

Mass transfer theory

물질전달의 종류

추출(extraction)

- 액체 추출(liquid extraction)은 용매를 사용해서 두 혼합성 액체를 분리하는데 이용된다. 이 때 용매는 한 성분만을 용해시킬 수 있다.

증류(distillation)

- 용액을 부분 증발시켜서 분리하는 조작으로 용액 속의 보다 휘발성이 큰 성분이 증기 속에서 증가하고, 비휘발성인 성분이 용액 속에서 증가하게 된다. 휘발 성분이 2종 이상 들어있을 때는 특히 분별 증류라고 하며 석유 공업에서 많이 이용된다.

흡수(absorption)

- 흡수는 용해성 기체와 불용성 기체가 섞여 있는 혼합물에서 용해성 기체를 액체에 흡수시킨다. 액체 물에 의해 암모니아와 공기로 된 혼합물로부터 암모니아를 세척하는 것은 전형적인 예이다.

물질전달과 확산

물질전달의 예

- 대기로의 물의 증발은 물 표면과 공기사이의 농도 차이로 인해 물표면에서 공기 속으로 "추진력"이 작용하여 일어나는 현상이다.
- 대기에 노출된 나무 속의 습기가 빠져 나와 말라버리는 현상
- 발효시 산소가 용해되어 미생물로 운반되는 경우
- 반응물이 촉매표면으로 확산되는 경우

이동현상 과정의 상호 관계

- 이동공정의 전달과정 속도 = Driving Force / 저항으로 나타낼 수 있다.

전달과정의 종류	기본 법칙	기본 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:	온도차
물질전달	Fick 법칙	$N_A = \frac{dn_A}{d\theta} = -D_{AB} \frac{dC_A}{dz}$	D_{AB} : 확산계수	농도차

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.

$$J_{AB}^* = -cD_{AB}\frac{dx_A}{dz}$$

c : A와 B의 total 농도 [kgmol A+B/m³]

x_A : A와 B의 혼합물 중 A의 mole fraction

질소 속에서 헬륨의 분자확산

- O_2 와 Ar 혼합물이 일정한 온도 $25^\circ C$ 와 일정한 압력 1기압으로 Pipe에 저장되어 있다.
- 지점 1에서의 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 $0.687\text{cm}^2/\text{s}$ 인 Ar의 flux를 구하라.

풀이

$$PV = nRT$$

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

$$J_{A_2}^* \int_{z_1}^{z_2} dz = -D_{AB} \int_{c_{A_2}}^{c_{A_1}} dc_A, \quad J_{A_2}^* = \frac{D_{AB}(c_{A_1} - c_{A_2})}{z_2 - z_1}$$

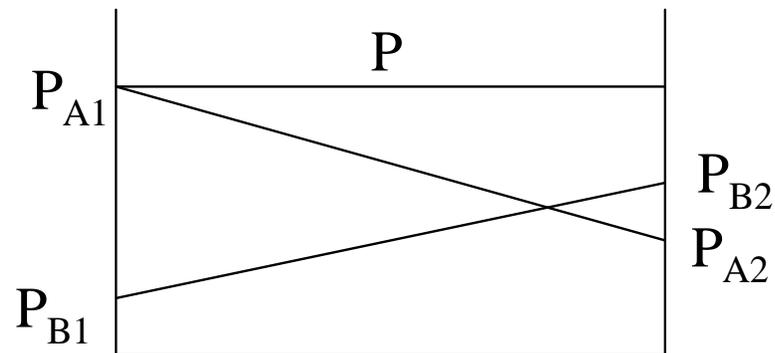
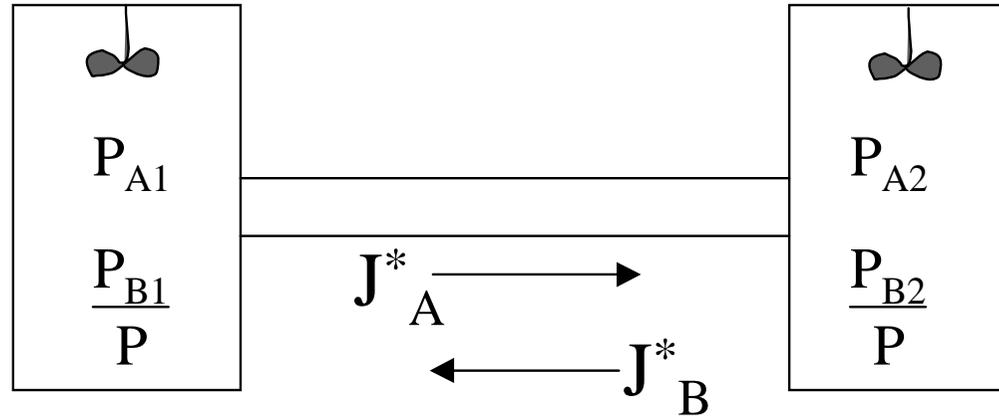
$$c_{A_1} = \frac{p_{A_1}}{RT} = \frac{n_A}{V}, \quad J_{A_2}^* = \frac{D_{AB}(p_{A_1} - p_{A_2})}{RT(z_2 - z_1)}$$

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

$$P_{A_2} = 0.3 \text{ atm} = 0.3 \times 1.01325 \times 10^5 = 3.04 \times 10^4 \text{ Pa}$$

$$\begin{aligned} \therefore J_{A_2}^* &= \frac{(0.687 \times 10^{-4})(5.16 \times 10^4 - 3.04 \times 10^4)}{(8314)(298)(1 - 0)} \\ &= 5.87 \times 10^{-7} \text{ kmol A/s} \cdot \text{m}^2 \end{aligned}$$

등몰 상대확산(Equimolar Counter diffusion)



$$J_B^* = -D_{BA} \frac{dc_B}{dz}$$

$$c = c_A + c_B$$

$$dc_A = -dc_B$$

$$J_A^* = -D_{AB} \frac{dc_A}{dz} = -J_B^* = -(-)D_{AB} \frac{dc_B}{dz}$$

$$\therefore D_{AB} = D_{BA}$$

일방확산(Diffusion of Gas A through Non diffusing or Stagnant B)

- 일방확산은 기체 중의 한 성분만이 한 방향으로만 확산하는 경우를 말하는 것으로 흡수, 추출, 및 증발 조작 등이 이에 속한다.
- 정상상태에서 성분 B는 정체되어 있을 때 A만의 확산이 일어나는 경우가 있다. 벤젠 A가 증발하여 확산되지 않는 공기(B)중으로 확산되는 경우이다.
- 지점 2에서는 공기의 양은 무한이므로 분압 $p_{A2} = 0$ 로 생각한다. 공기(B)는 물에 극히 적은 양이 녹아 확산을 하지 않는 셈이므로 $N_B = 0$ 이다.

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

$$N_A = -\frac{D_{AB}}{RT} \frac{dp_A}{dz} + \frac{p_A}{P} N_A$$

$$N_A \left(1 - \frac{p_A}{P}\right) = -\frac{D_{AB}}{RT} \frac{dp_A}{dz}$$

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

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

$$\begin{aligned} \therefore N_A &= \frac{D_{AB}P}{RT(z_2 - z_1)p_{B_M}} (p_{A_1} - p_{A_2}) = \frac{D_{AB}P}{(z_2 - z_1)p_{B_M}} (C_{A_1} - C_{A_2}) \\ &= \frac{D_m}{(z_2 - z_1)y_{B_M}} (y_{A_1} - y_{A_2}) \end{aligned}$$

물의 일방확산

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

풀이

$$p_{A_1} = 17.54/760 = 0.0231 \text{ atm} = 0.0231(1.01325 \times 10^5) = 2.341 \times 10^3 \text{ Pa}$$

$$p_{A_2} = 0 \quad p_{B_1} = P - p_{A_1} = 1.00 - 0.0231 = 0.9769 \text{ atm}$$

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

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

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

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

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

액체의 분자 확산

• 등몰 상대확산
$$N_A = \frac{D_{AB}(c_{A_1} - c_{A_2})}{z_2 - z_1} = \frac{D_{AB}c_{av}(x_{A_1} - x_{A_2})}{z_2 - z_1}$$

N_A : 물질 A의 플럭스로 [kgmol A/s.m²]

D_{AB} : 확산계수 [m²/s],

c_{A1} : 물질 A의 농도 [kgmol A/m³],

x_{A1} : 위치 1에서 A의 mole fraction

c_{av} : A + B의 총 평균 농도 [kgmol/m³]

$$c_{av} = \left(\frac{\rho}{M}\right)_{av} = \left(\frac{\rho_1}{M_1} + \frac{\rho_2}{M_2}\right)/2$$

M_1 : 위치 1에서 평균 분자량 [kg mass/kgmol],

ρ_1 : 위치 1에서 용액의 평균 밀도 [kg/m³]

액체의 분자 확산

- **일방확산**

- 액체 확산에서 대표적으로 취급되는 경우는 정체된 용매로의 용질 확산이다. 톨루엔과 접해있는 물(B) 속으로 묽은 프로피온산(A)이 경계를 통해 확산될 때, 톨루엔과 물의 경계에서 $N_B = 0$ 이다.

- $c_{av} = P/RT$, $c_{A1} = p_{A1}/RT$, $x_{BM} = p_{BM}/P$ 이므로

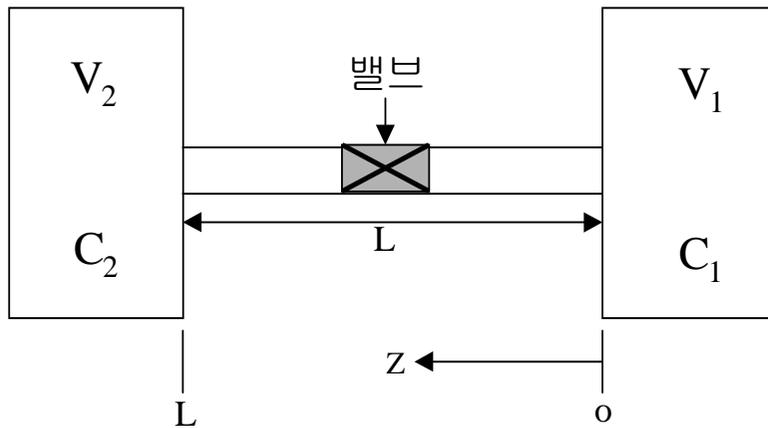
$$N_A = \frac{D_{AB}c_{av}}{(z_2 - z_1)x_{BM}}(x_{A1} - x_{A2})$$

- $x_{A1} + x_{B1} = x_{A2} + x_{B2} = 1.0$ 이고 묽은 용액에서 x_{BM} 는 1.0에 가깝고 c 는 거의 일정하므로

$$N_A = \frac{D_{AB}(c_{A1} - c_{A2})}{z_2 - z_1}$$

확산계수

- 기체의 확산계수 측정



$$A J_A^* = - \frac{D_{AB}(c_2 - c_1)A}{L} = V_2 \frac{dc_2}{dt}$$

$$(V_1 + V_2)c_{\infty} = V_1 c_1^0 + V_2 c_2^0$$

$$(V_1 + V_2)c_{\infty} = V_1 c_1 + V_2 c_2$$

$$\frac{c_{2t} - c_2}{c_{\infty} - c_2^0} = \exp \left[- \frac{D_{AB}(V_1 + V_2)}{(L/A)(V_2 V_1)} t \right]$$

t시간후 c_2 를 측정하면 D_{AB} 를 계산할 수 있다

기체의 확산계수 추산

- 두가지 혼합 기체의 확산계수는 기체의 운동법칙에 의해서 예측될 수 있다.

$$D_{AB} = \frac{1}{3} \bar{u} \lambda$$

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

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

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

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

$P = 1.00\text{atm}$, $T = 273+0 = 273\text{K}$, $M_A(\text{부탄올}) = 74.1$, $M_B(\text{공기}) = 29$
다음 표로부터

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

$$\Sigma v_B = 20.1 (\text{공기})$$

$$\begin{aligned} D_{AB} &= \frac{1.0 \times 10^{-7} (273)^{1.75} (1/74.1 + 1/29)^{1/2}}{(1.0) [(91.28)^{1/3} + (20.1)^{1/3}]^2} \\ &= 7.73 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s} \end{aligned}$$

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, v			
H ₂	7.07	CO	18.9
D ₂	6.70	CO ₂	26.9
He	2.88	N ₂ O	35.9
N ₂	1.79	NH ₃	14.9
O ₂	16.6	H ₂ O	12.7
공기	20.1	(CCl ₂ F 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

액체의 확산계수

- Wilke-Chang이 제안한 식이 가장 일반적으로 사용된다.

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

- 용질 A와 묽은 용매 B일 때,
- M_B : 용매 B의 분자량 [kgmass/kgmol]
- μ_B : 물질 B의 점도 [cp]
- V_A : 비등온도에서 용질 분자 부피 [$\text{cm}^3/\text{g} \cdot \text{mol}$]
- 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

Wilke-Chang식을 이용하여 25°C일 때 물속에서 아세톤의 확산계수를 측정

풀이)

25°C의 물의 점도는 $\mu_B = 0.8937\text{cp}$, 50°C에서는 0.5494cp

아세톤(CH_3COCH_3)의 용질 분자 부피는,

3 carbons + 6 hydrogens + 1 oxygen

$$V_A = 3(14.8) + 6(3.7) + 1(7.4) = 74.0\text{cm}^3 \cdot \text{gmo.}$$

물의 회합파라미터는 $\phi = 2.6$

$$M_B = 18.02\text{kgmass/kgmol}$$

$$\begin{aligned} D_{AB} &= (7.4 \times 10^{-12})(\phi M_B)^{1/2} \frac{T}{\mu_B V_A^{0.6}} = \frac{(7.4 \times 10^{-12})(2.6 \times 18.02)^{1/2} \times 298}{(0.8937)(74.0)^{0.6}} \\ &= 1.27 \times 10^{-9} \text{m}^2/\text{s} \end{aligned}$$

물은 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

대류 물질전달

- Chilton과 Colburn의 J계수 유사(analogy)

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

$N_{Re,L}$ 의 Range	error(%)	사용되는 식
15,000	± 25	$J_D = 0.664 N_{Re,L}^{-0.5}$
150,000 ~ 300,000	±30	$J_D \simeq 0.036 N_{Re,L}^{-0.7}$
액체 600 ~ 50,000	±40	$J_D = 0.99 N_{Re,L}^{-0.5}$

- 정체된 유체의 분자확산은 늦기 때문에 유체의 속도를 난류가 되도록 증가시키는 경우가 있다.
- 대류 확산이 일어나는 경우는 어떠한 유체가 서로 섞이지 않은 다른 유체나 고체의 표면으로 흐를 때이다.
- 용질 A가 고체표면을 용해할 때 일반적으로 표면에서는 농도가 높고 표면에서부터 거리에 따라 감소한다. 그리고 난류에서의 전달은 분자전달에 비해서 빠르다.

- 난류 확산을 세가지 영역으로 나누어 보면, 첫째 표면에서 근접한 곳은 점성막이 존재한다. 이곳은 거의 소용돌이가 없으므로 대부분 분자확산이 일어난다. 확산속도가 느리기 때문에 농도차가 크다.
- 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.

대류 물질전달 관계식

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

$$J_{A_1}^* = \frac{D_{AB} + \varepsilon_M}{z_2 - z_1} (c_{A_1} - c_{A_2})$$

$$J_{A_1}^* = k'_c (c_{A_1} - c_{A_2})$$

평판에서의 물질전달

- 온도가 26.1°C인 많은 양의 순수한 물이 벤조산으로 된 $L = 0.244\text{m}$ 인 평판을 흐른다. 물의 유속은 0.061m/s 이고, 벤조산의 용해도는 $0.0295\text{kg}\cdot\text{mol}/\text{m}^3$ 이다. 벤조산의 확산 계수가 $D_{AB} = 1.24 \times 10^{-5}\text{cm}^2/\text{s}$ 일 때 물질전달 계수 k_L 과 플럭스 N_A 를 구하라.

$$\mu = 0.871\text{cp} = 8.71 \times 10^{-4}\text{Pa}\cdot\text{s}$$

$$\rho = 996\text{kg}/\text{m}^3 \quad D_{AB} = 1.24 \times 10^{-9}\text{m}^2/\text{s}$$

$$N_{Sc} = \frac{\mu}{\rho D_{AB}} = \frac{8.71 \times 10^{-4}}{(996)(1.24 \times 10^{-9})} = 705$$

$$N_{Re, L} = \frac{L v \rho}{\mu} = \frac{(0.244)(0.0610)(996)}{8.71 \times 10^{-4}} = 17,000$$

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

continued

$$J_D = \frac{k'_c}{\nu} (N_{S_2})^{2/3}$$

$$k'_c = J_D \nu (N_{S_2})^{-2/3}$$

$$k'_c = 0.00758 (0.0610) (705)^{-2/3} = 5.83 \times 10^{-6} \text{ m/s}$$

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

- 용액이 매우 묽기 때문에 $x_{B_M} \approx 1.0$ 이고, $k'_c \approx k_c$ 이다

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