

투과법에 의한 비표면적 측정*

柳 慶 玉 · 朴 大 圭

한양대학교 공과대학 화학공학과

Measurement of Surface Area from Permeametry

Kyong Ok Yoo and Dae Gyu Park

Department of Chemical Engineering, College of Engineering
Hanyang University, Seoul 133, Korea

I. 서 론

투과법에 의한 표면적 측정은 1938년 Carman¹⁾과 Dall Valle²⁾이 동시에 제안하였다. 이 방법은 충전입자층에 유체가 흐를 때 생기는 저항을 측정하여 입자의 비표면적을 방법으로 장치가 비교적 간단하며 측정방법이 쉽기 때문에 널리 이용되고 있다. 유체가 입자층을 흐를 때 생기는 저항 즉 투과율(permeability)은 미세한 입자의 밀도를 측정하는 것보다 더 쉽게 측정할 수 있다.

투과율 측정장치는 투과율을 측정하려는 분체를 넣은 시료관, 이 시료층에 유체를 흘려주는 펌프 및 시료층 양단에 걸리는 압력차와 유속을 측정하는 게이지로 구성된다. 후에 다시 설명하겠지만 시료층을 통하는 유체의 흐름의 형태는 유선형흐름(Streamline)이 아니면 Knudsen 흐름(Knudsen flow)이다. 시료의 비표면적은 시료의 크기와 무게 및 유체의 성질과 저항을 상관시켜서 계산한다. 투과율은 시료층 양단에 압력차를 내는데 기여한 입자의 표면적을 말한다. 이 표면적은 유체흐름과 접촉하지 않은 면적 즉 다

공질 입자 내부에 있는 모세관 통로 및 그외의 구멍의 벽면적을 말한다. 현재 비표면적 측정장치는 정밀한 것이 많이 나와 있으나, 투과법에 의한 비표면적 측정장치는 값이 저렴하며 실험실에도 쉽게 조립할 수 있고 조작방법이 간단하면서도 비교적 정확한 값을 얻을 수 있다는 이점 때문에 널리 이용되고 있다.

이 방법에 적용되는 모델로는 시료층을 통과하는 액체나 기체 압력을 대기압 또는 대기압 근처의 압력에서 행하는 유선형흐름 모델과 대기압 이하로 감압하여 행하는 Knudsen 흐름 모델이 있다. 유선형 모델은 입경이 비교적 큰 분체의 비표면적을 측정할 때 사용하고 Knudsen형 모델은 평균 입경이 0.1μ 이하의 미분체의 비표면적을 측정할 때 사용한다.

이 글에서는 투과이론과 그의 응용에 대하여 조사한 바를 설명하겠다.

II. 이 론

1. 점성류 : Kozeny-Carman 방정식

충전층을 통하는 유체의 흐름에 대하여 설명

* 이 논문은 Clyde Orr, Jr. and J.M. Dallavalle 저서의 FINE PARTICLE MEASUREMENT에서 발췌했음.

한 이런 유형의 방정식이 1927년 Kozeny³⁾에 의하여 사용되었고, 그후 Fair⁴⁾와 Hatch⁵⁾가 독립적으로 이론식을 도출하였다. 지금 우리가 이동현상론(Transport phenomena)에서 자주 쓰고 있는 수력학적 반경(또는 動水半徑, hydraulic radius)은 이때 Fair와 Hatch가 도입한 것으로 다음과 같이 정의하였다.

$$R_h = \frac{\text{흐름단면적}}{\text{젖은 길이}} = \frac{\text{빈틈 용적}}{\text{빈틈 표면적}} \quad (1)$$

V_t 를 전충전용적, V_v 를 빈틈용적(또는 공극용적)이라 할 때 빈틈율(또는 공극율, void fraction) ϵ 은 V_v/V_t 이므로 수력학적 반경 R_h 를 ϵ 로 표시하면

$$R_h = \frac{V_s}{S} \left(\frac{\epsilon}{1-\epsilon} \right) = \frac{1}{S_v} \left(\frac{\epsilon}{1-\epsilon} \right) = \frac{D_c}{4} \quad (2)$$

로 된다. 여기서, S 는 충전층의 단면적, S_v 는 입자단위부피당의 표면적, D_c 는 충전층의 상당직경이다.

충전층을 흐르는 유체의 흐름이 유선(Streamline)이라 하면 입자충전층 양단에 걸리는 압력차 $\Delta P/L$ 은 Hagen-Poiseuille 식에 의하여

$$\frac{\Delta P}{L} = \frac{32\mu u_c}{g_c D_c^2} = \left(\frac{2\mu u_c S_v^2}{g_c} \right) \left(\frac{1-\epsilon}{\epsilon} \right)^2 \quad (3)$$

로 된다. 여기서 u_c 는 모세관형의 빈틈을 통하는 유체의 속도이고 μ 는 유체의 점도, L 는 충전층의 길이이다. 지금 u 를 접근속도, L_e 를 상당길이라 하면 u_c 는 $u_c = (u/\epsilon)(L_e/L)$ 이므로 이를 (3)식에 대입하고 S_v^2 에 대하여 정리하면

$$S_v^2 = \frac{g_c L}{2\mu U L_e} \left(\frac{\Delta p}{L} \right) \frac{\epsilon^3}{(1-\epsilon)^2} \quad (4)$$

로 되며 이 (4)식을 Kozeny-Carman 식이라 부른다.

한편 ρ 를 입자의 밀도, S_w 를 입자 단위무게당의 표면적이라 하면 $S_v = \rho S_w$ 이므로 (4)식을 입자 단위 무게당의 표면적으로 표시하면

$$S_w^2 = \frac{g_c L}{2\mu U L_e \rho^2} \left(\frac{\Delta p}{L} \right) \frac{\epsilon^3}{(1-\epsilon)^2} \quad (5)$$

로 된다. Carman⁶⁾은 입경이 아주 불규칙인 입자에 대한 실험에서 L_e/L 이 약 2.5임을 알았다. k 를 형상계수(shape factor)라 할 때 Carman

의 실험에 기초를 둔 k 값은 $k = 2(L_e/L) = 2 \times 2.5 = 5$ 인 셈이다. 이에 대하여 Fowler와 Hertel⁷⁾은 충전입자 사이를 흐르는 유체의 방위각을 고려하여 다음과 같이 k 값을 정의하였다.

$$k \cong \frac{3}{(\sin^2 \phi)_{av}} \quad (6)$$

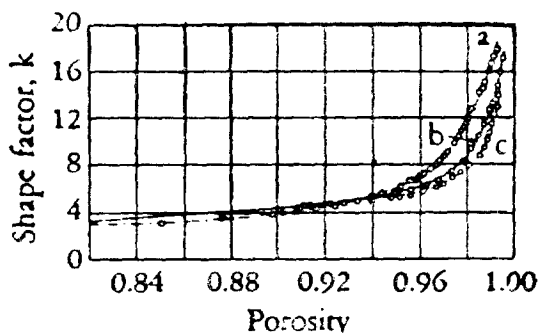
여기서 $(\sin^2 \phi)_{av}$ 는 전유체흐름방향과 입자표면에 대한 법선 사이의 각의 싸인값의 평균값이다. 이들에 의하면 충전 입자가 구형일 경우 $k \cong 3/(3/2) = 4.5$, 유체흐름방향과 평행하게 놓은 원주의 경우 $k \cong 3/(1) = 3$, 유체흐름방향과 수직으로 놓은 원주형 입자의 경우는 $k \cong 3/(1/2) = 6$ 이었다. 그러나 (6)식으로 모든 기하학적 형태에 대한 형상계수를 계산할 수 없다는 사실이 1940년 Sullivan과 Hertel⁸⁾에 의하여 밝혀졌다. 이들의 계산결과는 다음과 같다.

$k = 4.504$, 유리구슬의 경우

$k = 3.07$, 유체흐름방향과 평행하게 놓은 원주형 섬유질의 경우

$k = 6.04$, 유체흐름방향과 수직으로 놓은 원주형 섬유질의 경우

Carman에 의해 상수로 취급되었던 상수 k 는 다음해인 1941년 Sullivan에 의하여 상수가 아니라 기공율(prosity)의 함수라는 사실이 밝혀졌으며, 이때부터 이 k 값을 형상계수 즉 shape factor라는 이름으로 불리어 졌다. 그림 1에는 형상계수와 기공율과의 관계도를 표시했다. 현재에 있어서는 형상계수와 기공율과의 관계식이



- a Fine noil wool
- b B-38-1 3/16-in. cotton
- c Sea Island C-38 cotton

그림 1. 형상계수와 기공율과의 상관도.

많이 발표되었고 형상계수값도 여러가지 형태에 대하여 민을만한 [값들이 많이 발표되었지만 저자가 조사한 바로는 Sullivan 이 이 분야의 최초 인물인줄 믿는다.

2. Knudsen 류

아주 미세한 분체로 된 밀집충전층과 대기압 근방의 압력을 가진 기체가 흐르는 계 또는 비교적 큰 입경을 가진 분체된 충전층을 낮은 압력의 기체가 흐르는 계에 있어서 기공이나 또는 빈틈공간의 크기는 이층을 통하여 움직이는 기체분자의 평균자유행정에 비해서 아주 작다. 이러한 점은 모세관에 있어서 기체흐름속도가 Hagen-Poiseuille 식에 나타난 속도보다 크다는 점에서 쉽게 알 수 있다. 이 효과를 종종 모세관 벽에서의 “미끄럼(slip)”이란 말로 표현한다. 모세관 미끄럼 보정에 대한 이론은 Maxwell 에 의하여 연구되었으며⁹⁾, Knudsen 은 기체분자의 평균자유행정-대-모세관 직경의 비가 1 임을 밝혔다¹⁰⁾. 이에 따라 모세관 속을 흐르는 유체의 속도는 다음과 같이 표시할 수 있다.

$$(\text{유체의 속도}) = (\text{Poiseuille 항}) + (\text{Knudsen 항}) \times \delta \quad (7)$$

(7)식에 표시된 Knudsen 항은

$$\frac{V}{t} = \frac{8}{3} \sqrt{\frac{2RT\Delta p}{\pi ML}} \left(\frac{A_2}{p} \right) \quad (8)$$

으로서, t 는 유체가 길이 L 인 모세관을 통과한 시간, R 는 기체상수, T 는 절대온도, M 는 유체의 분자량, p 는 평균압력이다. δ 는 이론적으로는 취급할 수 없는 평균압력에 관계되는 무차원 함수이다. 유체의 평균자유행정-대-모세관직경의 비가 1보다 클때 Poiseuille 항은 무시되며 δ 는 1에 접근한다. 한편 평균자유행정-대-모세관 직경의 비가 1보다 작으면 δ 는 유체와 모세관 벽 재료에 따라 약간의 차는 있으나 한정된 값을 갖는다. 이 값은 대개 0.7~0.9이다.

그후 Arnell¹¹⁾ 및 Arnell과 Henneberry¹²⁾는 (7)식을 다음과 같이 수정해서 발표하였다.

$$(\text{유체의 속도}) = (\text{Kozeny 항}) + \delta \times (\text{수정된 Knudsen 항}) \quad (9)$$

곧이어 Carman과 Arnell¹³⁾은 이 식을 다음

과 같이 표시하였다.

$$\frac{V}{t} = \frac{A\epsilon\Delta p}{k\mu L} \left[\frac{\epsilon^2}{S_v^2(1-\epsilon)^2} + \frac{8}{3} \sqrt{\frac{2RT\delta k_0\mu}{\pi MpS_v(1-\epsilon)}} \right] \quad (10)$$

III. 응 용

1. 큰 입경을 가진 입자의 표면적 측정장치

여기서 말하는 큰 입경을 가진 입자란 직경이 10μ 이상의 입자를 말하는 것으로 이 입경이상의 입자충전층이라야 유선형 모델을 적용할 수 있다.

지금 h_1 을 봉액의 밀도가 ρ_0 인 마노메타가 길이 L 이고 기공율이 ϵ 인 충전층에서 나타내는 압력차이고, h_2 를 같은 마노메타에서 유체의 부피유량이 Q 일때 나타나는 압력차라하면 이때 (5)식은

$$Q = \frac{V}{t} = \frac{Ch_2\rho_0}{\mu} \quad (11)$$

로 된다. 여기서 μ 는 흐르는 유체의 점도이며, C 는 마노메타 상수이다. A 를 충전층의 단면적이라하면 $u = V/At$ 이므로 (4)식에서 다음 식을 얻는다.

$$S_v = \frac{14}{(1-\epsilon)} \sqrt{\frac{\epsilon^3 Ah_1}{CLh_2}} \quad (12)$$

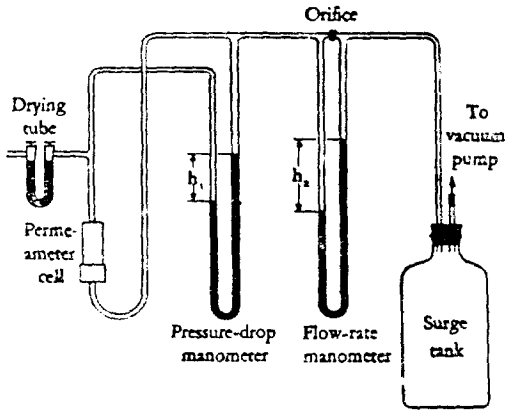
또한 (5)식은

$$S_w = \frac{14}{\rho(1-\epsilon)} \sqrt{\frac{\epsilon^3 Ah_1}{CLh_2}} \quad (13)$$

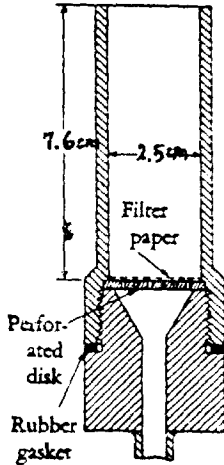
로 된다. 여기서 ρ 는 충전된 입자의 진밀도를 표시한다.

그림 2에는 유체로서 공기를 쓸때 입자의 표면적측정치의 대표적인 예를 표시하였다. 사용될 유체는 물리적 정수만 안다면 기체전 액체전 다 쓸 수 있다. 다만 분체에 쉽게 흡수되는 기체만은 피해야 한다.

투과 장치(permeameter)의 셀(cell)은 내경 2.54cm, 길이 약 7.5cm인 금속 실린더로 구성되어 있다. 이 실린더 속에는 무게 wgr 인 시료를 넣고 유체가 각층을 균일하게 통과하도록 적당히 가압하였다. 이 가압된 분체층의 길이를



A. Permeameter assembly



B. Cell detail

그림 2. 공기투과장치의 일반적인 구조

L 라 하면 이것이 공식속에 있는 충전층의 길이에 해당되며 기공율 ϵ 는 쉽게 계산할 수 있다. 즉 $V_t = D_c^2 \pi L / 4$ 이므로 ϵ 는

$$\epsilon = \frac{V_v}{V_t} = 1 - \frac{w}{\rho A L} \quad (14)$$

가 된다. 예로서 밀도 $\rho = 2.64 \text{ g/cc}$ 인 모래를 4 cm 충전시켰다고 하고 그때 모래의 무게가 30.6 gr, 실린더의 직경이 2.54 cm 이라면 기공율 $\epsilon = 0.43$ 이 된다. 공기의 온도가 20°C , 마노메타 봉액의 비중이 1 이라면 마노메타 상수 $C = 0.00186 \text{ cm}^4/\text{sec}^2$ 이다. 또한 $h_1 = 25.5 \text{ cm}$, $h_2 = 1.2 \text{ cm}$ 라면 (13)식에 의하여

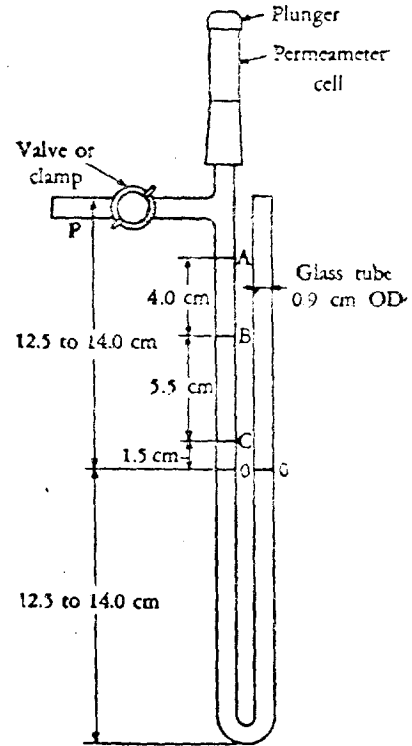


그림 3. Blaine 공기투과장치

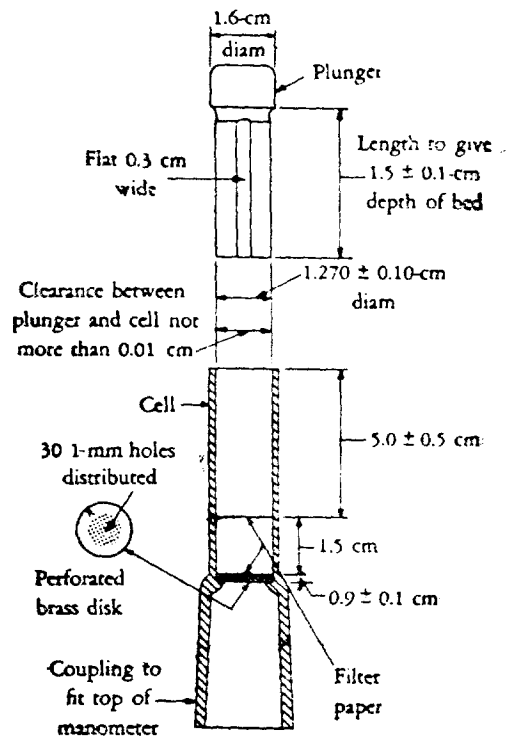


그림 4. Blaine 공기투과장치의 셀 (cell)

$$S_w = \frac{14}{(2.64)(0.57)} \sqrt{\frac{(0.079)(2.54)^2 \pi (25.5)}{4(0.00186)(4)(1.2)}}$$

$$= 316 \text{ cm}^2/\text{gr}$$

를 얻는다. (그림 2에 표시된 장치로는 10μ 이상의 직경을 가진 입자에 대해서만 믿을만한 값이 얻어진다는 것에 주의하기 바람.)

2. Blaine 투과장치(큰 입경은 가진 입자)

이 투과장치는 가장 간단한 공기투과 장치의 일종으로 1943년 Rigden¹⁴⁾에 의하여 개발된 방법이다. 후에 이 방법은 Blaine¹⁵⁾이 개량하여 현재에는 Blaine 투과장치로 알려져 있다. Blaine 투과장치의 기본적인 원리를 그림 3에 표시하였다. 또한 그림 4에는 이 장치의 셀(cell)을 표시하였다.

조작방법은 그림 4에 표시된 cell 부분에 표면적을 측정하려는 분체를 넣은 다음 이 cell을 그림 3과 같이 마노메타에 맞춘다. p 부분에 고무줄을 끼워서 마노메타내의 공기를 빨아내면 마노메타 액면은 A까지 올라온다. 액면을 A에 맞추고 밸브를 잠근다. 플렌저(plunger)를 통하여 들어온 공기가 시료층을 통하여 마노메타로 들어오므로 액면이 내려간다. 주의깊게 보고 있다가 액면이 B에서 C까지 내려가는데 걸리는 시간을 정확히 측정한다. 물론 이 시간은 이와 같은 방법을 여러번 반복하여 평균 시간을 계산해야 한다. 이것이 식(5)에 있는 낙하시간으로 이를 사용하여 비표면적을 계산한다. (5)식에 의하면 낙하시간 t 는 입자의 표면적에 관계된다. 낙하속도 u 는 $u=V/At$ 이고 Carman 상수를 사용하면 (5)식은 다음과 같이 변형된다.

$$S_w = \frac{14}{\rho} \sqrt{\frac{At}{V\mu} \left(\frac{\Delta p}{L} \right) \frac{\epsilon^3}{(1-\epsilon)^2}} \quad (15)$$

(15)식에서 주어진 물질에 대해서는 ϵ 는 상수이고 또한 L 역시 상수이고 그림 3에 표시된 장치에 대해서는 μ , V 및 $\Delta p/L$ 도 상수이므로 (15)식은 다음과 같이 표시할 수 있다.

$$S_w = K_0 \sqrt{t} \quad (16)$$

여기서 상수 L_0 는

$$K_0 = \frac{14}{\rho} \sqrt{\frac{A}{V\mu} \left(\frac{\Delta p}{L} \right) \frac{\epsilon^3}{(1-\epsilon)^2}}$$

이다. (16)식에 의하면 입자의 표면적을 구하는

때는 낙하시간 t 만 실험적으로 구하면 된다.

3. 미세입자의 표면적 측정장치

10μ 이하의 미세입자에 대한 표면적 측정장치를 처음 개발한 사람은 Pechukas와 Gage¹⁶⁾이다. 이들은 매우 압축한 미세입자를 중간에 판을 매지 않고 그대로 사용하였다. 매우 압축했으므로 양단에 걸린 압력차는 약 1 기압 정도였다. 이들이 고안한 장치는 후에 Carman과 Malherbe¹⁷⁾에 의하여 개량되었다. 그림 5에는 Carman과 Malherbe의 표면적 측정장치를 표시하였다.

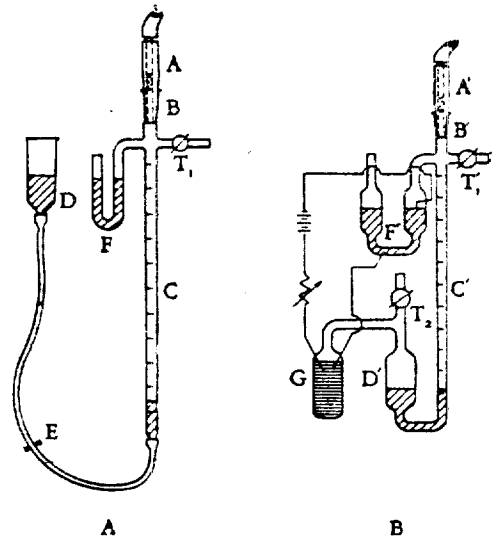


그림 5. Carman-Malherbe 표면적측정 투과장치

측정시료는 낫쇠로 된 시료관(A 또는 A')에 넣어서 한 끝을 표준유리 조인트(joint)에 맞추었다. 이들은 두가지 장치를 만들었는데 우선 장치 A에서는 시료관의 한쪽 끝을 다공성 물질에 의하여 일정한 압력차를 유지할 수 있는 마노메타에 연결시켰다. 압력측정관(C)로서 계의 압력을 측정하게 된 것으로 위치를 변화시킬 수 있는 수은병(D)와 핀치크랩(E)에 의하여 계의 압력을 일정하게 조절할 수 있다. 부틸 프탈레이트(butyl phthalate)가 들어 있는 마노메타(F)는 E점을 통해서 흐르는 액체(수은)유량이 증가되는지 감소되는지를 표시한다. 코크 T_1 은 공기 이외의 다른 기체를 쓸때 사용된다. 장치 B

는 근본적으로는 A 와 같으나 약간 더 개량된 장치이다. 마노메타 F' 는 수은으로 채워져 있고 이 수은면에 백금선이 꽂혀져 있어서 수은레벨을 자동적으로 조절한다. G 에는 전해질이 채워져 있다. 코크 T_2 는 초기에는 대기중으로 열려 놓으나 실험을 시작할 때 닫는다. 즉 F' 의 수은 레벨이 변하면 G 로 부터 전류가 흐르게 되고 결과적으로 D' 에서 C' 쪽으로 액체가 흐르게 된다. 따라서 제내부 압력은 일정하게 된다. 이러한 점에서 볼때 장치 B 는 장치 A 에 자동압력 조절장치를 더한 셈이다.

그림 6에는 Carman과 Malherbe가 사용한 시료제조 프레스(press)를 나타냈다.

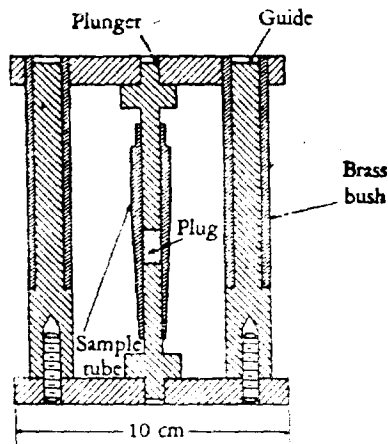


그림 6. Carman-Malherbe의 시료제조 프레스

표면적을 측정하려는 미세한 시료를 낫쇠시료관에 넣은 다음 그림 6에 표시한 것처럼 직경 7mm의 강철플랜저로 양쪽에서 가압하면 이때 시료직경은 7.05mm 정도로 성형된다. 그러나 시료의 종류 및 크기에 따라 성형이 제대로 안 되는 경우가 많으므로 많은 경험과 주의가 요망된다.

그러면 계산방법에 대하여 설명하기로 한다. (10)식의 좌변 V/t 는 평균 압력하에서 다공질 시료를 통하여 나가는 유체의 부피속도이다. 이를 그림 5에 보인 Carman-Malherbe 장치에 대하여 적용할 경우 시료의 한면의 압력은 대기압이고 다른 면의 압력은 대기압보다 약간 낮다.

우선 대기압 p_1 에서의 부피속도를 V_1/t 라하면

$$\frac{V}{t} = \frac{V_1 p_1}{t p}$$

이므로 (10)식은 다음과 같이 된다.

$$\frac{V_1 L p_1}{t A \Delta p} = \left(\frac{p}{k \mu S_v^2} \right) \frac{\epsilon^3}{(1-\epsilon)^2} + \frac{2 \cdot 13 \delta k_0}{k S_v} \sqrt{\frac{RT}{M}} \frac{\epsilon^2}{1-\epsilon} \quad (17)$$

여기서 k_0 는

$$k = \frac{k_0}{(\sin^2 \phi)_{av}} \quad (18)$$

로 표시되는 량으로 유체흐름과 물체가 수직으로 놓였을 경우는 3.0~3.2이고 수평으로 놓였을 경우는 그림 7에 몇가지 실험값을 기공율의 함수로 표시하였다.

Carman과 Arnell¹³⁾은 다음과 같은 방법으로 실험데이터와 17식을 적용하였다.

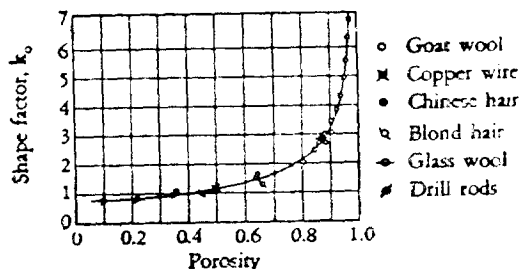


그림 7. k_0 vs. Porosity.

k 값은 그들의 실험에서는 정확히 5임을 알았으나 k_0 와 δ 는 정확한 값을 알 수 없었다. 여러가지 압력에 대한 투과율을 측정한다면 $V_1 L p_1 / t A \Delta p$ 와 p 와의 관계를 그림으로 그릴수 있고 이 그림의 기울기로 부터 S_v 를 구할 수 있다. 즉 $V_1 L p_1 / t A \Delta p$ 와 p 의 관계도 및 (17)식을 상관시켜 볼 때

$$\text{기울기} = \frac{\epsilon^3}{k \mu S_v^2 (1-\epsilon)^2} \quad (k=5)$$

$$\text{절편} = \frac{2 \cdot 13 k_0 \delta}{k S_v} \sqrt{\frac{RT}{M}} \frac{\epsilon^2}{1-\epsilon} \quad (p=0에서)$$

이므로

$$S_v = \sqrt{\left(\frac{1}{\text{기울기}} \right) \frac{\epsilon^3}{5 \mu (1-\epsilon)^2}} \quad (19)$$

가 되고 절편으로부터 $\delta k_0 / k$ 값을 구할 수 있다. Carman과 Malherbe는 $V_1 L p_1 / t A \Delta p$ 와 p

의 관계가 변함없이 직선관계가 성립한다는 사실을 밝혔으며, k_0/k 와 δ 값은 약간의 변동은 있었지만 $\delta k_0/k=0.45$ 로 취하는데는 무리가 없다는 사실을 알았다.

그러므로 (17)식은 다음과 같이 된다.

$$\frac{V_1 L p_1}{t A \Delta p} = \frac{t \epsilon^3}{5 \mu S_v^2 (1-\epsilon)^2} + \frac{0.96}{S_v} \sqrt{\frac{RT}{M}} \frac{\epsilon^2}{1-\epsilon} \quad (20)$$

이 식은 S_v 에 대한 2차방정식이므로 근의 공식에 의하여 풀면

$$S_v = \frac{S_m}{2} + \sqrt{\frac{S_m^2}{4} + S_k^2} \quad (21)$$

로 된다. 편의상 S_m 은 Slip 항, S_k 는 Kozeny 항이라 부른다. 시료의 크기를 일정하게 할 경우 L , A 및 V_1 은 상수이고 주어진 시료무게를 다 같게 할 경우 ϵ 도 항상 상수이다. 또한 유체를 공기로 쓴다면 M , p_1 , μ , RT 도 역시 상수이므로 (20)식에 포함된 양중에 변수로 남는 항은 t , Δp , 및 p 뿐이다. 표 1에는 여러가지 기체에 대한 계산예를 실었다.

4. 과도흐름 표면적 측정장치(미분입자)

과도흐름(Transient flow)을 사용하므로써 한 쪽이 막힌 기공(blind pore)를 포함한 전표면적을 측정할 수 있다는 가능성이 1951년 Barrer와 Glove^{18,19}에 의하여 제안되었으며 1953년 Kraus와 Ross²⁰에 의하여 재확인 되었다.

직선 원통모세관 속을 Knudsen 류가 흐르는

속도(확산계수)는

$$D = \frac{4r}{3} \sqrt{\frac{2RT}{\pi M}} \quad (22)$$

가 된다. 여기서 r 는 모세관의 반경이고, R 는 기체상수, T 는 절대온도, M 는 기체의 분자량이다. 한편 L 을 다공질재료의 길이, t_s 를 정상흐름이 되는데 걸리는 시간(time lag), k 를 비틀림 계수(tortuosity factor)라 하면(여기서는 $k=\sqrt{2}$ 로 택한다.)

$$D = \frac{k^2 L^2}{6 t_s} \quad (23)$$

가 된다. 한편 모세관 반경 r 와 입자의 크기(d_s) 사이에는

$$\frac{2r}{d_s} = \frac{2}{3} \frac{\epsilon}{1-\epsilon}$$

의 관계가 있고 $S_v=6/d_s$ 의 관계에 의하여

$$r = \frac{2\epsilon}{(1-\epsilon)S_v} \quad (24)$$

가 된다.

(22)와 (23)식에서 D 를 없애고 이 결과에서 구한 r 를 (24)에 대입하여 S_v 에 대하여 정리하면

$$S_v = \frac{8\epsilon}{1-\epsilon} \left(\frac{t_s}{L^2} \right) \sqrt{\frac{2RT}{\pi M}} \quad (25)$$

이 된다. (25)식이 1951년 Barrer와 Glove가 발표한 식이다. 이를 다시 1953년 Kraus와 Ross가 Derjaguin의 식을 써서 다음과 같이 변형하였다.

$$S_v = \frac{44\epsilon}{13(1-\epsilon)} \left(\frac{t_s}{L^2} \right) \sqrt{\frac{2RT}{\pi M}} \quad (26)$$

표 1. 여러가지 기체를 사용해서 구한 Alumina의 비표면적

NOTE: temp 24C; $p_1=655$ mm.

Gas	Molecular wt of gas	Viscosity (poise)	Mean pres- sure: p (mm)	$S_k \times 10^5$ (cm ⁻¹)	$S_m \times 10^5$ (cm ⁻¹)	$S_v \times 10^5$ (cm ⁻¹)
Hydrogen	2.02	0.89	604	0.63	1.32	1.57
Air	28.8	1.83	548	0.76	1.14	1.52
Oxygen	32	2.00	571	0.76	1.15	1.53
Carbon dioxide	44	1.50	560	0.90	1.06	1.57
	44	1.50	604	0.92	1.03	1.57
Freon-12(CF ₂ CL ₂)	121	1.27	509	1.18	1.08	1.69

SOURCE: After P.C. Carman and P. le R. Malherbe, "Routine Measurement of Surface of Paint Pigments and Other Fine Powders. I." *J. Soc. Chem. Ind. (London)* 69, 138 (1950).

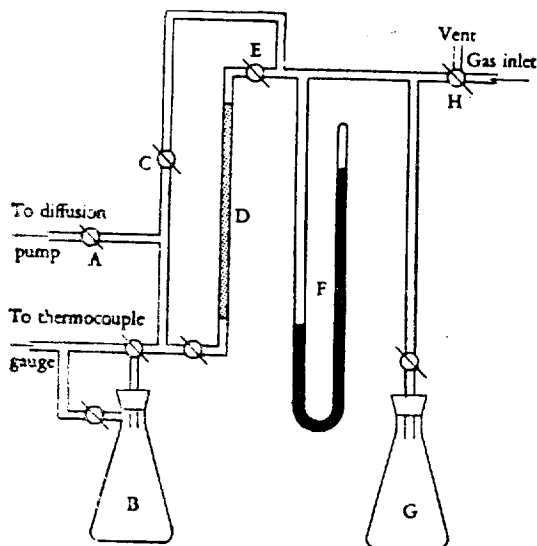
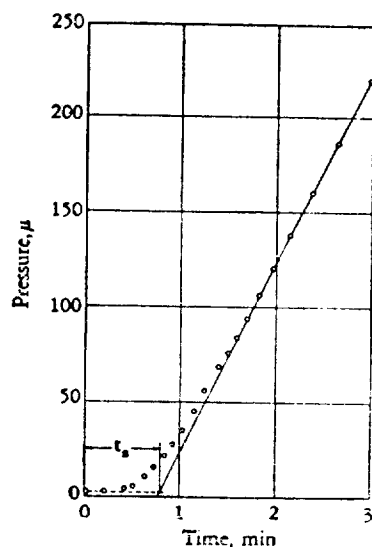


그림 8. Kraus-Ross의 과도흐름 표면적 측정장치

이 식의 값은 (25)식에 의하여 계산된 값보다 18/13 만큼 크다. 그림 8에는 Kraus와 Ross가 설계한 과도흐름표면적 측정장치의 개략도를 표시하였다.

이 장치에는 측정시료를 넣은 Cell 양편에 4/짜리 삼각후라스크 두개가 연결되어 가스저장기 역할을 하고 있다. 시료양단중 압력이 높은 쪽의 압력은 수은 마노메타 F로 측정하고 기체가 나가는 즉 낮은 쪽의 압력은 열전대진공 게이지로 측정한다. 실험중 시료를 통하여 나가는 기체유량은 아주 적으므로 고압쪽에 가스유량측정장치(manostate)는 필요치 않다. 실험을 시작하

그림 9. TiO_2 분말 시료층을 통하는 He의 대표적 유량곡선

기 전에 계진체를 진공으로 만들고 실험에 사용될 기체를 채운다. 다시 1 내지 2μ 까지 감압시키고 스톱코크 A를 잠근다. 스톱코크 C와 E를 잠근 다음 스톱코크 H를 열어서 저장기 G에 원하는 압력만큼 기체를 채운다. 다음 순간적으로 E를 열어서 시료층 D를 통하여 저장기 B속으로 기체가 흐르도록 한다. 그림 9에는 대표적인 유량곡선을 표시하였다.

시간략 t_s 는 시료층을 통하여 저장기 B로 들어가는 기체의 압력을 나타내는 직선을 외삽해서 정한다(그림 9 참조). 저장기 B의 초기압력

표 2. 과도흐름과 흡착면적

Material	L (cm)	ϵ	Helium	flow	Nitrogen	flow	Nitrogen adsorption area
			t_s (min)	S_w (m^2/g)	t_s (min)	S_w (m^2/g)	(m^2/g)
CuO	60.32	0.420	2.12	0.37	4.8	0.31	0.30
Glass spheres	42.10	0.388	0.895	0.64	2.04	0.55	0.55
PbCrO_4	15.31	0.652	0.86	4.60	1.92	3.89	3.75
BaSO_4	26.94	0.377	7.0	5.45	16.0	4.75	4.68
TiO_2	15.31	0.724	0.80	8.85	1.89	7.90	7.97

SOURCE: After G. Kraus and J.W. Ross, "Surface Area Analysis by Means of Gas Flow Methods. II. Transient State Flow in Porous Media" *J. Phys. Chem.* 57, 335 (1953).

이 영이 될 필요는 없지만 Knudsen 흐름에 가깝게 하기 위하여 즉 분자의 평균자유행정이 시료의 기공크기보다 크게 하기 위하여 압력은 충분히 낮게 해줄 필요가 있다. 크기를 모르는 입자에 대해서는 이러한 초기압력을 얼마로 해야 할 것인지를 모른다. 이러한 경우 입구압력을 여러 가지로 변화시켜서 시간력을 측정하고 압력이 영이 될때까지 외삽하면 초기의 목적을 달성할 수 있다. 표 2에는 과도흐름표면적 측정장치에 의하여 구한 여러가지 시료의 질소가스 흡착면적을 기록하였다.

5. 액상 투과장치(liquid-phase permeameter)

액체투과율은 일찍부터 표면적 측정에 이용되었으나 기체 투과율이 표면적 측정에 더 효과적이었기 때문에 무시되었다. 최근에 다시 액체투과율이 표면적 측정에 관심을 끈 것은 석유탐사와 같은 분야에 이 방법이 효과적으로 응용될 수 있기 때문이다. 그림 10에는 비교적 큰 입경을 가진 입자의 표면적을 측정하기 위한 Dodd, Davis 및 Pidgeon²¹⁾의 장치를 표시하였다.

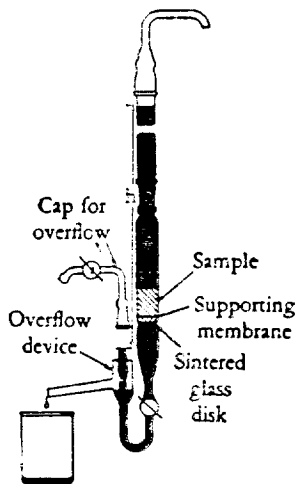


그림 10. 액상투과장치(비교적 큰 입경을 가진 분체의 표면적 측정용)

다공질시료 층은 소결유리접시(다공질) 위에 성형하여 채운다. 분석을 할때 시료층을 통하는 액체의 속도는 액체헤드가 h 이 되도록 하면 된다. A 를 시료층의 단면적, V/t 를 용기로 떨어지는 액체방울로 측정한 액체 속도라 할때 시료

층을 통하여 나가는 기계적 에너지 수치는

$$-A \frac{dh}{dt} = K' \Delta p = \frac{V}{t} \quad (27)$$

로 된다. 여기서 K' 은 (4)식의 오른쪽 변의 Δp 를 제외한 값 즉

$$K' = \left(\frac{g_c A}{2\mu S_v^2 L_e} \right) \frac{\epsilon^3}{(1-\epsilon)^2}$$

이다. ρ 를 액체의 밀도라하면 (27)식은 다음과 같이 된다.

$$-A \frac{dh}{dt} = \frac{K' \rho h g}{g_c} \quad (28)$$

g 와 ρ 가 일정하다고 하면 (28)식은

$$\log h - \log h_1 = \frac{-K' \rho t}{2.303 A} \quad (29)$$

가 된다. h 를 t 에 대하여 그리면 이 직선의 기울기는 $-K' \rho / 2.303 A$ 이고 절편은 $\log h_1$ 이다. A 와 ρ 는 쉽게 측정할 수 있는 량이고 K' 는 기울기로 부터 결정된다. (4)식을 S_v 에 대하여 재정리하면

$$S_v = \sqrt{\frac{g \epsilon^3 A}{5(1-\epsilon)^2 \mu L K'}} \quad (30)$$

가 된다. 이러한 방법에 의한 비표면적 결정에 있어서는 시료와 사용되는 액체의 물리적 성질이 정확히 알려져야 하며 또한 실험에 의하여 액체헤드 h 를 각 시간에 정확히 측정해야 된다.

70~100mesh의 유리알에 대하여 물과 이소옥탄을 사용한 액체투과율과 공기 및 헬륨을 사용한 기체투과율이 아주 잘 일치한다는 사실을 Dodd, Davis 및 Pidgeon의 실험에서 입증하였다. 또한 이들은 원리는 동일하지만 더 복잡한 장치와 기술을 써서 미세한 입자의 비표면적 측정도 연구하였다. 거친입자의 실험결과와 마찬가지로 분체층을 통하는 유체의 헤드와 시간 사이에 역시 직선관계를 얻었다. 또한 대부분의 경우 액체투과장치에서 측정한 비표면적은 전자현미경이나 광현미경으로 측정한 표면적과 아주 잘 일치하였다. 예로서 전자현미경법에 의하여 측정된 석영가루의 비표면적이 $2.8 \times 10^4 \text{cm}^2/\text{cm}^3$ 인데 반하여 액체투과 장치에서 측정한 비표면적은 $2.7 \times 10^4 \text{cm}^2/\text{cm}^3$ 이었다. 그러나 질소가스 흡수장치와 액체투과 장치로 측정한 결과사이에는 만족할만한 일치성을 얻지 못했다. Dodd 등과 다른 사람들이 측정한 비표면적 사이에는 약

43%의 차가 생긴다는 것이 발표되었다.

6 Ergun-Orning 의 식

충전시료층을 통하는 유체의 공압속도와 이시료층에 걸리는 압력 구배의 비는 유체의 질량속도와 1차함수관계가 있다는 사실을 1949년 Ergun과 Orning²²⁾이 발견하였다. 미세한 입자 충전층을 통하는 유체의 속도가 낮을 경우 점성력은 압력차로 결정할 수 있으나 속도가 클 경우에는 점성 및 운동에너지 효과가 아주 중요한 인자가 된다. Kozeny의 가정을 사용하면 운동에너지 손실에 대한 항을 Poiseuille식에 가해주어야 유체속도가 클때는 정확도가 높아진다. 즉

$$\frac{\Delta P}{\Delta L} = \frac{32\mu u_0}{D_c^2 g_c} + \frac{\rho_0 u_a^2}{2D_c g_c} \quad (31)$$

로 된다. 여기서 μ_0 와 ρ_0 는 각각 유체의 점도와 밀도이고 D_c 는 모세관의 직경이다. 모세관을 원통관형과 같은 이상적인 것으로 가정할 때 비표면적 S_v 는 다음과 같이 표시할 수 있다.

$$S_v = \frac{N L \pi D_c}{L \pi \left(\frac{D^2}{4} \right) (1-\epsilon)}$$

$$\frac{N \pi D_c^2}{4} = \frac{\pi D^2 \epsilon}{4}$$

$$u_a = u/\epsilon$$

여기서 N 는 단위면적속에 있는 모세관의 수, D_c 는 모세관의 직경이다. 그러므로 (31)식은 다음과 같이 된다.

$$\frac{dP}{dL} = \frac{2(1-\epsilon)^2 \mu S_v u^2}{\epsilon^3 g_c} + \frac{\rho_f u^2 S_v (1-\epsilon)}{8 \epsilon^3 g_c} \quad (32)$$

실제충전층에 있어서 유체의 흐름형태는 직선 흐름이 아니고 싸인파형이므로 유체의 흐름은 축소도 되고 확대도 된다. 따라서 운동에너지 손실은 모세관 끝에서 만 일어나는 것이 아니라 충전층의 여러 곳에서 일어나게 되며 통계적으로 이러한 손실은 유체흐름 단위 길이당에 있는 입자의 수에 의존한다는 사실이 밝혀져 있다. 그러므로 이에 대한 보정계수 α 와 β 를 우변에 넣어 주어야 한다. 즉 이상기체가 등온팽창을 한다고 가정하고 (32)식을 적분하면 (33)식이 된다.

$$\frac{\dot{V} P}{L u_f} = \frac{2(1-\epsilon)^2 \alpha \mu S_v^2}{\epsilon^3 g_c} + \frac{\beta G S_v (1-\epsilon)}{8 \epsilon^3 g_c} \quad (33)$$

여기서 u_f 는 평균압력에서의 공압속도, $G = \rho u_f$ 즉 공압단위면적당에 흐르는 물질의 질량속도, ρ_f 는 층속을 흐르는 유체의 밀도이다.

비표면적을 알고 있는 충전물에 대하여 $\alpha/g_c = 5/2$ 임이 밝혀졌고 $\Delta P/L u_f$ 와 G 와의 관계는 직선으로 된다는 사실이 밝혀져서 이로부터 S_v 를 쉽게 결정할 수 있다.

7. 비표면적 결정을 위한 기타 식

Kozeny 식에 대한 여러가지 수정식이 많이 제기되었는데 그중 흥미있는 몇 가지를 여기에 소개한다. 물론 투과이론에 대한 원조는 어디까지나 Kozeny 이고 그후 나온 이론은 Kozeny 이론의 모순점이나 실험상 불편한 요소를 약간씩 보충한데 불과하다는 점을 지적해 둔다.

1947년 Ridgen²³⁾은 다음과 같은 식을 발표하였다.

$$\frac{V}{t} = \frac{A g_c \Delta p}{5 \mu L} \left[\frac{(1-\epsilon)^2 S_w^2 \rho^2}{\epsilon^3} + \frac{1.74 \epsilon^2 u_m}{(1-\epsilon) S_w \rho} \right] \quad (34)$$

여기서 S_w 는 cm^2/g 으로 측정된 중량기준 비표면적, u_m 은 충전층을 통하여 흐르는 기체의 평균자유 행정이며 다른 문자는 위에서 설명한 것과 동일한 량이다. (34)식의 오른쪽 둘째항에 있는 상수 1.74는 이보다 약간 적다는 사실이 Lea와 Nurse²⁴⁾에 의하여 지적되었고 그후 많은 연구자들은 이 값이 1.74의 약 두배인 3.3이라고 지적하였다. 또한 Carman⁶⁾은 기공율에 대한 보정으로

$$\frac{\epsilon^3}{(1-\epsilon)^2} \text{ 대신에 } \frac{(\epsilon - \epsilon'')^3}{(1-\epsilon)^2}$$

를 도입하였다. 단 ϵ'' 는 유체를 흡수하는 기공률을 말한다. 그후 Keyes²⁵⁾는 ϵ'' 가 $(1-\epsilon)$ 의 함수라는 점을 밝혔다. 이를 고려하여 Carman식을 표시하면

$$S_w = \frac{14}{\rho(1-\epsilon)} \sqrt{\frac{(\epsilon - \epsilon'')^3 A h_1}{C L h_2}} \quad (35)$$

로 되고 Keyes 식은

$$S_w = \frac{14}{\rho(1-\epsilon)} \sqrt{(1+a) \left(\epsilon - \frac{a}{1+a} \right)^3 \frac{A h_1}{L C h_2}} \quad (36)$$

이 된다. (35)와 (36)식을 비교하여 볼 때 ϵ'' 는

$(1-\epsilon)$ 에 비례한다는 사실을 알 수 있다. 즉,

$$\epsilon'' = a(1-\epsilon)$$

가 된다. 여기서 a 는 $(h_1/h_2)^{1/3}(1-\epsilon)^{2/3}$ 을 ϵ 에 대하여 그린 그림의 절편에서 결정되는 량이다. (35)식이나 (36)식은 투과법에 의한 표면적 측정이나 절대가스 흡착법에 의한 표면적 측정 사이에 모순점이 발견되지 않았다.

그후 Rose²⁶⁾은 실험상수를 기공율의 함수로 바뀌어 다음과 같은 식을 제안하였다. 즉,

$$S_t^2 = S_c^2 \left[\frac{1.1}{X} + \left\{ 140 - \frac{\epsilon^3}{(1-\epsilon)^2} S_t^{0.2} - \frac{\epsilon^2}{(1-\epsilon)^2} \epsilon^{10} \right\} \right] \quad (37)$$

로 되는데 S_t 는 진비표면적이고 S_c 는 Kozeny-Carman 식으로 계산한 비표면적, X 는 Carman과 Rose가 제안한 기공율함수 간의 비를 표시한다. ϵ 이 0.3~0.6일 경우 $X=1.1$ 이다. 이 (37)식은 완전히 ϵ 만의 함수이며 이를 그림 11에 표시하였다. 그후 (37)식은 카본브랙이나 램프브랙 같은 미세한 입자에 대해서는 적합치 못하다는 사실이 발견되었다. 카본브랙이나 콜로이드형 카본의 표면적 측정시 충전층의 투과율은 충전층밀도의 4승에 비례한다는 것을 발견했다.

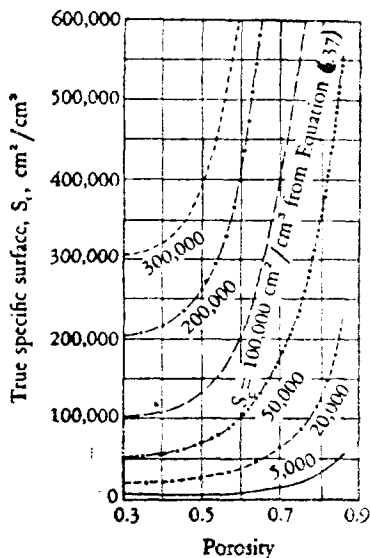


그림 11. 진비표면적과 Kozeny-Carman 비표면적간의 차이

8. 무차원 관계식

Kozeny-Carman 식은 다음과 같은 방법에 의하여 무차원식으로 표시할 수 있다. Z 를 유체의 헤드, ρ_0 를 유체의 밀도라 할 때

$$\Delta p = \Delta Z \rho_0 (g/g_c)$$

이므로 Kozeny-Carman 식 (5)는 다음과 같이 된다.

$$\frac{2g_c d_s}{u^2} \frac{\epsilon^3}{(1-\epsilon)^2} \left(\frac{\Delta Z}{L} \right) = K \frac{\mu}{\rho_0 u d_s} \quad (38)$$

여기서 K 는 유체가 유선형운동을 할때 이에 해당되는 상수이다. (38)식의 오른쪽변을 Reynolds 수의 역수이고 왼쪽변은 수정된 Fanning 식이다. 즉 (38)식은 완전한 무차원 식이다.

IV. 결 론

입자의 크기, 비표면적 및 입자내부의 기공의 부피를 측정하는 방법에는 식분법, 현미경법, 침강법, 유체투과법, 광투과법, 흡착법, 광산란법 및 X-선 법등 많은 방법이 있고 정밀한 장치가 많이 나와 있으나 가격이 비싼관계로 필요한 만큼 구비하지 못하고 있는 것이 우리의 현실이다. 반면에 산업현장이나 연구실에서는 분체를 취급하는 연구량이 날로 증가하여 비표면적 측정시 료량도 날로 증가하고 있다. 이 글에 소개한 유체투과법에 의한 비표면적 측정법은 조작방법이 쉬울뿐 아니라 장치가격도 저렴하며 유리세공 기술이 약간 있는 관계자라면 연구실에서도 쉽게 조립할 수 있다. 또한 본문에서도 설명한 바와 같이 다른 방법보다도 비교적 정확한 값을 얻을 수 있는 이점이 있기에 여기에 소개했다. 자료수집의 미비로 최신에 나온 투과장치를 소개하지 못한 것을 죄송하게 생각한다.

사 용 문 자

- A cross sectional area of tube(cm²)
- a constant
- C manometer constant
- D diffusion coefficient(cm²/sec)
- D_c equivalent diameter of a capillary(cm)

- d_s diameter of particle(cm)
 G mass velocity(g/cm²·sec)
 g gravity acceleration(cm/sec²)
 g_c gravitational conversion factor(g·cm/g_f sec²)
 h_1, h_2 manometer reading or fluid head(cm)
 k shape factor
 K, K' constant
 L length of packing(cm)
 L_e length of the tortuous path through the packing(cm)
 M molecular weight
 N number of capillary per unit area
 p, p_1 pressure(atm)
 Δp pressure drop(atm)
 Q volumetric flow rate(cm³/sec)
 R gas constant
 r capillary radius(cm)
 R_H hydraulic radius(cm)
 S cross sectional area of bed(cm²)
 S_c specific surface area calculated by Kozeny-Carman eq.(cm²/gr)
 S_k Kozeny term
 S_m slip term
 S_t true specific surface area(cm²/gr)
 S_v surface area per unit volume of solids (cm²/cm³)
 S_w surface area per unit weight of solids (cm²/gr)
 T absolute temperature(°K)
 t time(sec)
 u approach velocity(cm/sec)
 $u_a = u/\epsilon$ (cm/sec)
 u_c velocity through the capillary(cm/sec)
 u_f superficial velocity of tube(cm/sec)
 u_m mean free path of the gas flowing through the packing(1/sec)
 V volume of fluids(cm³)
 V_s volume of solids(cm³)
 V_t total volume occupied by the packing(cm³)
 V_v void volume(cm³)
 w total weight of packing material(g)
 X constant
 Z fluid head(cm)
 α, β kinetic energy correction factor
 δ dimensionless constant
 ϵ void fraction or porosity
 $\epsilon'' = a(1 - \epsilon)$
 μ viscosity(g/cm·sec)
 ρ density(g/cm³)
 ϕ angle(degree)

인용문헌

- 1) P.C. Carman, *J. Soc. Chem. Ind.* (London) **57** (1938), 225.
- 2) J.M. Dalla Valle, *Chem. & Met. Eng.* **45** (1938), 688.
- 3) J. Kozeny, *Sitzber. Akad. Wiss. Wein, Math.-naturw. Kl. Abt. IIa* **136** (1927), 271.
- 4) G.M. Fair and L.P. Hatch, *J. Am. Water Works Assoc.*, **25** (1933), 1551.
- 5) T. Hatch, *J. Franklin Inst.*, **215** (1933), 27.
- 6) P.C. Carman, *J. Soc. Chem. Ind.* (London) **58** (1939), 1.
- 7) J.L. Fowler and K.L. Hertel, *J. Appl. Phys.* **11** (1940), 496.
- 8) R.R. Sullivan and K.L. Hertel, *J. Appl. Phys.* **11** (1940) 761.
- 9) L.B. Loeb, "Kinetic Theory of gases" 2nd ed. McGraw-Hill (1934), p. 285.
- 10) L.B. Loeb, *ibid*, p. 290.
- 11) J.C. Arnell, *Can. J. Research*, **24A** (1946), 103 and **25A** (1947), 191.
- 12) J.C. Arnell and G.O. Henneberry, *Can. J. Research*, **26A** (1948), 29.
- 13) P.C. Carman and J.C. Arnell, *Can. J. Research* **26A** (1948), 128.
- 14) P.J. Rigden, *J. Soc. Chem. Ind.* (London), **62** (1943), 1.

- 15) R.L. Blaine, Federal Standard Stock Catalog (1946).
- 16) A. Pechukas and F.W. Gage, *Ind. Chem. Eng.* **18** (1946), 370.
- 17) P.C. Carman and P. le R. Malherbe, *J. Soc. Chem. Ind.* (London), **69** (1950), 134.
- 18) R.M. Barrer and D.M. Glove, *Trans. Faraday Soc.* **47** (1951), 826.
- 19) *ibid.*, **47** (1951), 837.
- 20) G. Kraus and J.W. Ross, *J. Phys. Chem.*, **57** (1953), 334.
- 21) C.G. Dodd, J.W. Davis and F.D. Pidgeon, *J. Phys. & Colloid Chem.*, **55** (1951), 684.
- 22) S. Ergun and A.A. Orning, *Ind. Eng. Chem.*, **41** (1949), 1179.
- 23) P.J. Rigden, *J. Soc. Chem. Ind.* (London), **66** (1947), 130.
- 24) F.M. Lea. and R.W. Nurse, *J. Soc. Chem. Ind.* (London), Roads and Bldg. Material Group, Advanced Copy (1947), p. 34.
- 25) W.F. Keyes, *Ind. Eng. Chem.*, **18** (1946), 33.
- 26) H.E. Rose, *J. Appl. Chem.* (London), **2** (1952), 511.

