

12. 물질전달의 기초



12-1 확산

12-1-1 확산이란

확산(diffusion) : 혼합성분에서 각 성분이 물리적 자극에 영향을 받아 다른 상으로 이동

확산의 원인 : 2개의 다른 상에서 확산될 성분의 농도차 또는 농도기울기

역삼투압 : 활동도기울기, 압력기울기, 온도기울기

열확산(thermal diffusion) : 온도에 의해 생긴 분자확산

강제확산(forced diffusion) : 원심력 등과 같은 외력장에 의한 것

농도기울기 : 두 상의 조성이 평형에 이르도록 하여 농도기울기를 없애는 방향으로 성분을 이동

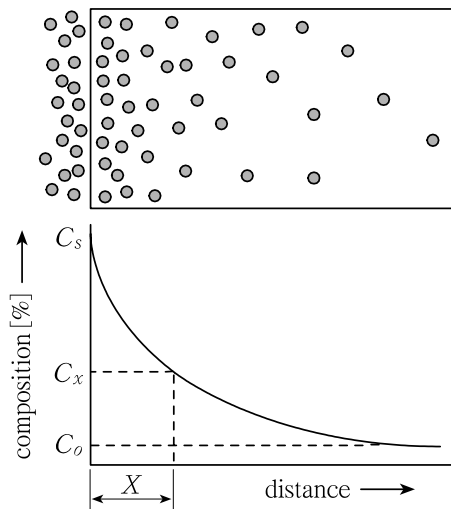


그림 12-1 확산과정과 농도기울기

분자확산(molecular diffusion) : 고체나 유체의 정체층을 통한 분자이동

와류확산(eddy diffusion) : 유체에서의 열이동이 대류에 의해 일어나는 것과 마찬가지로 확산 또한 물리적 혼합과 난류의 와류에 의해 유체상에서 일어나 이동

12-1-2 확산도와 확산속도

확산물질의 확산속도 : 액상(기상보다 밀도와 점도가 상당히 큼) \ll 기상

총몰플럭스를 N : 정지면에 수직인 방향으로의 단위면적 단위시간당 이동한 몰수

$$N = \rho_M u_0 \tag{12.1}$$

여기서 ρ_M : 혼합물의 몰밀도

u_0 : 부피평균속도

정지면을 통과하는 성분 A와 B에 대한 몰플럭스

$$N_A = c_A u_A \quad (12.2)$$

$$N_B = c_B u_B$$

확산도 : 정지면에 대해서가 아니라 부피의 평균속도 u_0 로 움직이는 면에 대해 상대적인 것으로 정의

J_A , 확산 플럭스(diffusion flux) : 기준면을 통한 성분 A의 몰플럭스

$$J_A = c_A u_A - c_A u_0 = c_A (u_A - u_0) \quad (12.3)$$

$$J_B = c_B u_B - c_B u_0 = c_B (u_B - u_0) \quad (12.4)$$

확산 플럭스 J_A [kg·mol/m²·h] : 확산거리에 대한 농도차의 농도기울기 dc_A/dz 에 비례

$$J_A = -D_{AB} \frac{dc_A}{dz} \quad (12.5)$$

$$J_A = D_{AB} \frac{\Delta C_A}{Z} \quad (12.6)$$

D_{AB} : B와 함께 있는 혼합물 속에서 성분 A의 확산도

Z : 확산거리

픽의 법칙(Fick's law) : 2성분 혼합물 확산에 대하여 전체 유체가 흐르지 않고 정지되어 있는 상태에서 분자확산에 관련한 식

D_{AB} 의 차원 : L²/T, 단위 : m²/s 또는 cm²/s

12-1-3 확산의 종류

z 방향으로 흐른 몰유속 : $N_A + N_B$

성분 A의 물질이동속도 N_A 는 상호 확산속도와 전체이동에 의한 성분 A의 이동속도의 합과 같다.

$$N = N_A + N_B \quad (12.7)$$

[1] 등몰 상호확산(steady state equimolal counter diffusion)

$$N_A = -N_B \text{ [kg·mol/m}^2\text{·h]}$$

$$N_A = -\frac{D_{AB}}{RT} \frac{P_{A1} - P_{A2}}{Z_2 - Z_1} = -\frac{D_{AB} \cdot P}{RT} \frac{y_{A1} - y_{A2}}{\Delta Z} \quad (12.8)$$

예) 종류

【2】 일 방 확산

정상상태에서 성분 B가 정지되어 있거나 확산하지 않는 경우에 A의 확산이 일어나는 경우
 예) 기체 흡수, 추출, 증발, 건조 등의 물질전달조작
 A, B 두 성분중 A만이 확산하고 B는 확산하지 않는 A의 확산속도 N_A

$$N_A = -\frac{D_{AB} \cdot P}{RT(Z_2 - Z_1)} \frac{P_{A1} - P_{A2}}{P_{EM}} \quad (12.9)$$

$$P_{EM} = \frac{P_{B2} - P_{B1}}{2.3 \log \frac{P_{B2}}{P_{B1}}}$$

여기서 P_{EM} : 비확산성분의 대수평균분압

12-1-4 확산계수 예측

【1】 기체의 확산도

기체의 분자운동으로부터 얻어진 챔프먼-엔스코그(Chapman-Enskog) 식 :

$$D_v = \frac{0.01858T^{5/2} \left(\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B} \right)^{1/2}}{P \sigma_{AB}^2 \Omega_D} \quad (12.10)$$

여기서 D_v : 확산도 [cm^2/s]

T : 절대온도 [K]

M_A, M_B : 성분 A와 성분 B의 분자량

P : 압력 [atm]

σ_{AB} : 성분 A, B 분자간의 충돌지름 [Å]

Ω_D : 분자확산에 대한 충돌적분으로 KT/ϵ_{AB} 의 함수

K : 볼츠만 상수 [erg/K]

ϵ_{AB} : 분자간의 최저 에너지이며, 분자력상수

σ_{AB} 와 ϵ_{AB} 는 다음의 근사식으로 구함

$$\sigma_{AB} = \frac{\sigma_A + \sigma_B}{2}, \quad \epsilon_{AB} = \sqrt{\epsilon_A \epsilon_B} \quad (12.11)$$

2-2 평 형

12-2-1 깁스(Gibbs)의 자유도

o 물질전달조작에서는 상(phase)과 상 사이의 평형관계가 대단히 중요

자유도(degree of freedom) : 열역학적 평형상태에서 공존할 수 있는 상의 수를 결정하는 법칙으로서 평형으로 있는 계의 상태를 결정하기 위해서 주어지지 않으면 안될 데이터의 최소수를 계 => 평형을 이루고 있는 상들의 수를 변화시키지 않으면서 독립적으로 변화될 수 있는 세기성질의 수

$$F(\text{자유도}) = C(\text{성분 수}) - P(\text{상의 수}) + 2 \quad (12.15)$$

여기서 F : 자유도

C : 성분(component)의 수

P : 상(phase)의 수

분리조작 자유도 : 2개의 상에서 2성분계가 관련되는 것이므로 자유도 F 는 $2(-2-2+2)$

=> 자유도(F)가 2이므로 온도, 압력, 기-액상의 조성 등의 상태변수 중에 2개까지 임의로 지정하면 나머지 2개의 상태가 결정된다는 의미

$F = 1$: 두 가지 상의 공존상태를 유지하면서 온도나 압력 중에 하나를 변화시킬 수 있음.

$F = 0$ 인 불변계는 얼음, 물, 수증기의 3상을 가질 수 있는 삼중점의 조건밖에 있을 수 없으며, 온도 · 압력 · 부피 등 어느 하나의 조건이라도 변경하면 삼중점이 이루어지지 않는다는 의미

표 12-1 상들과 그 예

물질전달공정	상 P	상의 상태	성분 C	자유도 F	조작변수
증류, 가스흡수	2	기-액	2	2	p, x
가스 흡수	2	기-액	3	3	p, T, x
액액추출	2	액-액	3	3	p, T, x
결정화	2	액-고	2	2	p, T

* 2성분계($C=2$)에서 상에 따른 자유도이며, 물질전달에서는 거의 이 경우에 해당함

(2) 평형

①기액평형-기체의 액체에 대한용해도-

Henry법칙:액상에 기체의 용해도는 기체의 분압 p_A 에 비례

$$x_A = H p_A$$

H : Henry정수라 하고 계의 성분에 따른 물성값이며, 단위는 정의에 따라 다르므로 이에 주의
 o 물에 대해서 O_2, H_2, CO_2, CH_4 등의 난용성기체, 낮은 분압범위에서 성립. 유기 증기(아세톤, 메탄올), 물중에서 해리되어 이온이 되는 것(NH_3, SO_2, Cl_2)에는 성립하지 않음. 온도가 상승하면 용해도는 감소.

표 13-2 평형 관계와 그를 이용한 분리 조작

상	평형 관계	단위 조작 (분리 조작)
기체: 액체 (저농도)	기체의 용해도	흡수
기체: 액체 (고농도)	기액평형	증류
액체: 액체: 액체	액-액평형	추출
액체: 고체	흡착 평형	(액상) 흡착
기체: 고체	흡착 평형	(기상) 흡착

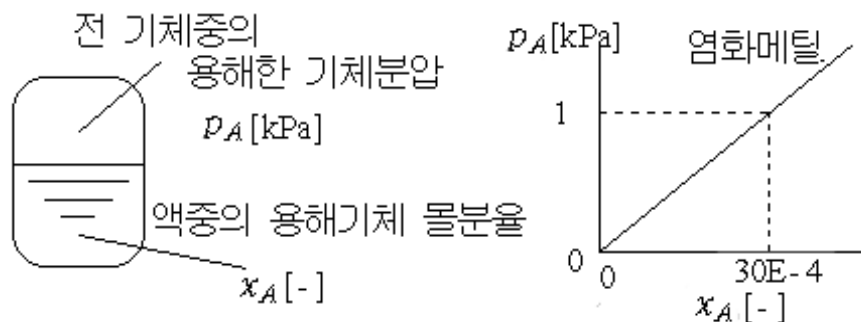


그림 13-2 기체의 액체에 대한 평형과 예

[예제 13-1] 수중에 트리크로로에틸렌이 1 ppm 용해되어 있다. 이것과 평형인 공기중의 조성을 구하라. 단, 트리크로로에틸렌 증기-물계의 Henry 정수는 $H=1.78 \times 10^5$ kPa/몰분율.

(풀이) 헨리의 정수의 단위에 주의하면 헨리의 법칙은 $p_A = H x_A$ 이 된다.

분자량을 고려해 1 ppm = 1.5×10^{-7} 몰분율(= x_A). 따라서 $p_A = H x_A = 2.6 \times 10^{-2}$ kPa. 이것은 기상 농도 $y_A = 2.6 \times 10^{-4}$ 몰분율. 기상중 2000배 농축되므로 물중의 트리크로로에틸렌은 공기중에 증발시키는 것으로 처리된다.

②기액평형-2성분계기액평형-

기액평형:혼합물을 분리하는 조작에서 혼합액을 가열. 비등시키는 것으로 액중 증발하기 쉬운 성분을 기상에 농축하는 간계를 정량적으로 기술

기호약속: A성분: 저비점 성분, B성분: 고비점 성분

액상의 저비점 성분A의 몰분율: x , (고비점 성분B는 $(1-x)$),

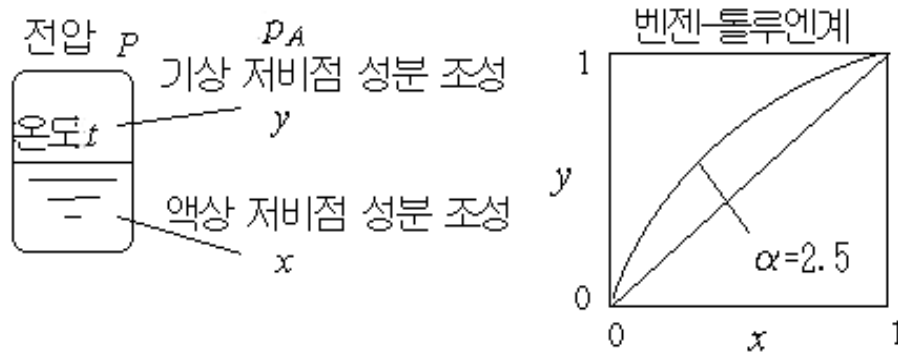


그림 13-3 액체의 기체에 대한 평형과 예

기상의 저비점 성분 A의 몰분율 : y (고비점 성분 B는 $(1-y)$),

o 상률 $F=C-p+2$ 에 의해 성분수 $p=2$, 상의 수 $C=2$ 이므로 자유도는 $2 \Rightarrow 2$ 성분계 기액평형에서 $x, y, P(\text{전압}), t$ 중 2개를 지정하면 나머지의 상황은 정해진다는 것을 의미

이상용액: Raoult의 법칙이 성립되는 용액이며, 기상의 분압 p 또는 조성 y 는 액상의 조성 x 에 따라 비례하고, 비례정수는 목적 성분의 순수 증기압 P^* 이 되는 기액평형

$$p_i = P_i^* x_i$$

$$y_i = \frac{P_i^*}{P} x_i \quad (\text{전압 : } P)$$

A-B의 이성분계에서

$$\frac{y(1-x)}{x(1-y)} = \frac{P_A^*}{P_B^*}$$

P^* : 각 성분의 온도 t 에서 포화 증기압

상대(또는 비)휘발도 α 로 표현하면

$$\alpha = \frac{y(1-x)}{x(1-y)}$$

$$y = \frac{\alpha x}{1 + (\alpha - 1)x}$$

\therefore 평형 관계 \Rightarrow

비이상용액: 각 성분의 상호 작용(극성에 기준)이 있어 라울의 법칙으로부터 어긋나게 되는 용액 \Rightarrow 활량계수 γ_i 를 도입

$$p_i = \gamma_i P_i^* x_i \quad y_i = \gamma_i \frac{P_i^*}{P} x_i \quad (\gamma_i x_i = \alpha_i \text{은 활량 (activity)})$$

③ 액-액평형

○ 추출조작에서 나타나며, 추출하고자 하는 추질(용질)+원용매(용매)에 추제(용제)를 넣어 추질을 분리하면 삼각도표상에 추질상의 추질의 농도(R)와 추출상의 추질의 농도(E)로 평행이 되는 관계 => 분배법칙 => 분배계수

$$K = \frac{\text{추출상의 추질의 농도}}{\text{추질상의 추질의 농도}} = \frac{Y}{X}$$

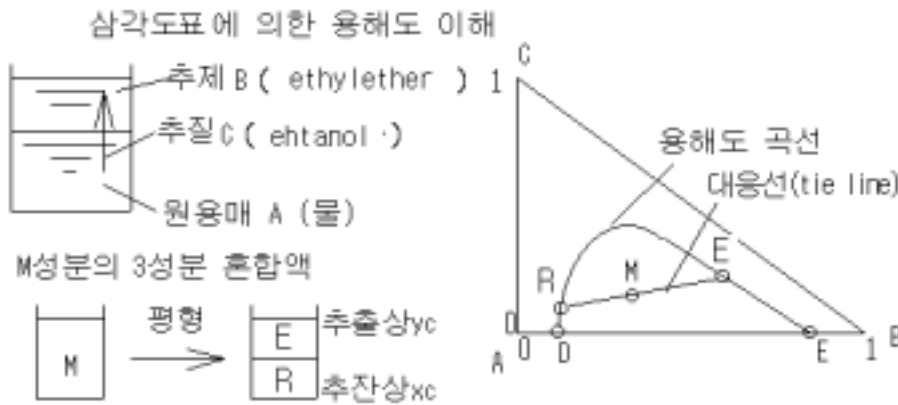


그림 13-3 추출조작과 액액평형

④ 흡착 평형

흡착평형 : 기체 흡착량과 q [kg-흡착 기체/kg-흡착제]와 기체분압 p [kPa]의 관계이며, 온도의존성이 크므로 일정한 온도 조건에서 이를 "흡착 등온선" 이라 함.

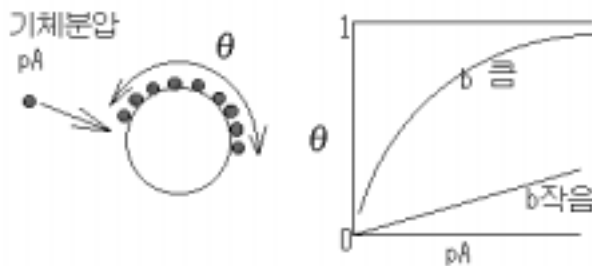


그림 13-5 랭뮤어의 흡착모델과 흡착 등온식

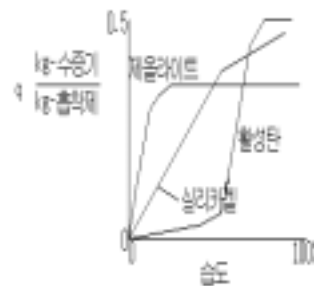


그림 13-4 수증기의 흡착 등온선

$$\text{흡착속도식: } v_a = k_a p_A (1 - \theta) \tag{13-1}$$

$$\text{탈리속도식: } v_d = k_d \theta \tag{13-2}$$

기체의 분압 : p_A

흡착제 입자 표면의 흡착 분자에 의한 피복율 : θ

평형 상태에서는 피복율

$$\theta = \frac{lp_A}{1+lp_A} \quad (b = \frac{k_a}{k_d}) \quad (13-3)$$

$$q = \frac{Kq_\infty p_A}{1+Kp_A} \quad (13-4)$$

K : 흡착 평형 정수,

q_∞ : 표면이 단분자로 피복되었을 때의 흡착량.

\circ 랭뮤어식은 촉매 반응의 기초식, 효소 반응의 기초식에도 응용

13.3. 운동량, 열과 물질전달의 유사성

이동현상론 혹은 수송현상론 : 화학공정에서 취급되는 운동량(유동), 열, 물질의 이동(전달)에 관한 유사성(analogy)에 주목하여 종합적으로 논함

$$\text{전달속도} = \frac{\text{추진력}}{\text{저항}}$$

추진력 : 열의 이동 등에서는 온도차, 물질의 이동에서는 농도차, 유체의 흐름에서는 운동량(속도)차

플럭스(flux) : 이동방향에 직각인 단면적에 대한 단위시간당 이동량 => 그 면의 추진력 기울기에 비례하여 나타남

$$(\text{플럭스})_{\text{이동}} = (\text{비례상수}) \left(\frac{\text{추진력}}{\text{저항}} \right) = (\text{비례상수})(\text{추진력 구배})$$

$$(\text{플럭스})_{\text{실제}} = (\text{비례상수})'(\text{추진력})$$

(비례상수) : 물질의 고유한 물성값으로 표현

표 13-3 각 이동조작상의 그 유사성

과정	운동량 전달	열 전달	물질 전달
플럭스	운동량 플럭스	열 플럭스	물 플럭스
비례상수	점도, μ	열전도도, k	확산계수, D
추진력	속도, ΔU	온도, ΔT	농도, ΔC
전달속도	(점도)(속도구배)	(열전도도)(온도구배)	(확산계수)(농도구배)
법칙	Newton	Fourier	Fick