

## 제 17장 상과 상 사이의 확산과 물질 전달 원리 (Principles of Diffusion and Mass Transfer between Phases)

### \* 확산 (diffusion)

- 정의: 혼합물의 각 성분이 물리적 자극에 영향을 받아 이동하는 것
- 확산 현상의 원인: 확산되는 성분의 농도 기울기
  - 농도 기울기가 없어지도록 성분이 이동됨
- 정상 상태 확산: 확산 성분이 고농도 쪽에서 계속 공급되고, 저농도 쪽에서 제거되면서 농도 기울기가 '유지'되는 경우 구현 가능
- 정상 상태 확산의 예: 충전탑에서 기체 중에 혼합된 암모니아를 물에 흡수시켜 제거하는 경우
- 비정상 상태 확산의 예: 침출이나 흡착 공정 등
  - 평형에 가까워짐에 따라 농도 기울기와 플럭스가 시간에 따라 감소함

### \* 확산 현상의 원인

- 농도 기울기: 일반적인 확산 현상의 경우
- 활동도 기울기: 역삼투 공정 등
- 온도 기울기: 열확산
- 외력장에 의한 확산: 강제 확산
- 다른 조성의 유체가 섞이는 경우: 난류의 에디 운동 특성에 기인한 에디 확산 (eddy diffusion)이 발생

## 제 17장 상과 상 사이의 확산과 물질 전달 원리 (Principles of Diffusion and Mass Transfer between Phases)

### \* 물질 전달에서 확산의 역할

- 모든 물질 전달에서 확산은 하나 이상의 상(phase)에서 일어남
- 증류 공정(distillation)의 예: 저비점 물질이 액상을 통해 계면을 벗어나 증기상으로 확산  
→ 고비점 물질은 반대 방향으로 확산하여 증기를 통해 액체로 이동
- 침출 공정(leaching)의 예: 용질은 고상을 통해 액상으로 확산됨
- 액체 추출(liquid extraction)의 예: 용질은 추출 잔류물을 통해 계면 및 추출물로 확산됨
- 결정화(crystallization): 용질이 모액을 통해 결정으로 확산되어 고체 표면에 침적됨
- 증습 및 탈습 공정: 증기 성분만 기-액 계면으로 확산됨
- 건조 공정(drying): 액체 물이 고체를 통해 고체 표면으로 확산 및 기화되고, 증기 상태로 기체에 확산됨
- 막분리(membrane separation): 분리막 양쪽 및 분리막 내부 등 모든 상에서 확산이 발생

## 17.1 확산 이론 (Diffusion Theory)

\* 확산 공정에 대한 정량적 이해

- 상 사이의 경계면에 수직한 방향으로의 확산
- 정상 상태 확산(steady state diffusion): 어느 지점에서의 농도가 시간에 따라 변하지 않는 경우 적용 가능
- 비정상 상태 확산(unsteady state diffusion): 17.3 절에서 다룸
- 이성분 혼합물과 의(pseudo) 2성분 혼합물의 확산

\* Fick의 확산 제 1법칙

- 열전달에서의 푸리에 법칙과 유사하게, 확산 플럭스  $J$ 는 다음과 같이 농도 구배에 선형 비례하는 형태로 표현 가능 (Fick's 1st law)

$$J_A = -D_v \frac{dc_A}{db}$$

$J_A$ : 성분 A의 몰 flux, kmol/m<sup>2</sup>·s 또는 lbmol/ft<sup>2</sup>·s

$D_v$ : 부피확산도(부피확산계수), m<sup>2</sup>/h 또는 ft<sup>2</sup>/h

$c_A$ : 농도, kmol/m<sup>3</sup> 또는 lbmol/ft<sup>3</sup>

$b$ : 확산 방향으로의 거리, m 또는 ft

- 3차원 확산의 경우 다음과 같이 벡터 형태로 표현 가능

$$J_A = -D_v \nabla c_A = -\rho_M D_v \nabla x_A$$

$\rho_M$ : 혼합물의 몰밀도, kmol/m<sup>3</sup> 또는 lbmol/ft<sup>3</sup>  
 $x_A$ : L 상에서 A의 몰분율

## 17.1 확산 이론 (Diffusion Theory)

\* 운동량 전달과 열전달의 유사성

- 동점도와 열확산 계수 및 부피 확산 계수의 단위는 동일함 ( $L^2/t$ )

→ 운동량 전달과 열전달, 물질 전달 간에는 다음과 같은 유사성이 존재

$$\tau_v = -\nu \frac{d(u\rho)}{dy}$$

$$\frac{q}{A} = -\alpha \frac{d(\rho C_p T)}{dx}$$

$$J_A = -D_v \frac{dc_A}{db}$$

(b, x 및 y는 흐름 방향으로 측정한 거리)

→ 유사성(analogy)는 다음과 같이 해석 가능

- 운동량의 이동: 운동량 농도의 기울기 때문에 발생

- 열의 이동: 에너지 농도의 기울기 때문에 발생

- 질량의 이동: 질량 농도의 기울기 때문에 발생

→ 유사성은 다음과 같은 차이를 보임

- 전단 응력: 9개의 성분을 갖는 텐서

- 열플럭스 및 확산 플럭스: 3 개의 성분을 갖는 벡터

- 열전달과 물질 전달의 유사성에 의해 고체나 유체의 열전도 해(solution)을 확산 문제에 적용 가능

→ 다음과 같은 면에서 차이를 보임

- 열: 물질이 아닌 이동 중인 에너지

- 확산: 물질의 실제 흐름

## 17.1 확산 이론 (Diffusion Theory)

### \* 이성분 확산의 4 가지 유형

- 혼합물의 한 성분 만이 두 상의 계면으로부터 또는 계면으로 전달 (기체 흡수 등)
- 혼합물 속의 성분 A의 확산이 다른 성분 B의 몰유량과 양이 같으면서 방향이 반해  
→ 알짜(실, net) 몰 유량이 없는 경우 (증류)
- A와 B의 확산이 반애 방향으로 일어나지만 몰 플럭스가 다른 경우  
(반응물의 촉매 표면으로의 확산 등)
- 두 개 성분이 같은 방향이지만 다른 속도로 확산하는 경우 (흡착, 막분리 공정 등)

### \* 확산양 – 확산 이론에 사용되는 5 가지 개념들

- 속도  $u$  = 길이/시간
- 평면을 가로지르는 플럭스  $N$  = 몰/(면적-시간)
- 속도가 0인 평면에 대한 상대적인 플럭스  $J$  = 몰/(면적-시간)
- 성분 물질의 몰농도  $c$  = 몰/부피
- 혼합물의 몰밀도  $\rho_M$  = 몰/부피
- 농도 기울기 =  $dc/db$  (b: 확산이 일어나는 면적에 수직한 경로의 길이)

## 17.1 확산 이론 (Diffusion Theory)

### \* 확산 속도

- 계면에 정지해 있는 관측자가 느끼는 속도임
- 혼합물의 개별 분자들의 속도 성분 중, 계면에 수직인 방향의 순간 속도만 합하여 특정 성분의 분자 개수로 나누어 구할 수 있음
- 예: 성분 A의 속도  $\rightarrow u_A$ 로 표시

### \* 몰유량, 몰속도 및 몰플럭스

- 혼합물의 총 몰 플럭스 N: 정지면에 수직인 방향으로 혼합물의 단위 면적당 단위 시간당 몰수  $\rightarrow N = \rho_M u_0$
- 정지면을 가로지르는 성분 A와 B의 몰 플럭스 ( $N = N_A + N_B$ )

$$N_A = c_A u_A \quad N_B = c_B u_B$$

- 확산 플럭스 J: 정지면에 대한 것이 아니라 부피 평균 속도  $u_0$ 로 움직이는 면에 상대적인 것

$$J_A = c_A u_A - c_A u_0 = c_A (u_A - u_0)$$

$$J_B = c_B u_B - c_B u_0 = c_B (u_B - u_0)$$

- Fick의 제 1 법칙: 성분 B와 함께 있는 혼합물 A의 확산 계수를  $D_{AB}$ 라면, 성분 A의 확산 플럭스  $J_A$ 는 다음과 같이 표현됨

$$J_A = -D_{AB} \frac{dc_A}{db} \quad J_B = -D_{BA} \frac{dc_B}{db}$$

## 17.1 확산 이론 (Diffusion Theory)

\* 확산도 사이의 관계

- 이상 기체의 경우 다음이 성립

$$c_A + c_B = \rho_M = \frac{P}{RT}$$

- 일정한 온도와 압력에서 다음이 성립

$$dc_A + dc_B = d\rho_M = 0$$

- 부피 흐름이 없는 기준면을 택하면, 몰부피가 같으므로,  $J_A + J_B = 0$

$$J_A + J_B = -D_{AB} \frac{dc_A}{db} - D_{BA} \frac{dc_B}{db} = 0 \quad \xrightarrow{dc_A = -dc_B} \quad D_{AB} = D_{BA}$$

- 대부분의 실제 응용에서 2성분 혼합물의 확산계수는 같은 것으로 취급

→ 부피 확산도  $D_v$ 로 표시

- 확산식의 일반 형태는 고정면에 대한 상대적인 총 플럭스로 표시

$$N_A = c_A u_0 - D_v \frac{dc_A}{db}$$

$$(A \text{의 총 flux}) = \left( \begin{array}{l} \text{유체대류 벌크흐름에 의해} \\ \text{운반된 성분 A의 양} \end{array} \right) + \left( \begin{array}{l} \text{분자확산에 의해} \\ \text{전달된 A의 양} \end{array} \right)$$

- 기체의 경우 몰농도 대신 몰 분율을 활용하여 다음과 같이 나타냄

$$N_A = y_A N - D_v \rho_M \frac{dy_A}{db} \quad \leftarrow \quad \begin{array}{l} c_A = \rho_M y_A \\ u_0 = N / \rho_M \end{array}$$

## 17.1 확산 이론 (Diffusion Theory)

### \* 확산식의 해석

- 열은 온도가 낮은 곳에서 높은 곳으로 흐름

→ 확산도 농도가 높은 곳에서 낮은 곳으로 이루어짐 (아래 식에서 - 부호의 의미)

$$J_A = -D_{AB} \frac{dc_A}{db}$$

### \* 등몰 확산 (equi-molar diffusion)

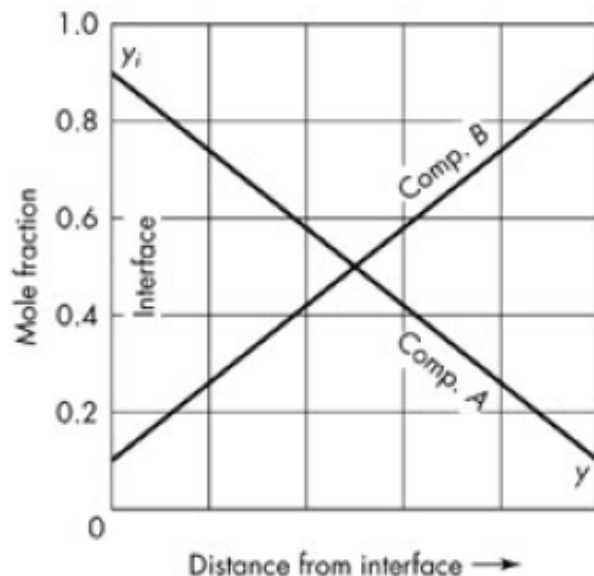
- 대류 흐름이 없고 성분 A와 B가 등몰 상대 확산을 하는 경우

- 예: 증류 공정에 해당

$$N_A = y_A N - D_v \rho_M \frac{dy_A}{db} \xrightarrow[N=0]{\text{적분}} -D_v \rho_M \int_{y_{Ai}}^{y_A} dy_A = N_A \int_0^{B_T} db$$

$y_A$ : 경막 바깥쪽 가장자리에서 A의 물분율

$y_{Ai}$ : 경막 계면 또는 안쪽 가장자리에서의 A의 물분율



$$N_A = J_A = \frac{D_v \rho_M}{B_T} (y_{Ai} - y_A) \quad N_A = J_A = \frac{D_v}{B_T} (c_{Ai} - c_A)$$

- A에 대한 농도 기울기는 경막에서 선형
- B에 대한 기울기는 크기는 같으나 부호가 반대임
- $N = 0 \rightarrow N_A = -N_B, N_A = J_A$

## 17.1 확산 이론 (Diffusion Theory)

\* 단일 성분 물질 전달 (한 방향 확산, one-way diffusion)

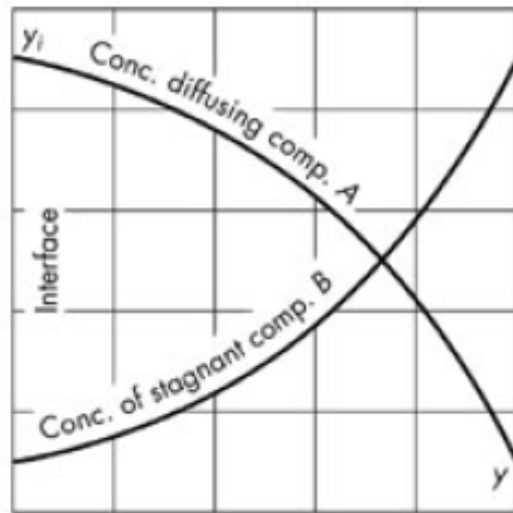
- 혼합물에서 A 성분만이 물질 전달될 때  $\rightarrow N = N_A$

$$N_A = y_A N_A - D_v \rho_M \frac{dy_A}{db} \quad \longrightarrow \quad N_A (1 - y_A) = -D_v \rho_M \frac{dy_A}{db}$$

$$\frac{N_A B_T}{D_v \rho_M} = - \int_{y_{Ai}}^{y_A} \frac{dy_A}{1 - y_A} = \ln \frac{1 - y_A}{1 - y_{Ai}} \quad \longrightarrow \quad N_A = \frac{D_v \rho_M}{B_T} \ln \frac{1 - y_A}{1 - y_{Ai}}$$

$\rightarrow 1-y_A$ 의 로그 평균을 사용하여 표현하면 더 유용함

$$\overline{(1 - y_A)}_L = \frac{y_{Ai} - y_A}{\ln[(1 - y_A)/(1 - y_{Ai})]} \quad \longrightarrow \quad N_A = \frac{D_v \rho_M}{B_T} \frac{y_{Ai} - y_A}{\overline{(1 - y_A)}_L}$$



Distance from interface  $\rightarrow$

$\rightarrow$  한방향 확산은 A 성분의 플럭스가 등물 확산에 비해 더 큼

$\rightarrow$  B의 농도 기울기가 크에도 불구하고 계면을 향한 B의 이동은 없음 (B가 저농도 지역으로 확산하려 하지만 대류 흐름에 의해 B의 알짜 흐름이 없어짐)

## 17.1 확산 이론 (Diffusion Theory)

\* 교재 447 쪽 예제 17.1

(a)  $y_A = 0.20$  이고  $y_{Ai} = 0.10$  인 기체층을 통해 흡수 액체로 용질 A가 확산하는 경우, 등몰확산과 비교하여 한방향확산의 전달속도를 계산하여라.

$$N_A = J_A = \frac{D_v \rho_M}{B_T} (y_{Ai} - y_A) = \frac{D_v \rho_M}{B_T} (0.20 - 0.10) \quad \text{등몰 확산의 경우}$$

$$N_A = \frac{D_v \rho_M}{B_T} \ln \frac{1 - y_A}{1 - y_{Ai}} = \frac{D_v \rho_M}{B_T} \ln \frac{0.9}{0.8} = \frac{D_v \rho_M}{B_T} (0.1178) \quad \text{한방향 확산의 경우}$$

(b) 한방향확산에서 층 중간점의  $y_A$  값은 얼마인가?

$$\ln \frac{1 - y_A}{0.8} = \frac{B_T}{2} \frac{N_A}{D_v \rho_M} = \frac{0.1178}{2} = 0.0589$$

$$1 - y_A = 0.8485 \Rightarrow y_A = 0.1515$$

## 17.2 확산도 예측 (Prediction of Diffusion Coefficient)

\* 기체에서의 확산도

- 기체의 확산도는 평균 자유 행로  $\lambda$ 와 기체 분자의 평균 이동 속도에 비례 (from gas theory)

$$D_V = \frac{1}{3} \bar{u} \lambda$$

- 이상 기체의 평균 자유 행로는 압력에 반비례  $\rightarrow D_V$ 는 압력에 반비례
- 평균 분자 속도는 온도의 0.5 에 비례, 평균 자유 행로는 온도의 1 승에 비례하여 증가  $\rightarrow D_V$ 는 온도의 1.5 승에 비례
- Chapman-Enskog 식: Lennard-Jones 포텐셜을 이용하여 도출

$$D_{AB} = \frac{0.001858 T^{3/2} [(M_A + M_B) / M_A M_B]^{1/2}}{P \sigma_{AB}^2 \Omega_D}$$

$D_{AB}$ : 확산도,  $\text{cm}^2/\text{s}$

$T$ : 온도, K

$M_A, M_B$ : 성분 A와 B의 분자량

$P$ : 압력, atm

$\sigma_{AB} = (\sigma_A + \sigma_B) / 2$ : 유효충돌 지름,  $\text{\AA}$  A (Angstrom)

$\Omega_D$ : 충돌 적분 =  $f(kT / \varepsilon_{AB})$

$k$ : Boltzmann 상수

$\varepsilon$ : 일반 기체에 대한 Lennard-Jones의 힘 상수

$$\varepsilon_{AB} = \sqrt{\varepsilon_A \varepsilon_B}$$

- 상온의 자료를 외삽하기 위하여 T1.75승에 비례하는 관계식을 활용 가능

## 17.2 확산도 예측 (Prediction of Diffusion Coefficient)

\* 작은 기공에서 기체의 확산

- 기공의 크기가 평균 자유 행로에 비해 작은 경우: 기공 벽에 기체 분자의 충돌로 인하여 확산 계수가 작아짐

→ Knusen 확산이라 부름: 반경  $r$ 인 원통형 기공에서 분자량  $M$ 인 기체 분자의 Knusen 확산 계수는 다음과 같음

$$D_k = 9700r \sqrt{\frac{T}{M}}$$

- 중간 크기의 기공에서의 확산: 기공벽에서의 충돌과 다른 분자와의 충돌이 모두 중요

$$\frac{1}{D_{pore}} = \frac{1}{D_{AB}} + \frac{1}{D_k}$$

## 17.2 확산도 예측 (Prediction of Diffusion Coefficient)

\* 교재 449 쪽 예제 17.2

(예제 17.2) 정밀한 식(Chapman-Enskog식)과 0°C, 1atm의 발표된 값을 외삽하여 100°C, 2atm에서 공기 중에서 벤젠의 부피확산도를 예측하여라.

풀이: 부록 19에서 벤젠과 공기에 대한 매개변수 값들은 다음과 같음

|         | $\varepsilon/k$ | $\sigma$ | $M$  |
|---------|-----------------|----------|------|
| Benzene | 412.3           | 5.349    | 78.1 |
| Air     | 78.6            | 3.711    | 29   |



$$\sigma_{AB} = \frac{\sigma_A + \sigma_B}{2} = \frac{5.349 + 3.711}{2} = 4.53$$

$$\varepsilon_{AB}/k = \sqrt{\frac{\varepsilon_A}{k} \cdot \frac{\varepsilon_B}{k}} = \sqrt{412.3 \times 78.6} = 180$$

$$\frac{kT}{\varepsilon} = \frac{373}{180} = 2.072 \quad \longrightarrow \quad \Omega_D = 1.062$$

$$D_{AB} = \frac{0.001858 T^{3/2} [(M_A + M_B) / M_A M_B]^{1/2}}{P \sigma_{AB}^2 \Omega_D}$$



$$D_{AB} = \frac{0.001858 \times 373^{3/2} [(78.1 + 29) / 78.1 \times 29]^{1/2}}{2 \times 4.53^2 \times 1.062} = 0.0668 \text{ cm}^2 / \text{s}$$

부록 18로부터 표준 온도와 압력에서 확산계수는 다음과 같음

$$D_{AB} = 0.299 \text{ ft}^2 / \text{h} = 0.0772 \text{ cm}^2 / \text{s} \quad \longrightarrow \quad D_{AB} \cong 0.0772 \left( \frac{1}{2} \right) \left( \frac{373}{273} \right)^{1.75} = 0.0666 \text{ cm}^2 / \text{s}$$

373 K, 2 atm에서

## 17.2 확산도 예측 (Prediction of Diffusion Coefficient)

### \* 액체에서의 확산

- 희석 용액에서 커다란 구형 입자의 확산 (Stokes-Einstein 식)

$$D_v = \frac{kT}{6\pi r_0 \mu} \xrightarrow{\text{Boltzmann 상수 대입}} D_v = \frac{7.32 \times 10^{-16} T}{r_0 \mu}$$

- 분자량이 중간 이하( $M < 400$ )인 용질의 액체 확산 (Wilke-Chang 식)

$$D_v = 7.4 \times 10^{-8} \frac{(\psi_B M_B)^{1/2} T}{\mu V_A^{0.6}}$$

$\mu$ : 용액의 점도, cP

$V_A$ : 정상 비등점에 있는 액체상태로서의 용질의 몰부피, cm<sup>3</sup>/mol

$\psi_B$ : 용매에 대한 회합 매개 변수

(물 2.6, 메탄올 1.9, 에탄올 1.5, 벤젠, 헵타 및 비회합용매 1)

$M_B$ : 용매의 분자량

### \* Schmidt 수

- 확산 계수에 대한 동점도의 비는 Schmidt 수로 정의함

$$Sc \equiv \frac{\nu}{D_v} = \frac{\mu}{\rho D_v}$$

- 열확산 계수에 대한 동점도의 비는 Prandtl 수로 정의함을 이미 배웠음

$$Pr \equiv \frac{\nu}{\alpha} = \frac{\mu}{\rho \alpha} = \frac{\mu}{\rho [k / (\rho C_p)]} = \frac{C_p \mu}{k}$$

## 17.2 확산도 예측 (Prediction of Diffusion Coefficient)

### \* 난류 확산

- 난류 흐름에서 에디는 운동량과 열을 전달하며, 물질 전달도 유발함

→ 에디 확산도  $\varepsilon_M$ 을 정의하여 난류에 의한 확산 플럭스  $J_{A,t}$ 는 다음과 같이 나타냄

$$J_{A,t} = -\varepsilon_N \frac{dc}{db}$$

- 전체 상의 상대적임 몰 플럭스는 다음과 같이 나타낼 수 있음

$$J_A = -(D_v + \varepsilon_N) \frac{dc}{db}$$

## 17.3 과도 확산 (Transient Diffusion)

\* 비정상 상태 확산의 지배 방정식 – Fick's 2<sup>nd</sup> law

- 비정상 상태 확산 과정에 대한 지배 방정식은 열전달에서 비정상 상태 열전도와 동일

$$\frac{\partial c_A}{\partial t} = D_{AB} \frac{\partial^2 c_A}{\partial x^2}$$

- 초기 농도가  $c_0$ , 표면 농도가  $c_s$ 인 과도 확산에 대해 평판의 경우 평균 농도는 다음과 같이 나타낼 수 있음

$$\frac{c_s - \bar{c}}{c_s - c_0} = \frac{8}{\pi^2} \left[ e^{-a_1 Fo_m} + \frac{1}{9} e^{-9a_1 Fo_m} + \frac{1}{25} e^{-25a_1 Fo_m} + \dots \right]$$

$c_s$ : 확산성분의 표면농도

$c_0$ : 평판의 초기농도

$$a = (\pi / 2)^2$$

$Fo_m$ : 물질전달에 대한 Fourier수,  $D_v t / s^2$

$s$ : 평판의 반두께

→ 물질 전달에 대한 Fourier 수는  $Fo_m$ 으로 표기함