

## Knudsen 확산의 전산 모사에 의한 다공체의 구조인자 계산

정기석, 이건홍  
포항공과대학교 화학공학과  
경북 포항시 효자동 산 31번지 790-784

### Evaluation of Structural Factors of Porous Media by Computer Simulation of Knudsen Diffusion

Ki-Suk Chung and Kun-Hong Lee  
Department of Chemical Engineering  
Pohang University of Science of Technology  
San 13, Hyoja-Dong, Pohang, Republic of Korea 790-784

#### 1. 서론

다공성 확산은 액체 또는 기체 속의 확산보다 복잡한데 이는 다음의 몇 가지 요인들에 기인한다.

(1) 고체에 의하여 점유되는 부피는 확산 과정에 사용될 수 없다.

(2) 다공성 구조에 따라 확산 경로는 달라지며 직선이라기보다 다소 비틀려 있다.

(3) 다공체의 크기가 기체의 평균 자유 경로보다 작을 경우 분자 확산 법칙이 적용될 수 없다.

위의 요인들에 의하여 다공성 확산 과정은 분자 확산 과정과는 다른 성격을 지니며, 또한 다공성 고체의 구조에 따른 큰 영향 요소를 지니게 된다. 그러나 지금까지 선행된 많은 연구들은 다공성 고체 속에서의 다공성 확산 과정을 해석함에 분자 확산 법칙을 다공성 매개체 내에서 가정하여 유효 확산율로 정의함으로써 다공성 확산을 해석하였으며 다공성 구조에 대한 자세한 정보가 없이는 예측될 수 없는 간접적인 tortuosity를 정의함으로써 다공성 고체의 구조 변수로 편입시켰다는 점에서 만족스럽지 못하다[1,2,3].

본 연구에서는 앞에서 언급한 다공성 확산 과정을 특정화하는 요소들을 고려하고 다공성 고체 구조에 의하여 쉽게 주어지는 직접적인 변수들만을 사용하여 다공성 확산을 전산 모사해 보고자 한다.

#### 2. 이론

본 연구에서는 확산 과정에 대한 기체 분자 운동론 모델을 기본으로 하였다 [7]. 다공성 막의 벽면에 충돌하는 기체 분자들은 기공 벽과의 많은 충돌을 일으킨 후에 막을 투과하여 나가기도 하고 다시 돌아 나오기도 할 것이다. 앞의 경우를 "투과", 뒤의 경우를 "탄사"이라고 할 때 확산 flux는 다음과 같이 주어진다.

$$\begin{aligned} \text{flux} &= \text{fraction transmitted} * \text{number of molecules impacting plug} \\ &\quad \text{unit area/unit time} \\ &= f_T * \frac{PN_A}{4RT} \left( \frac{8RT}{\pi M_A} \right)^{\frac{1}{2}} \end{aligned} \quad (1)$$

여기서  $N_A$ 는 Avogadro's number를, R은 기체상수를, T는 절대온도를 그리고

$M_A$ 는 기체의 분자량을 나타낸다.

flux에 대한 두 번째 식은 확산율에 대한 정의식으로부터 얻을 수 있다.

$$\begin{aligned} \text{flux} &= \text{Diffusivity} * \text{Concentration gradient} \\ &= D_k * \frac{P}{RT} \left( \frac{1}{L} \right) \end{aligned} \quad (2)$$

여기서  $D_k$ 는 Knudsen 확산율을 나타낸다.

식(1)과 식(2)의 flux를 소거하면 확산율을  $f_T$ , 투과된 분자 수에 관계된 식의 형태로 얻을 수 있다.

$$f_T = 4D \left( \frac{8RT}{\pi M_A} \right)^{\frac{1}{2}} \frac{1}{L} \quad (3)$$

식(3)은 거시적으로 고체가 일정한 구조와 온도를 지닐 경우  $f_T$ 가 L에 반비례함을 나타내며 이는 보이듯이 전산 모사의 신뢰성의 검사에 이용될 수 있다. 또한 식(3)을 전산 모사의 결과에 적용할 경우 다공성 확산율을 구할 수 있다.

일반적으로 Knudsen 확산율은 다음의 관계식으로 표현되며

$$D_{AK} = \frac{4}{3} \left( \frac{8RT}{\pi M_A} \right)^{\frac{1}{2}} K_0 \quad (4)$$

이 때 식(3)과 식(4)에서 확산율을 소거시킬 경우 다음의 관계식이 얻어진다.

$$K_0 = \frac{3}{16} (f_T L) \quad (5)$$

여기서  $f_T L$ 은 L에 대한  $f_T$ 의 변화식에서의 기울기를 나타낸 것이며  $f_T$ 가 단지 다공성 고체의 구조와 기공 벽과의 충돌식에 따라 달라지는 변수이기 때문에  $K_0$  또한 다공성 고체의 구조와 기공 벽과의 충돌식에만 따라 달라지는 변수가 된다. 따라서  $K_0$ 의 구조에 따른 영향을 구해 보는 것이 다공성 확산의 한 예인 Knudsen 확산의 현상을 규명해 보는 일이 될 수 있다.

적당한 다공성 모델의 적용은 다공성 확산율의 해석을 도와준다[4,5,6,7]. 본 전산 모사에는 pore-network 모델을 사용하고자 한다[8]. 이 모델은 다공성 구조의 변화에 따른 다공성 확산율의 변화를 정확하고 쉽게 관찰할 수 있다는 장점이 있으며 간단하나마 비틀어진 확산 경로의 영향도 볼 수가 있고 다공성 확산의 여러 가지 요인들을 해석함에 용이하다. 이 모델은 다공성 구조를 2차원의 다공성 지지체로 가정하는 것으로 다공성 고체를 기공 지름 분포를 가진 원통형 기공들이 그물과 같이 얽혀 있는 것으로 보는 것이다.

pore-network 모델의 제조를 위한 기공 지름의 분포에는 정규 분포와 비대칭 분포(skewed distribution)를 사용하였다. 이 때 같은 평균 기공 지름을 지나나 표준 편차가 달라질 경우의 경향성을 보기 위한 mean diameter mode와, 같은 평균 기공 단면적을 지나나 기공 지름의 표준 편차가 달라질 경우의 경향성을 보기 위한 mean area mode의 두 가지의 정규 분포 모드를 정의 사용하였다. Gamma distribution과 선형 변환을 사용하여 비대칭 분포를 발생시켰다. 또한 비대칭 분포에 왼쪽 비틀림(left skew)과 오른쪽 비틀림(right skew)의 차이를 두기 위하여 Gamma distribution과 선형 변환에 의하여 발생된 분포를 왼쪽 비틀림이라 정의하고 이 분포를 평균에 대해 대칭 시킨 분포를 오른쪽 비틀림이라 정의하였다.

일반적으로 기체 분자와 기공 벽과의 충돌식은 pore-network 모델을 사용함으로써 고려를 피할 수 있었다. 확산 경로의 tortuosity는 원통형 기공의 선형성에 의하여 무시되며 network의 교차점에서의 새로운 기공의 선택 문제로 대체되기 때문이다.

### 3. 실험

식 (4)를 통하여 전산 모사의 신뢰성을 확인하였고 모사된 분자수의 수렴성을 2000개의 분자를 모사하여 확인하였다. 전산 모사의 수렴성의 확인 결과 200개 이상의 분자들을 전산 모사할 경우 다공성 매개체의 크기에 상관없이 전산 모사 결과가 안정화됨을 확인하였다. 이에 전산 모사에 사용될 분자의 개수를 400개로 고정화하였다.

식 (4)의  $f_T$ 와  $1/L$ 사이에는 선형 관계가 존재함은 실시된 모든 실험 결과에서도 뚜렷이 보인다. 또한 실험 결과들은 평균 기공 지름이 커짐에 따라, 그리고 같은 평균 기공 지름이나 같은 평균 기공 단면적을 가질 경우 편차가 커짐에 따라  $f_T$ 가 증가함을 보여 준다.  $f_T$ 의 증가는  $f_T L$ 와  $K_0$ 의 증가를 의미하는 것이며, 편차의 증가는 다공율의 증가를 의미하는 것이다.

$K_0$ 는 본 전산 모사에서 다공성 매개체의 구조에만 관계되는 변수이므로 이 값을 구조 변수들과 관계 지을 수 있다. 무차원 변수간에만 함수관계가 성립될 수 있으므로  $K_0$ 를 나누어 줄 길이 척도로 평균 기공 지름,  $\bar{d}$ 를 선정하였다. 우리가 쉽게 예측할 수 있는 것은  $K_0/\bar{d}$ 와 다공율,  $e$ 와의 사이에 함수관계가 존재 하리라는 것이며,  $s/\bar{d}$ 도 이에 영향을 미칠 것이라는 것이다.

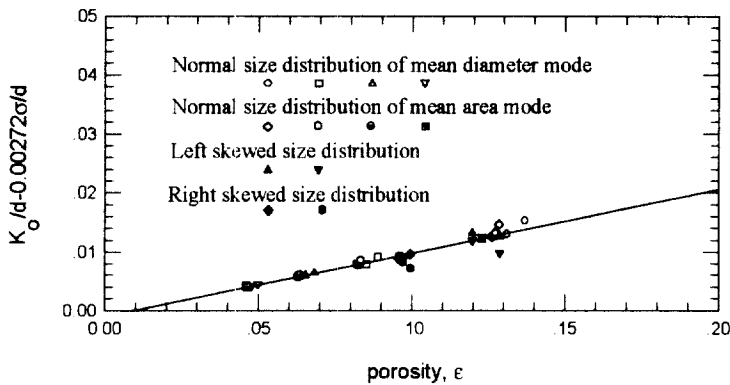


Fig. 1 Figure illustrating fit of equation (6) to the  $K_0$  values obtained from the simulation

Fig. 1는 여러 다공성 고체 구조의  $e$ 에 대한  $K_0/\bar{d}$ 의 관계를 나타낸 그림이다.  $s/\bar{d}$ 의 요소의 첨가는 좀더 나은 상관관계식을 얻게 하여 준다. 식(6)은 Fig. 1의 최소자승법에 의한 fitting 식이다.

$$\frac{K_0}{\bar{d}} = -0.000971 + 0.107e + 0.00272 \frac{\sigma}{\bar{d}} \quad (6)$$

본 실험의 결과로 식(6)에서 알 수 있는 것은 다음과 같다

(1) Knudsen 확산율은 다공율이 증가할 수록 증가한다.

(2) Knudsen 확산율은 기공 크기 분포의 편차가 증가할 수록, 미세하나마 증가한다. 이 현상은 같은 다공율과 평균 기공 지름을 지닌다 하여도 많이 존재하는 큰 기공들을 통하여 channeling이 일어나기 때문인 것 같다.

(3) Knudsen 확산율은 기공 크기 분포의 종류에 관계없이, 즉 정규 분포, 왼쪽 비대칭 분포 그리고 오른쪽 비대칭 분포에 관계없이, 이들에 의하여 정의되는 평균 기공 지름, 다공율 와 편차에 의하여 정의될 수 있다.

#### **4. 결론**

Knudsen 확산 영역에 속한 다공성 고체 지지체 속의 기체의 확산 현상을 컴퓨터를 사용하여 전산 모사하였다. 다공성 구조 모델에는 pore-network 모델을 그리고 Knudsen 확산 모델을 사용하여 전산 모사를 실시하였다. 전산 모사를 위한 Knudsen 확산율의 식의 유도에는 기체 분자 운동론을 사용하였으며, 전산 모사의 결과는 기체의 투과 깊이의 역수에 대한 투과된 분자의 분율의 함수 형태로 얻었다. 식(6)의 결과는 다공율, 평균 기공 지름과 표준 편차가 주어진 구조의 다공성 고체의 Knudsen 확산율의 예측을 가능하게 한다.

#### **5. Reference**

1. C. N. Satterfield, "Mass Transfer in Heterogeneous Catalysis", Chapter 1. M.I.T. Press, Cambridge, Massachusetts, 1970
2. J. M. Smith, "Chemical Engineering Kinetics", 3rd ed., Chapter 8, Chapter 11, McGraw-Hill, New York, 1981.
3. E. A. Mason and T. R. Marrero, Adv. At. Mol. Phys., 6, 155-232 (1970)
4. M. F. L. Johnson and W. E. Stewart, J. Catal., 4, 248 (1965)
5. E. A. Mason and A. P. Malinauskas, "Gas Transport in Porous Media: The Dusty Gas Model", ELSEVIER, Netherlands, 1983
6. N. Wakao and J. M. Smith, Chem. Eng. Sic., 17, 825 (1962)
7. M. H. Abbasi and J. W. Evans, " A Monte Carlo Simulation of the diffusion of gases and radiant heat transfer in porous solids", Univ. of California, Berkely, Ph. D thesis, 1989
8. G. P. Androustopoulos and R. Mann, Chem. Eng. Sci., 34, 1212 (1979)