s\cdot m^2 \end{aligned}$$

5. 고체의 분자 확산

고체 분자 확산은 고체의 구조와 공극의 영향에 따라 'Fick의 법칙을 따르는 확산'과 '다공질 물질 속에서의 확산'으로 분류할 수 있다.

일반적으로 고체 확산의 경우가 제일 늦으며 금속 광물의 침출, 목재· 염·식품의 건조가 이에 해당한다.

1) Fick의 법칙을 따르는 확산

많은 물을 포함하는 고체의 침출, 구리를 통한 아연의 확산, 고무를 통한 질소와 수소의 확산, 음식물 속에서 물의 확산은 용질이 균일용액을 형성하는 고체 표면에 용해되어 일어나는 획크의 법칙을 따르는 확산으로서. 두 가지 성분의 경우

$$N_A = -cD_{AB}\frac{dx_A}{dz}+\frac{c_A}{c}(N_A+N_B) \qquad (1\text{-}29)$$

벌크 흐름의 항을 무시하고 전체농도 c가 일정하다고 가정하면,

$$N_A = -\frac{D_{AB}dc_A}{dz} \qquad (1\text{-}30)$$

확산이 평평한 판에서 정상상태로 일어난다면,

$$N_A = \frac{D_{AB}(c_{A_1}-c_{A_2})}{z_2-z_1} \qquad (1\text{-}31)$$

또한 확산이 원통에서 원주방향으로 일어난다고 하면,

$$\frac{\overline{N}_A}{2\pi rL} = -D_{AB}\frac{dc_A}{dr} \qquad (1\text{-}32)$$

$$\overline{N}_A = D_{AB}(c_{A_1}-c_{A_2})\frac{2\pi L}{\ln(r_2/r_1)} \qquad (1\text{-}33)$$

· r_1 : 안쪽 반경
· r_2 : 바깥쪽 반경
· L : 원통의 길이

대체로 고체에서 기체 확산의 실험 자료는 확산 계수나 용해도보다는 침투율(Permeability)로 나와 있다. 침투율 P_M은 1기압의 압력차에서 1cm 두께의 고체를 통하여 단위면적 cm^2, 단위시간 sec당 확산하는 용질 가스 A의 0℃ 1기압에서(SPC)의 부피(cc)로 나타낸다.

$$N_A = \frac{D_{AB}(c_{A_1} - c_{A_2})}{z_2 - z_1} \quad (1\text{-}34)$$

$$c_{A_1} = \frac{Sp_{A_1}}{22,414} \qquad c_{A_2} = \frac{Sp_{A_2}}{22,414} \quad (1\text{-}35)$$

$$N_A = \frac{D_{AB}S(p_{A_1} - p_{A_2})}{22,414(z_2 - z_1)} = \frac{P_M(p_{A_1} - p_{A_2})}{22,414(z_2 - z_1)} gmol/s \cdot cm^2 \quad (1\text{-}36)$$

여기서,

$$P_M = D_{AB}S \frac{cc(STP)}{s \cdot cm^2 C.S. \cdot atm/cm} \quad (1\text{-}37)$$

[예제 6] 막을 통한 확산

H_2의 온도는 17℃, 분압은 0.010 atm이다. 이 H_2가 5mm 두께의 황이 포함한 네오프렌 막을 통해 확산되고 있다. 다른 쪽의 수소 분압은 0 atm이다. 확산 저항은 네오프렌 막에만 있다고 하고 st-st에서 flux를 구하라.

풀이) 평형농도 c_{A1}는

$$c_{A_1} = \frac{S}{22.4} p_{A_1} = \frac{(0.051)(0.01)}{22.4} = 2.28 \times 10^{-9} kgmol \cdot H^2/m^3 \cdot solid$$

p_{A2} = 0이므로 c_{A2} = 0

$$\therefore N_A = \frac{D_{AB}(c_{A_1} - c_{A_2})}{z_2 - z_1} = \frac{(1.03 \times 10^{-10})(2.28 \times 10^{-8} - 0)}{(0.5 - 0)/1000}$$
$$= 4.69 \times 10^{-12} kgmol \cdot H^2/s \cdot m^2$$

2) 다공성 물질에서의 확산

다공성 물질의 단면이 그림 (1-5)에 있다. 그림에서 보이는 공극은 완전히 액체로 채워져 있고

액체 속에서 염의 농도를 지점 1에서는 c_{A1}, 지점 2에서는 c_{A2}라 하면 염은 빈 공간의 액체를 통해 $(z_2 - z_1)$길이보다 긴 행로로 확산한다. 여기서 $(z_2 - z_1)$보다 긴 정도를 표시하기 위해 굴곡인자(tortuous) τ를 정의한다.

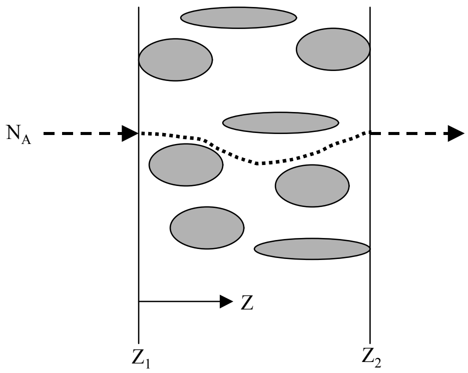


그림. (1-5) 다공성 고체 속에서 확산

정상상태의 물 속에서 염의 확산은,

$$N_A = \frac{\varepsilon D_{AB}(c_{A_1} - c_{A_2})}{\tau(z_2 - z_1)} \qquad (1\text{-}38)$$

· ε: 공극율(void fraction)

· D_{AB} : 액체속에서 염의 확산계수

· τ: 굴곡인자로서 $(z_2 - z_1)$보다 긴 행로의 보정계수(비활성 고체의 굴곡인자는 1.5~ 5)

[예제 7] 다공성 고체에서의 확산

두께 2mm의 다공성 물질 실리카의 공극율이 0.3이다. 이 물질의 굴곡인자 τ는 4.0이고, 공극에는 25℃의 물로 채워져 있다. 실리카의 한 쪽에는 KCl의 농도 0.10gmol/liter인 용액과 접해있고, 다른 한 쪽에는 순수한 물에 접해 있다. 이 실리카 외에는 확산저항이 없다고 가정하고 정상상태에서 KCl의 확산을 구하라.

풀이) $D_{AB} = 1.87\times10^{-9} m^2/s$, $c_{A1} = 0.10/1000 = 1.0\times10^{-4}$ gmol/cm^3 = 0.10 kgmol/m^{3}이고, $c_{A2} = 0$

$$N_A = \frac{\varepsilon D_{AB}(c_{A_1} - c_{A_2})}{\tau(z_2 - z_1)} = \frac{(0.3)(1.87\times10^{-9})(0.1-0)}{(4)(0.002-0)}$$
$$= 7.01\times10^{-9}\, kgmol\cdot KCl/s\cdot m^2$$

6. 생물용매의 분자 확산

생물 분자가 액체를 통해서 확산되는 과정은 동·식물을 비롯해서 식품공정에서도 중요한 역할을 한다. 예를들어 발효공정에서 영양소, 설탕, 산소 등은 미생물 속으로 확산되며 또, 인공 신장에서 폐기물이 막을 통해 분자확산을 하는것도 같은 원리이다. 또한 인공 신장기에도 폐기물이 막을 통해서 피 속으로 확산되고 막을 통해서 수용액 속으로 전달된다. 일반 무기물과 같이 생물 분자에 있어서도 큰 분자와 작은 용질 분자의 Fick 형태의 확산은 두 가지 모두 분자 형태의 영향을 받게 된다. 보통 분자에 비해 대단히 큰 고분자들은 상호작용점이나 용질의 결합점, 또는 배위분자점을 갖고 있다. 따라서 분자의 구조적 영향으로 인해 확산이 전개되는 과

정과 속도에 있어서 차이가 나타날 수 있다. 예를 들면 피속의 헤모글로빈에 산소가 달라 붙는 경우라든가, 인간의 혈청 알부민과 피 속에 있는 자유 지방산이 결합해서 그들의 겉보기 용해도를 높이는 경우를 들 수 있다.

▶ Gel 속에서의 분자 확산

다공성의 반 고체 물질인 겔은 묽은 수용액 속에서 큰 분자로 구성되어 있고 약간의 수용액(물 포함)이 포함되어 있다.
보통 겔 속에서 용질의 확산 속도는 일반 수용액 속에서 보다 느리다. 겔 구조의 주된 효과는 확산의 경로 길이(path length)를 증가시켜 주는 것으로 한천 겔은 길고 상대적으로 곧은 실로 만들어져 있다. 전형적인 겔로서는 한천, 젤라틴 등이 있다.

겔에서 용질의 확산계수를 계산하기 위해서는 비정상상태 방법을 이용한다. 한가지 방법으로는 겔을 녹여 한 끝이 열린 좁은 관속에 부어 넣는다. 굳은 후 확산시키려 하는 용질 속에 넣어서 젓고 어느 정도 시간이 지난 다음 확산된 양을 측정하여 알아낸다.
표. (1-1)에는 여러 겔의 전형적인 확산계수 값이 있다. 순수한 물에서보다는 적은 값을 나타내는 것을 알 수 있다.

[예제 8] 한천 속에서 요소의 확산

길이 0.04m의 관 속에 1.05wt%의 한천의 수용액이 온도 298K로 있다. 초기에 관의 한쪽 끝에는 요소의 농도가 0.2mol urea/liter인 용액에 통해 있고 다른 쪽에는 순수한 물로만 통해 있다. 정상상태에서 요소의 플럭스 kgmol/s・m^2를 계산하라.

풀이) 온도가 278K일 때 확산 계수 D_{AB}는 $0.727\times10^{-6}m^2/s$이나 $x_{A1}<0.01$이고, $x_{BM}\cong1.00$이기 때문에 c_{A1} = 0.20/1000 = 0.0002gmol/cm^3 = 0.20kgmol/m^3이고 c_{A2} = 0이다.
그러므로

$$\therefore\ N_A = \frac{DA_B(c_{A_1}-c_{A_2})}{z_2-z_1} = \frac{0.727\times10^{-8}(0.2-0)}{0.04-0}$$
$$= 3.63\times10^{-9}\,kgmol/s\cdot m^2$$

▶ 표. (1-1) 겔 속에서의 확산 계수

7. 확산계수

1) 기체의 확산계수

(1) 확산계수의 실험적 측정 방법

2성분 기체의 확산계수 측정에 유용한 방법은 “two bulbs” 방법이다. 장치는 그림 (1-6)에도 볼 수 있듯이 부피가 각각 V_1, V_2 [m^3]인 두 개의 유리벌브가 있고 두 개의 밸브는 길이가 L [m], 단면적이 A [m^2]인모세관으로 연결되어 있다. V_1에는 순수한 A물질로 채우고 V_2에는 같은 압력인 순수한 B물질을 채운다. 밸브를 열면 시간이 경과함에 따라 확산이 이루어지며 밸브를 닫으면 혼합된 상태가 된다. 각 밸브가 일정한 농도이고 모세관의 부피를 무시하고 또 모세관에서는 준 정상상태라고 가정하여 식을 유도하면,

$$J_A^* = -D_{AB}\frac{dc}{dz} = -\frac{D_{AB}(c_2-c_1)}{L} \qquad (1\text{-}39)$$

Solute	Gel	용액중 겔의 wt%	Temp(℃)	Diffusion Coefficient(m^2/s)
자당	젤라틴	0	5	$0.285*10^{-9}$
		3.8	5	$0.209*10^{-9}$
		5.1	20	$0.252*10^{-9}$
요소	젤라틴	0	5	$0.880*10^{-9}$
		2.9	5	$0.644*10^{-9}$
		5.1	20	$0.859*10^{-9}$
메탄올	젤라틴	3.8	5	$0.626*10^{-9}$
요소	한천	1.05	5	$0.727*10^{-9}$
		3.16	5	$0.591*10^{-9}$
글리세린	한천	2.06	5	$0.297*10^{-9}$
		6.02	5	$0.199*10^{-9}$
포도당	한천	0.79	5	$0.327*10^{-9}$
자당	한천	0.79	5	$0.247*10^{-9}$
에탄올	한천	5.15	5	$0.393*10^{-9}$

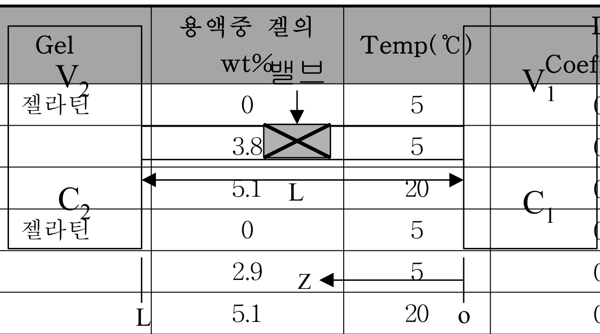


그림. (1-6) “두 개의 밸브 방법”에 의한 확산계수 측정장치

· c_2 : V_2에서 시간 t일때의 성분 A의 농도
· c_1 : V_1에서의 농도

▸ 표. (1-2)　1기압에서 기체의 확산 계수

System	Temperature(℃)	Diffusion Coefficient[㎠/s]
Air-H_2O	0	0.22
	25	0.26
	42	0.288
Air-H_2	0	0.611
Air-CO_2	3	0.142
Air-NH_3	0	0.198
Air-C_2H_5OH	25	0.135
	42	0.145
Air-Benzene	25	0.0962
Air-Toluene	25.9	0.086
Air-n Buthanol	0	0.0703
H_2-N_2	25	0.784
	85	1.052
H_2-CH_4	25	0.726

성분 A가 V_2로 확산되는 속도는 V_2에 축적되는 속도와 같으므로,

$$AJ_A^* = -\frac{D_{AB}(c_2 - c_1)A}{L} = V_2\frac{dc_2}{dt} \quad (1\text{-}40)$$

평형상태의 평균농도 c_{av}는 t = 0일 때의 초기농도 c_1^0와 c_2^0의 물질 수지로부터 계산한다

$$(V_1 + V_2)c_{av} = V_1 c_1^0 + V_2 c_2^0 \quad (1\text{-}41)$$

t시간이 지난 후에 같은 방법으로

$$(V_1 + V_2)c_{av} = V_1 c_1 + V_2 c_2 \quad (1\text{-}42)$$

$$\frac{c_{av} - c_2}{c_{av} - c_2^0} = \exp\left[-\frac{D_{AB}(V_1 + V_2)}{(L/A)(V_2 V_1)}\; t\right] \quad (1\text{-}43)$$

그러므로 t시간후 c_2를 측정하면 D_{AB}를 계산할 수 있다.

(2) 기체의 확산계수 추산

기체에 관한 일반적인 가정인 완전한 구, 완전 탄성체, 운동량 보존이 가정된 하에서 낮은 압력의 희박한 두가지 혼합 기체의 확산계수는 기체의 운동법칙에 의해서 예측될 수 있다.

$$D_{AB} = \frac{1}{3}\bar{u}\lambda \quad (1\text{-}44)$$

· λ : mean free path
· 인력이나 척력은 작용하지 않는다고 가정
· $\bar{u}$: 분자의 평균속도

식 (1-44)의 $\overline{u}$, λ대신에 다른 값을 대입하여 얻은 식으로 정확한 값을 얻을 수 있다. 그러므로 D_{AB}는 압력에 반비례하고 온도에도 영향을 받는 것을 알 수 있다.

분자간의 인력과 척력을 고려하고 분자의 크기도 고려한 좀 더 어렵고 정확한 식을 Chapman과 Enskog가 볼쯔만 식을 풀어서 유도하였다. 그 식은 평균자유행로를 이용하지 않고 분배함수(distribution function)를 이용하였다.

그러므로 분자 A와 B의 혼합물의 확산계수를 예측하는 결과식은

$$D_{AB} = \frac{1.8583*10^{-7}T^{3/2}}{P\sigma^2_{AB}\Omega_{D,AB}}\left(\frac{1}{M_A}+\frac{1}{M_B}\right)^{1/2} \qquad (1\text{-}45)$$

여기서 Σv_A는 구조 부피 증분의 합(sum of structural volume increments)이다. D_{AB}의 단위는 $[m^2/s]$이다.

▸ 표. (1-3) 확산 부피 증가

원자와 구조확산 부피 증가, v			
C	16.5	(Cl)	19.5
H	1.98	(S)	17
O	5.48	방향족 고리	-20.2
(N)	5.69	헤테르 고리	-20.2
간단한 분자의 확산부피, Σv			
H_2	7.07	CO	18.9
D_2	6.70	CO_2	26.9
He	2.88	N_2O	35.9
N_2	1.79	NH_3	14.9
O_2	16.6	H_2O	12.7
공기	20.1	(CCl_2F_2)	114.8
Ar	16.1	(SF_6)	69.7
Kr	22.8	(Cl_2)	37.7
(Xe)	37.9	(Br_2)	67.2
Ne	5.59	(SO_2)	41.1

[예제 9] 기체 혼합물의 확산계수 계산

n-부탄올(A)이 1atm의 공기(B)중으로 확산되고 있다. Fuller방법을 이용하여 0℃, 25.9℃, 0℃(2.0atm)일 때 확산계수 D_{AB}를 계산하여라.

풀이) <u>* 0℃의 경우</u>

P = 1.00atm, T = 273+0 = 273K, M_A(부탄올) = 74.1, M_B(공기) = 29

표 (1-3)으로 부터

$$\Sigma v_A = 4(16.5)+10(1.98)+1(5.48)=91.28(butanol)$$

$$\Sigma v_B = 20.1(\text{공기})$$

$$D_{AB} = \frac{1.0\times10^{-7}(273)^{1.75}(1/74.1+1/29)^{1/2}}{(1.0)[(91.28)^{1/3}+(20.1)^{1/3}]^2}$$

$$= 7.73\times10^{-6}m^2/s$$

이 값은 표 (1-3)에 있는 실험값과 비교하면 약 10%의 오차를 보여준다.

＊ 25.9℃의 경우

T = 273+25.9 = 298.9

D_{AB} = $9.05\times10^{-6}m^2/s$로 실험값 $8.70\times10^{-6}m^2/s$에 비해 4%의 오차를 보여준다.

＊ 0℃, 2atm의 경우

$$D_{AB} = 7.73\times10^{-6}(\frac{1.0}{2.0}) = 3.865\times10^{-6}m^2/s$$

2) 액체의 확산계수

(1) 확산계수의 실험적 측정 방법

여러 방법 중 한가지 방법은 비정상 상태에서 긴 모세관을 통해 운반되는 확산의 양과 농도 profile을 통해서 확산계수를 알아내는 방법이 있다. B에서 용질 A가 확산하면 확산계수를 D_{AB}라 표시하며 또, 확산계수 값은 확산되는 용질 A의 농도에도 큰 영향을 받는다.

(2) 액체의 확산계수 추산

액체의 확산계수를 예측하는 식 중에서 Wilke-Chang이 제안한 식이 가장 일반적으로 사용된다. 용질 A와 묽은 용매 B일 때,

$$D_{AB} = 7.4*10^{-12}(\phi M_B)^{1/2}\frac{T}{\mu_B V_A^{0.6}} \qquad (1\text{-}46)$$

・ M_B : 용매 B의 분자량으로 [kgmass/kgmol]

・μ_B : 물질 B의 점도로서 [cp]

・ V_A : 비등온도에서 용질 분자 부피 [cm^3/g・mol]

・ϕ : 용매의 회합 파라미터(association parameter). 회합파라미터 값은 물일 때 2.6, 에테르 1.0, 메틸알콜 1.9, 헵탄 1.0, 에틸알콜 1.5, 벤젠이 1.0

[예제 10] 액체의 확산계수 예측

Wilke-Chang식을 이용하여 25℃와 50℃일 때 물속에서 아세톤의 확산계수를 측정하라. 실험값은 25℃일 때 $1.28*10^{-9}m^2/s$이다.

풀이) 25℃의 물의 점도는 μ_B = 0.8937cp, 50℃에서는 0.5494cp

아세톤(CH_3COCH_3)의 용질 분자 부피는,

$$3carbons + 6hydrogens + 1oxygen$$

$$V_A = 3(14.8)+6(3.7)+1(7.4) = 74.0cm^3\cdot gmol$$

물의 회합파라미터는 ϕ = 2.6이므로 $M_B = 18.02kgmass/kgmol$

$$D_{AB} = (7.4\times10^{-12})(\phi M_B)^{1/2}\frac{T}{\mu_B V_A^{0.6}} = \frac{(7.4\times10^{-12})(2.6\times18.02)^{1/2}\times298}{(0.8937)(74.0)^{0.6}}$$

$$= 1.27\times10^{-9}m^2/s$$

$$D_{AB} = \frac{(7.4\times10^{-12})(2.6\times18.02)^{1/2}\times323}{(0.5494)(74.0)^{0.6}}$$
$$= 2.24\times10^{-9} m^2/s$$

▶ 표. (1-4) 묽은 액체 용액의 확산계수

Solute	Solvent	Temp (℃)	Diffusion Coefficient [(m^2/s)10^9]
NH_3	물	12	1.64
		15	1.77
O_2	물	18	1.98
		25	2.41
CO_2	물	25	2.00
H_2	물	25	4.8
메탄올	물	15	1.26
		25	1.24
포름산	물	25	1.52
아세트산	물	9.7	0.769
		25	1.26
아세톤	물	25	1.28
아세트산	벤젠	25	2.09
물	에탄올	25	1.13
KCl	물	25	1.87

3) 고체의 확산계수

▶ 확산계수, 용해도, 침투율의 실험값

고체의 확산계수의 예측은 이론 확립이 안 되어 불가능하므로 실험을 통해 구한 값들을 사용한다. 표 (1-6)에는 고체에서 고체나 기체의 확산계수, 용해도, 침투율 등이 있다. 단순한 기체 즉 He, H_2, O_2, N_2, CO_2 등은 1~2기압까지는 용해도가 고분자나 유리같은 고체내에서 헨리의 법칙을 따른다. 그리고 이러한 기체들의 확산계수와 침투율은 농도 즉 압력에 무관하다. 온도에 관한 영향은 침투율의 대수값 $\ln P_M$은 대체로 온도(K)에 (1/T)로 반비례한다. H_2같은 단분자의 확산은 O_2나 N_2같은 다른 분자의 존재에 영향을 받지 않는다. 니켈, 카드뮴, 백금같은 금속에서 수소나 산소의 확산은 실험결과 ($\sqrt{p_{A_1}}-\sqrt{p_{A_2}}$)에 비례하는 것을 알 수 있다.

[예제 11] 침투성을 이용한 포장막을 통과하는 확산

온도 30℃에서 0.015cm의 두께를 갖는 폴리에틸렌 막으로 의약품을 포장한다. 막의 바깥쪽에서 산소의 분압은 0.21기압, 안 쪽은 0.01기압이다. 정상상태일 때에 산소의 확산 플럭스를 구하라. 침투율의 자료는 표 (1-6)에서 찾고, 확산 저항은 폴리에틸렌 막 뿐이라고 가정한다.

풀이) 표 (1-6)에서

$$P_M = 4.17(10^{-8}) cc\ solute(STP)/(s\cdot cm^2\cdot atm/cm)$$

$$\therefore N_A = \frac{P_M(p_{A_1}-p_{A_2})}{(22,414)(z_2-z_1)} = \frac{4.17(10^{-8})(0.21-0.01)}{(22,414)(0.015-0)}$$
$$= 2.48\times10^{-11} gmol/s\cdot cm^2 (2.48\times10^{-10} kgmol/s\cdot m^2)$$

나일론인 폴리아마이드로 만든 막은 산소의 침투율이 더 적다. 그러므로 산소의 통과를 더 막을 수 있다.

▸ 표.(1-6) 고체의 확산계수

용 질(A)	고 체(B)	T(K)	확산계수 [(m^2/s)10^4 or cm2/s]	용해도 [cc용질(STP)/cc 고체 · atm]	침투율 [cc용질(STP)/s · cm^2 · atm · cm]
H_2	가황고무	298	0.85(10^{-5})	0.040	0.342(10^{-6})
O_2		298	0.21(10^{-5})	0.070	0.152(10^{-6})
N_2		298	0.15(10^{-5})	0.035	0.054(10^{-6})
CO_2		298	0.11(10^{-5})	0.90	1.01(10^{-6})
H_2	가황네오프렌	290	0.103(10^{-5})	0.051	
		300	0.180(10^{-5})	0.053	
O_2		303			4.17(10^{-8})
O_2	나일론	303			0.029(10^{-8})
공기	English leather	298			0.15~0.68
He	Pyrex glass	293			4.86(10^{-11})
		373			20.1(10^{-11})
He	SiO_2	293	2.4~5.5(10^{-10})	0.01	
H_2	Fe	293	2.59(10^{-9})		

4) 생물 용질의 확산계수

(1) 생물용질의 확산계수 추산

조 건	사용되는 식
분자량이 1000이하, 용질 분자 부피가 500cm^3/g이하인 용질이 수용액 속에 있을 때	$D_{AB} = 7.4*10^{-12}(\phi M_B)^{1/2}\dfrac{T}{\mu_B V_A^{0.6}}$
큰 용질에 Stokes-Einstein이 유도	$D_{AB} = \dfrac{9.96*10^{-12}T}{\mu V_A^{1/3}}$
분자량이 1000이상인 것은 Polson의 반 실험식(묽은 수용액 속에서)	$D_{AB} = \dfrac{9.40*10^{-12}T}{\mu(M_A)^{1/3}}$

(2) 단백질의 확산계수

단백질의 확산 계수는 확산 계수가 농도의 함수이므로 외삽으로 구한다.
분자량이 큰 단백질의 확산계수는 약 $5*10^{-11}m^2/s$이고 작은 용질의 확산 계수는 약 $1*10^{-9}m^2/s$ 정도이다. 즉 큰 분자의 확산속도는 약 20배 정도 늦다. 또, 농도가 증가할 때 확산 계수는 감소하는 것을 예상할 수 있다. 이것은 작은 용질 분자에서도 농도가 증가함에 따라 확산 계수가 감소하는 것으로 짐작할 수 있다.

단백질과 같은 고분자 사이에 있는 작은 용질 분자 즉 요소, KCl, Sodium caprylate 등의 물질의 확산은 폴리머의 농도가 증가할 때 확산 계수는 감소한다.
예를 들어 그림 (1-7)은 소의 혈청 알부민(P)확산하는 Sodium caprylate(A) 용질의 실험적 자료이다. 이때에 Sodium caprylate의 양은 일정하다.
여기서 D_{AP}는 Sodium Caprylate가 단백질 용액 속으로 확산되는 확산 계수이고, D_AB는

Sodium Caprylate가 물속으로 확산되는 확산 계수이다. 단백질이 존재함으로 D_{AP}/D_{AB}의 감소를 나타내는데, D_{AP}/D_{AB}의 현저한 감소는 A와 P가 결합해서 확산할 수 있는 자유스런 A물질이 적어지기 때문이다.

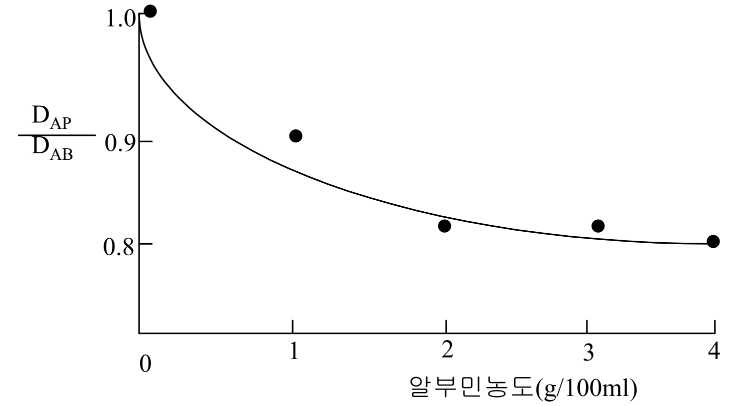


그림. (1-7) 확산비(알부민 용액 중에 Sodium Caprylate의 확산계수/물 속에서 Sodium Caprylate의 확산계수)와 알부민 농도

[예제 12] 알부민의 확산 계수 예측

298K 물의 묽은 용액에서 소의 혈청 알부민의 확산 계수를 Polson식을 이용하여 계산하고 실험값과 비교하라.

풀이) 소의 혈청 알부민(A)의 분자량은 M_A = 67,500kg/kgmol이다. 그리고 25℃일 때에 물의 점도는 0.8937cp이므로

$$\therefore\ D_{AB} = \frac{9.40\times10^{-12}T}{\mu(M_A)^{1/3}} = \frac{(9.40\times10^{-12})(298)}{(0.8937)(67,500)^{1/3}}$$
$$= 7.70\times10^{-11}m^2/s$$

이 값은 실험값의 $6.81\times10^{-11}m^2/s$보다 11% 정도 큰 값이다.

8. 대류 물질전달

정체된 유체의 분자확산은 늦기 때문에 유체의 속도를 난류가 되도록 증가시키는 경우가 있

다. 대류 확산이 일어나는 경우는 어떠한 유체가 서로 섞이지 않은 다른 유체나 고체의 표면으로 흐를 때이다. 유체가 표면을 난류로 흐를 때 유체의 작은 입자의 실제 유속은 층류같이 정확하게 표현할 수 없다. 즉, 난류에서는 흐름선이 없을 뿐더러 불규칙한 형태의 큰 소용돌이가 생긴다.

용질 A가 고체표면을 용해할 때 일반적으로 표면에서는 농도가 높고 표면에서부터 거리에 따라 감소한다. 그러나 근접한 곳이라도 농도가 비슷하지는 않다. 왜냐하면 난류로 흐르기 때문이다. 그리고 난류에서의 전달은 분자전달에 비해서 빠르다.
난류 확산을 세가지 영역으로 나누어 보면, 첫째 표면에서 근접한 곳은 점성 하층 막이 존재한다. 이 곳은 거의 소용돌이가 없으므로 대부분 분자확산이 일어난다. 그리고 확산속도가 느리기 때문에 농도차가 크다.

그 다음은 전이 또는 완충영역이라 부른다. 여기서는 약간의 소용돌이가 있고 물질전달은 난류와 분자확산이 같이 일어난다. 이곳은 분자확산의 물질전달에서 점진적으로 난류확산에 의한 물질전달이 일어난다. 그 다음은 난류영역이다. 이 지역은 분자확산은 거의 없고 난류확산에 의해서만 일어난다. 그리고 소용돌이는 농도를 일정하게 하기 때문에 농도차가 거의 없다.

그림 (1-8)은 표면이 난류흐름에 용해되어 물질전달이 이루어지는 그림이다. 표면에 가까운

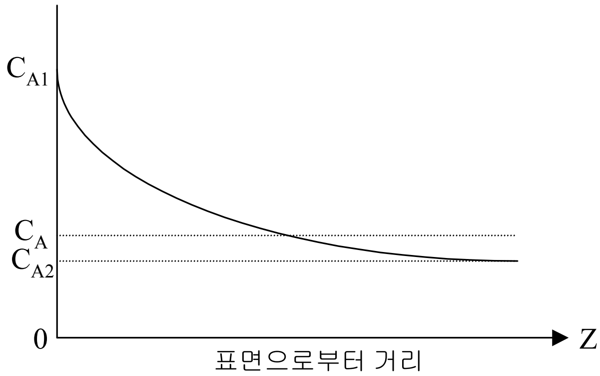


그림. (1-8) 난류 물질 전달에서 표면으로부터 유체까지 농도 윤곽

곳에서는 농도가 급격히 줄어들어 점점 일정하게 된다. 이것은 운동량전달이나 열전달과 비슷하다. 평균농도 $\overline{c}_A$는 최소농도 c_{A2}보다 약간 높다.

1) 대류 물질전달 계수 유도

(1) 물질전달 관계식

난류 흐름에서의 확산은 해석이 완전하지 않기 때문에 분자 확산과 비슷한 방법으로 난류 확산에 대한 관계식을 세운다.

$$J_A^* = -(D_{AB} + \varepsilon_M)\frac{dc_A}{dz} \qquad (1\text{-}47)$$

· D_{AB}는 분자 확산 계수 [m^2/s]
· ε_M는 질량 와류 계수 [m^2/s]

이 ε_M의 값은 표면에서는 거의 없고 거리가 멀어짐에 따라 점점 증가하는 방향으로 변한다. 그러므로 평균값 ε_M을 사용한다.
적분하면

$$J^*_{A_1} = \frac{D_{AB}+\varepsilon_M}{z_2-z_1}(c_{A_1}-c_{A_2}) \qquad (1\text{-}48)$$

대류 물질전달 계수 k'_c로 표현하면

$$J^*_{A_1} = k'_c(c_{A_1}-c_{A_2}) \qquad (1\text{-}49)$$

- J^*_{A1} : 표면 A_1에서의 물질 A의 flux
- k'_c : 실험적 물질전달 계수 $(D_{AB} + \varepsilon_M)/(z_2 - z_1)$ [kgmol/s · m^2 · (kgmol/m^2)] 또는 [m/s]
- c_{A2}는 지점 2에서의 농도로 [kgmol A/m^2] 평균 벌크 농도 $\bar{c}_{A_2}$를 사용

(2) 등몰 상대확산

N_A가 플럭스였다면 ε_M은 질량 와류 확산계수(mass eddy diffusivity)로서

$$N_A = -c(D_{AB}+\varepsilon_M)\frac{dx_A}{dz} + x_A(N_A+N_B) \qquad (1\text{-}50)$$

$N_A = -N_B$, $k'_c = (D_{AB} + \varepsilon_M)/(z_2 - z_1)$

$$N_A = k'_c(c_{A_1}-c_{A_2}) \qquad (1\text{-}51)$$

y_A가 기체상태의 몰분율이고 x_A를 액체상태의 몰분율이라면

$$\text{기체}: N_A = k'_c(c_{A_1}-c_{A_2}) = k'_G(p_{A_1}-p_{A_2}) = k'_y(y_{A_1}-y_{A_2}) \qquad (1\text{-}52)$$

$$\text{액체}: N_A = k'_c(c_{A_1}-c_{A_2}) = k'_L(c_{A_1}-c_{A_2}) = k'_x(x_{A_1}-x_{A_2}) \qquad (1\text{-}53)$$

$y_{A1} = c_{A1}/c$, $y_{A2} = c_{A2}/c$로 환산하면, (1-54)

$$N_A = k'_c(c_{A_1}-c_{A_2}) = k'_y(y_{A_1}-y_{A_2}) = k'_y\left(\frac{c_{A_1}}{c}-\frac{c_{A_2}}{c}\right) = \frac{k'_y}{c}(c_{A_1}-c_{A_2})$$

$$\therefore\ k'_c = \frac{k'_y}{c} \text{ 가 된다.} \qquad (1\text{-}55)$$

이러한 물질전달 계수의 관계식과 여러 가지 플럭스 식을 표 (1-7)에 나타냈다.

(3) 정체된 B에서의 물질 A의 물질전달 계수

어떤 정체된 물질 B에서 물질 A의 확산의 경우는 $N_B = 0$이므로

$$N_A = \frac{k'_c}{x_{B_M}}(c_{A_1}-c_{A_2}) = k_c(c_{A_1}-c_{A_2}) \qquad (1\text{-}56)$$

$$x_{B_M} = \frac{x_{B_2}-x_{B_1}}{\ln(x_{B_2}/x_{B_1})} \qquad y_{B_M} = \frac{y_{B_2}-y_{B_1}}{\ln(y_{B_2}/y_{B_1})} \qquad (1\text{-}57)$$

식을 다르게 표현하면,

$$(\text{기체}) \quad N_A = k_c(c_{A_1} - c_{A_2}) = k_G(p_{A_1} - p_{A_2}) = k_y(y_{A_1} - y_{A_2}) \quad (1\text{-}58)$$

$$(\text{액체}) \quad N_A = k_c(c_{A_1} - c_{A_2}) = k_L(c_{A_1} - c_{A_2}) = k_x(x_{A_1} - x_{A_2}) \quad (1\text{-}59)$$

▶ 표. (1-7) 플럭스식과 물질 전달 계수

등몰 상대확산 flux식	기체: $N_A = k'_e(c_{A_1} - c_{A_2}) = k'_G(p_{A_1} - p_{A_2}) = k'_y(y_{A_1} - y_{A_2})$ 액체: $N_A = k'_c(c_{A_1} - c_{A_2}) = k'_L(c_{A_1} - c_{A_2}) = k'_x(x_{A_1} - x_{A_2})$
정체된 B속에서 A의 확산 flux식	기체: $N_A = k_c(c_{A_1} - c_{A_2}) = k_G(p_{A_1} - p_{A_2}) = k_y(y_{A_1} - y_{A_2})$ 액체: $N_A = k_c(c_{A_1} - c_{A_2}) = k_L(c_{A_1} - c_{A_2}) = k_x(x_{A_1} - x_{A_2})$
물질전달 계수의 환산	기체: $k'_c c = k'_c \frac{P}{RT} = k_c \frac{p_{B_M}}{RT} = k'_G P = k_G p_{B_M} = k_y y_{B_M} = k'_y = k_c y_{B_M} c = k_G y_{B_M} P$ 액체: $k'_c c = k'_L c = k_L x_{B_M} c = k'_L \rho / M = k'_x = k_x x_{B_M}$

모든 물질전달 계수는 서로 상관관계가 있으므로

$$N_A = \frac{k'_c}{x_{B_M}}(c_{A_1} - c_{A_2}) = k_x(x_{A_1} - x_{A_2}) = k_x\left(\frac{c_{A_1}}{c} - \frac{C_{A_2}}{c}\right) \quad (1\text{-}60)$$

$$\frac{k'_c}{x_{B_M}} = \frac{k_x}{c} \quad (1\text{-}61)$$

[예제 13] 물질 A의 증발과 물질전달

큰 부피를 가진 2기압의 순수가스 B가 액체 물질 A의 표면위로 흐르고 있다. 이때 순수물질 A는 증발하고 있다. 표면에서 물질 A의 분압은 298K의 증기압과 같은 0.2기압이다. 그리고 $k'_y = 6.78*10^{-5}$kgmol/s · m^2 · mol frac일 때, 증발속도 N_A를 구하고 k_y와 k_G의 값도 계산하라.

풀이) 물질 A가 정체된 (확산을 하지 않는) 물질 B로 확산되는 과정이다. 즉 물질 B는 물질 A에 녹지 않으므로 표면에 수직인 물질 B의 플럭스는 없다. 그리고 p_{A1} = 0.2atm, B가 순수한 가스이므로 p_{A2} = 0이고, $y_{A1} = p_{A1}/P$ = 0.20/2.0 = 0.10이고 y_{A2} = 0이다.
몰분율로 나타내면

$$N_A = k_y(y_{A_1} - y_{A_2})$$

여기서 k'_y와 k_y의 관계는

$$k_y y_{B_M} = k'_y$$

y_{BM}은 x_{BM}과 마찬가지로

$$y_{B_M} = \frac{y_{B_2} - y_{B_1}}{\ln(y_{B_2}/y_{B_1})}$$

그런데 y_{B1} = 1-y_{A1} = 1-0.10 = 0.90
y_{B2} = 1-y_{A1} = 1-0 = 1.0

$$y_{B_M} = \frac{1.00 - 0.90}{\ln(1.0/0.90)} = 0.95$$

$$k_y = \frac{k'_y}{y_{B_M}} = \frac{6.78\times10^{-5}}{0.95} = 7.138\times10^{-5} kgmol/s\cdot m^2\cdot molfrac.$$

이 된다.
같은 방법으로

$$k_G y_{B_M} P = k_y y_{B_M}$$

이 되어 k_G를 풀면,

$$k_G = \frac{k_y}{P} = \frac{7.138\times10^{-5}}{2\times1.01325\times10^5 Pa} = 3.522\times10^{-10} kgmol/s\cdot m^2\cdot Pa$$

또는

$$k_G = \frac{k_y}{P} = \frac{7.138\times10^{-5}}{2.0atm} = 3.569\times10^{-5} kgmol/s\cdot m^2\cdot atm$$

플럭스 N_A는

$$N_A = k_G(y_{A_1} - y_{A_2}) = 3.522\times10^{-10}(2.026\times10^4 - 0) = 7.138\times10^{-5} kgmol/s\cdot m^2$$

$$N_A = k_G(p_{A_1} - p_{A_2}) = 3.522\times10^{-10}(2.026\times10^4 - 0) = 7.138\times10^{-6} kgmol/s\cdot m^2$$

$$N_A = k_G(p_{A_1} - p_{A_2}) = 3.569\times10^{-5}(0.20 - 0) = 7.138\times10^{-6} kgmol/s\cdot m^2$$

이 문제는 농도가 매우 묽기 때문에 y_{BM}이 1.0에 가깝다. 그래서 ky와 k'y가 크게 다르지 않다.

2) 물질전달 계수 측정

(1) 이동현상의 유사성 이용

여러 이론 중에서 가장 널리 쓰이는 것이 Chilton과 Colburn의 J계수 유사(analogy)이다.

$$\frac{f}{2} = J_H = \frac{h}{c_p G}(N_{\Pr})^{2/3} = J_D = \frac{k_c}{v}(N_{Sc})^{2/3} \qquad (1\text{-}62)$$

- G = vρ
- f : 마찰계수

(2) 무차원 수 이용

일반적으로 가장 중요한 무차원 수는 레이놀즈 수로서

$$N_{Re} = \frac{Lv\rho}{\mu} \tag{1-63}$$

- L : 구나 파이프 경우에는 직경이고 평평한 판의 경우에는 길이를 나타낸다.
- v : 관인 경우 평균속도이다. 충전층일 때는 단면적의 빈 공간을 지나는 유효 속도 (superficial velocity) v′를 이용하여, v = v′/ε을 사용한다.
- ε : 충전층의 공극율
- v : 실유속(interstital velosity)

슈미트 수는,

$$N_{Sc} = \frac{\mu}{\rho D_{AB}} \tag{1-64}$$

- μ : 점도
- ρ : 밀도

또 다른 무차원 수는 셔우드 수(Sherwood number)로서,

$$N_{sh} = k'_c \frac{L}{D_{AB}} = k_c y_{B_M} \frac{L}{D_{AB}} = \frac{k'_x}{c} \frac{L}{D_{AB}} = \cdots\cdots \tag{1-65}$$

그리고 스텐턴 수(Stanton number)는

$$N_{st} = \frac{k'_c}{v} = \frac{k'_y}{G_M} = \frac{k'_G P}{G_M} = \cdots\cdots \tag{1-66}$$

여기서 G_M = vρ/M_{av} = vc이다.

또한 물질전달 계수와 무차원 J_D계수와의 관계는,

$$J_D = \frac{k'_c}{v}(N_{Sc})^{2/3} = \frac{k'_G P}{G_M}(N_{Sc})^{2/3} = \cdots\cdots \tag{1-67}$$

3) 다른 기하 형태의 물질전달 계수

(1) 평판에 평행으로 흐를 때의 물질전달

평편한 판이나 유체가 흐르는 평평한 표면에서 유체의 증발이나 물질전달은 무기물질이나 생체 물질의 건조 또는 페인트에서 용매의 증발 등에 매우 중요하다.
가스나 유체가 증발되는 상태에서는 $N_{Re,L}$ = Lvρ/μ의 범위가 다음과 같을 때 표의 식을 사용한다.

$N_{Re,L}$의 Range	error(%)	사용되는 식
15,000 이하	± 25	$J_D = 0.664N_{Re,L}^{-0.5}$
150,000 ~ 300,000	±30	$J_D \simeq 0.036N_{Re,L}^{-0.2}$
액체 600 ~ 50,000	±40	$J_D = 0.99N_{Re,L}^{-0.5}$

[예제 14] 평판에서의 물질전달

온도가 26.1℃인 많은 양의 순수한 물이 벤조산으로 된 L = 0.8ft(0.244m)인 평판을 흐른다. 물의 유속은 0.2ft/s(0.061m/s)이고, 벤조산의 용해도는 0.00184 lb·mol/ft^3(0.0295 kg·mol/m^3)이다. 벤조산의 확산 계수가 D_{AB} = 1.24*10^{-5}cm^2/s(1.24*10^{-9}m^2/s)일 때 물질전달 계수 k_L과 플럭스 N_A를 구하라.

풀이) $\mu = 0.871cp = 0.871(2.4191) = 2.11lb_m/ft\cdot h = 8.71\times10^{-4}Pa\cdot s$

$\rho = 0.997(62.4) = 62.2lb_m/ft^3 = 996kg/m^3$

$D_{AB} = 1.24\times10^{-9}m^2/s = 4.82\times10^{-5}ft^2/h$

슈미트 수는,

$$N_{Sc} = \frac{\mu}{\rho D_{AB}} = \frac{2.110}{(62.2)(4.82\times10^{-5})} = 705$$

$$N_{Sc} = \frac{\mu}{\rho D_{AB}} = \frac{8.71\times10^{-4}}{(996)(1.24\times10^{-9})} = 705$$

$$N_{Re,L} = \frac{Lv\rho}{\mu} = \frac{(0.8)(0.20\times3600)(62.2)}{2.110} = 17,000$$

$$N_{Re,L} = \frac{Lv\rho}{\mu} = \frac{(0.244)(0.0610)(996)}{8.71\times10^{-4}} = 17,000$$

$$J_D = 0.99N_{Re,L}^{-0.5} = 0.99(17,000)^{-0.5} = 0.00758$$

J_D의 정의는,

$$J_D = \frac{k'_c}{v}(N_{Sc})^{2/3}$$

k'_c에 대해서 풀면,

$$k'_c = J_D v(N_{Sc})^{-2/3}$$

$$k'_c = 0.00758(0.2\times3600)(705)^{-2/3} = 0.0688ft/h$$

$$k'_c = 0.00758(0.0610)(705)^{-2/3} = 5.83\times10^{-6}m/s$$

N_A는

$$N_A = \frac{k'_c}{x_{B_M}}(c_{A_1} - c_{A_2}) = k_c(c_{A_1} - c_{A_2})$$

여기서 용액이 매우 묽기 때문에 $x_{BM} \cong 1.0$이고, $k'_c \cong k_c$이다. 그리고 c_{A1} = 1.84×10^{-3}lbmol/ft^3 = 1.84×10^{-3}(16.0185) = 2.948×10^{-2}kgmol/m^3(용해도)이고 대량의 순수한 물이기 때문에 c_{A2} = 0이다.

$$N_A = (0.0688)(0.00184 - 0) = 1.265 \times 10^{-4} mol/h \cdot ft^2$$

$$N_A = (5.83 \times 10^{-6})(0.02948 - 0) = 1.719 \times 10^{-7} kgmol/s \cdot m^2$$

(2) 단일구를 지나는 유체의 물질전달

단일구를 지나는 유체의 경우 레이놀즈 수는 적은 값을 갖는다. 그리고 셔우드 수는 2.0에 가깝다. 그러므로 이 경우에는 정체된 매질에서 유도한 식을 이용하여 구의 직경으로 다시 쓰면,

$$N_A = \frac{2D_{AB}}{D_p}(c_{A_1} - c_{A_2}) = k_c(c_{A_1} - c_{A_2}) \qquad (1\text{-}68)$$

$$k'_c = \frac{2D_{AB}}{D_p} \qquad (1\text{-}69)$$

그러므로

$$\frac{k'_c D_p}{D_{AB}} = N_{Sh} = 2.0 \qquad (1\text{-}70)$$

Phase	Range	사용되는 식
Gas	N_{Sc} : 0.6 ~ 2.7 N_{Re} : 1 ~ 48,000	$N_{Sh} = 2 + 0.552 N_{Re}^{0.53} N_{Sc}^{1/3}$
Liquid	N_{Re} : 2 ~ 2,000	$N_{Sh} = 2 + 0.95 N_{Re}^{0.50} N_{Sc}^{1/3}$
Liquid	N_{Re} : 2,000 ~ 17,000	$N_{Sh} = 0.347 N_{Re}^{0.62} N_{Sc}^{1/3}$

[예제 15] 구의 물질전달

직경이 D_p = 25.4mm인 나프탈렌 주위를 공기가 유속 v = 0.305m/s로 흘러가고 있다. 이때의 공기의 온도는 45℃이고 압력은 1atm이다. 공기에 대한 나프탈렌의 확산계수는 D_{AB} = 6.92*10^{-6}m^2/s이고, 고체 나프탈렌의 증기압은 0.555mmHg일 때, 물질전달 계수와 플럭스를 계산하라.

풀이) D_{AB} = $6.92 \times 10^{-6}(3.875 \times 10^4)$ = 0.2682ft^2/hr, D_p = 0.0254(3.2808) = 0.0833ft

공기의 물리적 특성치는

$$\mu = 1.93 \times 10^{-5} Pa \cdot s = 1.93 \times 10^{-5}(2.4191 \times 10^3) = 0.0467 lb_m/ft \cdot h$$

$$\rho = 1.113 kg/m^3 = 1.113/16.0185 = 0.0695 lb_m/ft^3$$

$$v = 0.305 m/s = 0.305(3600 \times 3.2808) = 3600 ft/h$$

슈미트 수는

$$N_{Sc} = \frac{\mu}{\rho D_{AB}} = \frac{0.0457}{(0.0695)(0.2682)} = 2.505$$

$$N_{Sc} = \frac{1.93\times10^{-5}}{(1.113)(6.92\times10^{-6})} = 2.505$$

레이놀즈 수는

$$N_{Re} = \frac{D_p v\rho}{\mu} = \frac{(0.0833)(3600)(0.0695)}{0.0467} = 446$$

$$N_{Re} = \frac{(0.0254)(0.3048)(1.113)}{1.93\times10^{-5}} = 446$$

기체의 경우

$$N_{Sh} = 2+0.552(N_{Re})^{0.53}(N_{Sc})^{1/3} = 2+0.552(446)^{0.53}(2.505)^{1/3} = 21.0$$

$$N_{Sh} = k'_c\frac{L}{D_{AB}} = k'_c\frac{D_p}{D_{AB}}$$

$$21.0 = \frac{k'_c(0.0833)}{0.2682} \qquad k'_c = 67.6 ft/h$$

$$21.0 = \frac{k'_c(0.0254)}{0.92\times10^{-6}} \qquad k'_c = 5.72\times10^{-3} m/s$$

표에서

$$k'_c = k'_c\frac{P}{RT} = k'_G P$$

온도는 T = 45+273 = 318K = 318(1.8) = 574R

$$k'_G = \frac{k'_c}{RT} = \frac{67.6}{(0.73)(573)} = 0.1616 lbmol/h\cdot ft^2\cdot atm$$

$$k'_G = \frac{5.72\times10^{-3}}{(8314)(318)} = 2.163\times10^{-9} kgmol/s\cdot m^2 Pa$$

가스가 매우 희박한 농도이므로 $y_{BM}\cong1.0$이고, $k'_G\cong k_G$이다. 압력은 p_{A1} = 0.555/760 = 7.303×10^{-4}atm = 74.0Pa, p_{A2} = 0(순수한 공기로 가정)

$$\begin{aligned} N_A &= k_G(p_{A_1}-p_{A_2}) = (0.1616)(7.303\times10^{-4}-0) \\ &= 1.180\times10^{-4} lbmol/h\cdot ft^2 \\ &= 2.163\times10^{-9}(74.0-0) = 1.599\times10^{-7} kgmol/s\cdot m^2 \end{aligned}$$

총 승화되는 양을 계산하여 보면 우선 구의 면적은,

$$A = \pi D_p^2 = \pi(0.0833)^2 = 2.18\times10^{-2} ft^2$$
$$= (2.18\times10^{-2})(\frac{1}{3.2808})^2 = 2.025\times10^{-3} m^2$$

그러므로

$$N_A A = (1.18\times10^{-4})(2.18\times10^{-2}) = 2.572\times10^{-6} lbmol/h$$
$$= (1.599\times10^{-7})(2.025\times10^{-2}) = 3.238\times10^{-10} kgmol/s$$

(3) 충전층에서 물질 전달 계산 방법

충전층에서 전체 플럭스를 계산하는 순서는 우선 J_D를 구하고 그 값에 의해 k_c를 구한다. 그리고 총 부피 $V_b m^3$을 알고 총 외부 면적을 구한다.

$$a = \frac{6(1-\varepsilon)}{D_p} \qquad (1\text{-}71)$$

여기서 a는 구일 때 표면적(m^2)을 총 부피(m^2)로 나눈 값이다.

$$A = aV_b \qquad (1\text{-}72)$$

그러므로 물질전달 속도는,

$$N_A A = Ak_c \frac{(c_{A_i}-c_{A_1})-(c_{A_i}-c_{A_2})}{\ln\frac{c_{A_i}-c_{A_1}}{c_{A_i}-c_{A_2}}} \qquad (1\text{-}73)$$

여기서 $[(c_{A_i}-c_{A_1})-(c_{A_i}-c_{A_2})]/\ln\frac{c_{A_i}-c_{A_1}}{c_{A_i}-c_{A_2}}$ 는 대수 평균 농도이다.

c_{Ai} : 고체 표면에서의 농도 [kgmol/m^3]
c_{A1} : 벌크흐름 유체의 입구 농도
c_{A2} : 벌크흐름 유체의 출구농도

벌크흐름의 물질수지는,

$$N_A A = V(c_{A_2}-c_{A_1}) \qquad (1\text{-}74)$$

여기서 V는 부피유량 [m^3/s]이다.

4) 물질전달 조작의 단수 계산

두 상 사이에 물질전달이 일어나기 위해서는 두 상을 충분히 접촉시킬 필요가 있다. 공업적으로는 향류 접촉방식이 많이 이용되며, 그 조작으로는 계단식과 연속식이 있다. 그림 (1-9(a))와 같은 계단식 접촉조작에서는 두 상이 접촉하여 물질전달이 일어나는 장소를 단(stage)이라 하며, 두 상은 각 단에서 그 조성이 평형상태에 도달한 후에 각각 다음의 상·하 단으로 이동한다. 각 단은 정체량에 대해 출입하는 양이 대단히 적어서 평형에 도달하는 조건과 시간이 문제되지 않고 발열 또는 흡열에 의한 열량의 증감이 없는 이상단(ideal stage)으로 생각한다. 그

러나 실제로는 정체량에 대한 출입량이 적지 않으며 두 상 사이의 접촉도 충분하지 못하므로 평형상태에 도달하기 전에 다음 단으로 이동하게 된다. 따라서 물질전달에 필요한 실제단수는 이상단의 수, 즉 이론단수(number of theoritical srage)보다 많아진다. 실제단수에 대한 이론단수의 비를 단효율(stage efficience)이라 한다.
연속식 접촉조작에서는 그림 (1-9(b))에서는 두 상의 평형관계가 성립될 높이의 간격 AB를 가상해서 하나의 이론단에 상당하는 것으로 계산하며 이 높이가 낮을수록 효율이 좋다.

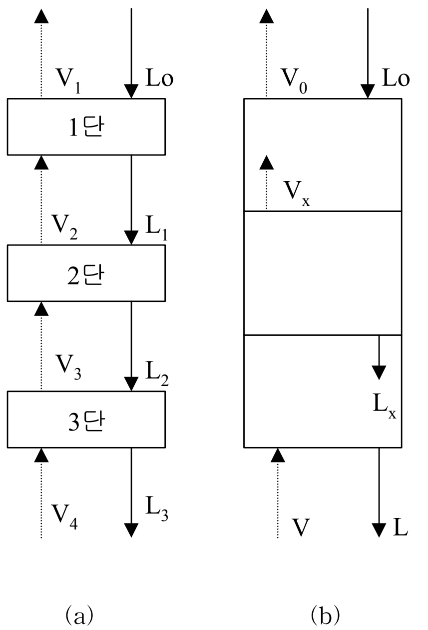


그림. (1-9) 접촉조작 방식

그림 (1-10)은 다단 향류 접촉공정에 대한 이상단수를 구하는 방법이다.

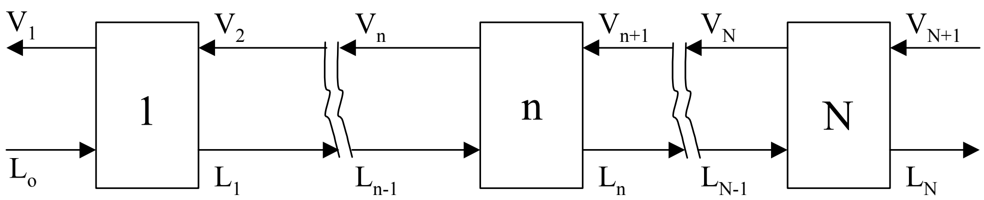


그림. (1-10) 다단 향류 접촉 공정

전체 공정에 대한 총괄 물질수지 및 성분수지는 다음과 같다.

$$L_o + V_{N+1} = L_N + V_1 \qquad (1\text{-}75)$$

$$L_o x_o + V_{N+1} y_{N+1} = L_N x_N + V_1 y_1 \qquad (1\text{-}76)$$

여기서 L, V는 각각 액상 및 기상의 전달속도이며 x, y는 각각 액상의 몰분율과 기상의 몰분율을 나타낸다. 한편, 임의의 단 n까지에 대한 물질수지는

$$L_o + V_{n+1} = L_n + V_1 \qquad (1\text{-}77)$$

$$L_o x_o + V_{n+1} y_{n+1} = L_n x_n + V_1 y_1 \qquad (1\text{-}78)$$

조작선의 방정식은

$$y_{n+1} = \frac{L_n}{V_{n+1}} x_n + \frac{V_1 y_1 - L_o x_o}{V_{n+1}} \qquad (1\text{-}79)$$

따라서 각 단에 대한 x-y 관계화 조작선의 방정식을 가지고 작도하면 이상단수를 구할 수 있다. 그림 (1-11)은 4단 접촉공정에서의 단수작도 방법을 나타낸 것으로 삼각형의 수가 이론단수가 된다.

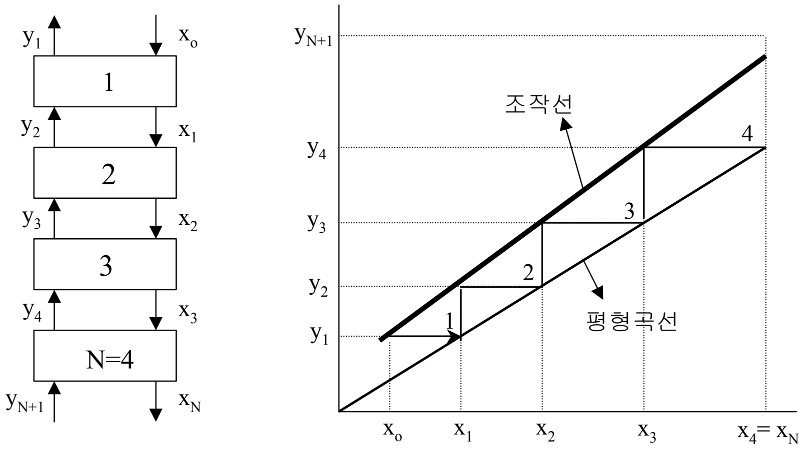


그림. (1-11) 다단 향류 접촉에서의 이론단수 계산 방법

[예제 16] 이론단수

향류 접촉탑에서 공기 중에 1.0[m%]의 아세톤이 포함된 기체로부터 아세톤의 90[%]를 물에 흡수한다. 출구에서의 기체 유속은 30[kg-mol/h], 물의 유속은 90[kg-mol/h]이다. 이 조작은 1[atm], 300[K]에서 이루어지며 기-액에서의 아세톤(A)에 대한 평형관계는 y_A=2.53x_A이다. 접촉탑의 이론단수를 구하라.

풀이) y_1 = 0, y_{AN+1} = 0.01, x_{Ao} = 0, V_{N+1} = 30[kg-mol/h], L_o = 90[kg-mol/h]

들어가는 아세톤의 양 = $V_{N+1}y_{AN+1}$ = (30)(0.01) = 0.3[kg-mol/h]

들어가는 공기의 양 = $V_{N+1}(1-y_{AN+1})$ = (30)(0.09) = 29.7[kg-mol/h]

V_1에 포함되어 나가는 아세톤 = (0.3)(0.1) = 0.03[kg-mol/h]

L_N에 포함되어 나가는 아세톤 = (0.3)(0.9) = 0.27[kg-mol/h]

∴ V_1 = 29.7 + 0.03 = 29.73[kg-mol/h]

y_{A1} = 0.03/29.73 = 0.001

L_N = 90 + 0.27 = 90.27[kg-mol/h]

x_{AN} = 0.27/90.27 = 0.003

따라서 L_o = 90[kg-mol/h]의 액체가 들어가서 L_N = 90.27[kg-mol/h]의 액체가 출구로 나가며,

기체는 30[kg-mol/h]이 들어가서 29.73[kg-mol/h]이 나온다. 이상의 결과로부터 이론단수를 작도하면 다음 그림과 같으며 이론단수는 약 5.2단이다.

9. 세공이 작은 구조에서의 기체 확산

다공질 고체에서 기체나 액체가 확산되는 경우 세공이 크면 Fick 형태의 확산이 되고 세공이 작으면 다른 형태의 확산이 된다.

기체가 세공이 작은 구조에서 확산하는 예로는 가스가 작은 세공을 확산하여 촉매의 표면에서 반응하는 불균일 촉매 반응이나 고기를 냉동 건조할 때는 H_2O가 다공 구조를 확산에 의해 빠져 나오는 것 들이 있다. 세공이 작은 구조에서의 확산은 세공 직경에 영향을 받는다.
기체 분자가 다른 기체 분자에 충돌하지 않고 다닐 수 있는 평균 거리인 평균 자유 행로 λ를 정의하면

$$\lambda = \frac{3.2\mu}{P}\sqrt{\frac{RT}{2\pi M}} \qquad (1\text{-}80)$$

- λ : mean free path [m]
- μ : 점도
- P : 압력 [N/m^2]
- T : 온도 [K]
- M : 분자량 [kg/kgmol]
- R : 기체상수 $8.3143*10^3$ [N・m/kgmol K]]

낮은 압력에서 λ값은 크다. 그리고 액체의 경우 λ값이 작기 때문에 Fick의 법칙을 따른다.

▶ 기체의 크누센 확산

다음 그림은 전 압력 P가 일정할 때 입구에서 분압이 p_{A1}인 기체 분자가 직경 dm의 모세관으로 확산하는 그림으론소 λ는 직경 d에 비해서 크다. 그러므로 분자는 벽에 부딪히며 분자와 벽간의 충돌이 물질전달에 중요한 역할을 하게 되는데 이런 경우를 크누센 확산이라 한다.

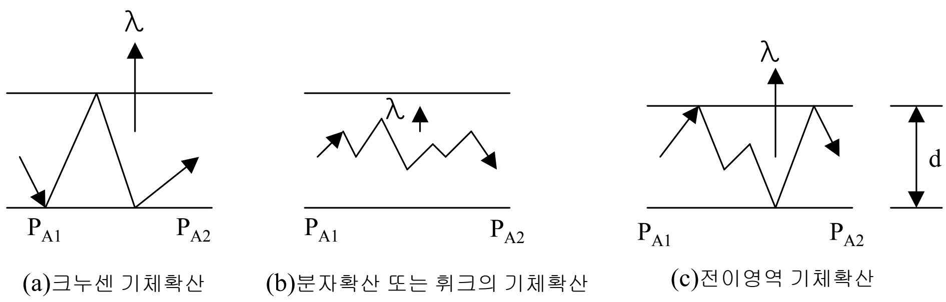


그림. (1-12) 가는 모세관에서 기체확산의 형태

크누센 확산 계수는 압력 P에 무관하고, 다음과 같이 계산한다.

$$D_{KA} = \frac{2}{3}\bar{r}\,\bar{v}_A \qquad (1\text{-}81)$$

- D_{KA} : 크누센 확산계수 [m^2/s]
- $\bar{r}$는 : 세공의 평균 반지름 [m]
- $\bar{v}_A$: A성분의 평균 분자 속도 [m/s]

$\overline{v}_A$의 이론 속도식을 이용하면

$$D_{KA} = 97.0\,\overline{r}(\frac{T}{M_A})^{1/2} \qquad (1\text{-}82)$$

M_A는 A의 분자량으로 [kg/kgmol]이고, T는 온도 [K]이다.

세공내에서 크누센 확산의 플럭스 식은

$$N_A = -D_{KA}\frac{dc_A}{dz} = -\frac{D_{KA}}{RT}\frac{dp_A}{dz} \qquad (1\text{-}83)$$

$z_1 = 0$, $p_A = p_{A1}$, $z_2 = L$, $p_A = p_{A2}$로 적분하면,

$$N_A = \frac{D_{KA}P}{RTL}(x_{A_1} - x_{A_2}) = \frac{D_{KA}}{RTL}(p_{A_1} - p_{A_2}) \qquad (1\text{-}84)$$

물질 A의 크누센 확산은 물질 B와 충돌하는 것이 아니고 세공벽에 충돌하는 것이기 때문에 B와 전혀 관계가 없다.
크누센 수 N_{Kn}을 정의하면

$$N_{Kn} = \frac{\lambda}{2\overline{r}} \qquad (1\text{-}85)$$

여기서 $N_{Kn} \geq 10$이면 크누센 확산이라고 볼 수 있다.

[예제 17] 크누센 확산

H_2(A)-C_2H_6(B)의 가스 혼합물이 니켈 촉매의 세공에서 수소 첨가 반응을 하고 있다. 압력 P는 $1.0135*10^5$Pa이고 온도 T는 373K이다. 세공의 반지름이 60Å일 때, 수소의 크누센 확산 계수 D_{KA}를 구하라.

풀이) $\overline{r}$ = 6.0×10-9m, M_A = 2.016, T = 373K

$$D_{KA} = 97.0\,\overline{r}(\frac{T}{M_A})^{1/2} = 97.0(6.0\times10^{-9})(\frac{373}{2.016})^{1/2}$$
$$= 7.92\times10^{-6}\,m^2/s$$