

## 물질전달에 있어서

## 표면 재생의 모델\*

김

덕

황\*\*

## 서 론

어떤 Gas가 교환된 액상에 흡수되는 과정을 아주 간단한 Film Model로 기술해 왔다. 이 모델은 고체표면을 흐르는 유체가 벽 부근에서 안전한 Film을 형성하여 (Laminar Sublayer) 대부분의 전달속도의 저항을 이 Film 내에 갖고 있고 이 Film 밖에서는 Turbulent의 Mechanism에 의해서 운동량, 열 및 물질이 아주 빠르게 전달된다는 것이다. 이 Film 모델을 따라 흡수되는 속도는

$$R = \frac{D}{X_L} (C^* - C_o) = k_L (C^* - C_o) \quad (1)$$

$R$  : 흡수되는 속도/면적

$D$  : 확산계수

$X_L$  : Effective Film의 두께

$C_o$  : 액상내부의 농도(Bulk)

$C^*$  : 상 경계점의 농도

$k_L$  : 물질 전달 계수

이다. 식(1)에서 물질전달계수는 Film 모델로 설명할때

$$k_L = \frac{D}{X_L}$$

이다. 실제 Tubular 혹은 Stirred Vessel에서 물질전달의 실험 결과가 물질전달계수는 확산계수의 평방근에 비례한다고 증명하고 있어 Laminar Layer, Thermal 및 Mass Boundary Layer 자체에 관한 재래의 개념에 의심이 나기 시작했다.

Nikuradse (10)의 관내의 유속의 분포실험 결과를 Miller (9)가 엄밀히 검토한후, 옛부터 믿어오던 벽 부근에 일어나는 Laminar Layer의 존재를 부인했고, Fage와 Townend (5)는 Ultramicroscope으로 물중에 부유하고 있는 작은 입자들의 움직임을 물이 흐르는 관속에서 관찰해서 입자들의 추적을 스케치 했다. 그림(1)은 한 예이다. 그림(1)에서와 같이 재래의 개념에 따르는 Laminar Sublayer는 보지 못했다.

Lin, Moulton와 Putman (8)은 그들의 물질전달 실험에서 안전한 Laminar Layer가 있다고 가정해서 얻은 물질전달속도는 실제 실험으로 얻은것 보다는 상당히 적다는 것을 발견하고 이 원인은 Laminar Sublayer 안에도 어떤 Turbulence가 있기 때문이라 했다. 그후 Laufer (7)도 유속의 분포를 측정하는 실험에서 위와 비슷한 결론을 표명했다.

고체표면에서 혹은 Laminar Sublayer가 있었다고 생각해온 영역에서 물질전달의 저항을 설명할수있는 새로운 Model이 자연필요했다. 이것이 Surface Renewal Model(표면 재생 모델)인데 Higbie (6)가 처음으로 말했고 그후 Danckwerts (4)가 완성 시켰다. 이 새로운 이론에 따르면 벽의 가까운 부근에 흐르는 유체는 종전에 생각하던 연속적 Laminar Layer의 모양이 아니고, 불연속적 Laminar Layer이다. 즉 유체의 내부에서 어떤 작은 Group (Eddy)가 벽쪽으로 움직이다 벽으로 부터 유체쪽으로 움직이다 하면서 벽과 접촉하는 유체를 계속적으로 교차하게 한다. 접촉한 유체는 벽으로 부터 혹은 벽으로 마치 고체의 비정상 가열및 냉각 처럼 분자전달현상(Molecular Transport Phenomenon)이 일어난다. 접촉한 유체의 한 Eddy와 벽 사이에 일어나는 전달속도는 시간에 따라 감소한다. 얼마간 접촉한 유체의 Eddy는 다시 다른 Eddy와 교차하여(표면교차) 새로운 전달 과정을 되풀이 한다. 접촉된점은 벽의 특성과 빨리 평행이 된다고 생각했다.

표면재생 Model (Surface Renewal)에 따르는 물질전달속도는 Eddy가 벽과 접촉하고 있는 시간의 함수일 것인데 이것은 다시 유체들의 흐름의 특성에 따라 변화할것이다.

## Higbie의 모델

Higbie (6)는 유체의 적은 Eddy들이 벽과 접촉하는 시간이 다 같다고 가정하고 접촉하는동안 Eddy는 마치 자체가 고정되어있고 무한한것 처럼 Gas를 흡수한다고 생각했다. 즉 Gas가 유체속으로 침투하는 거리

\* Surface Renewal Model in Mass Transfer.

\*\* 서울대학교 공과대학화학공과

황 : 물질전달에 있어서 표면재생의 모델

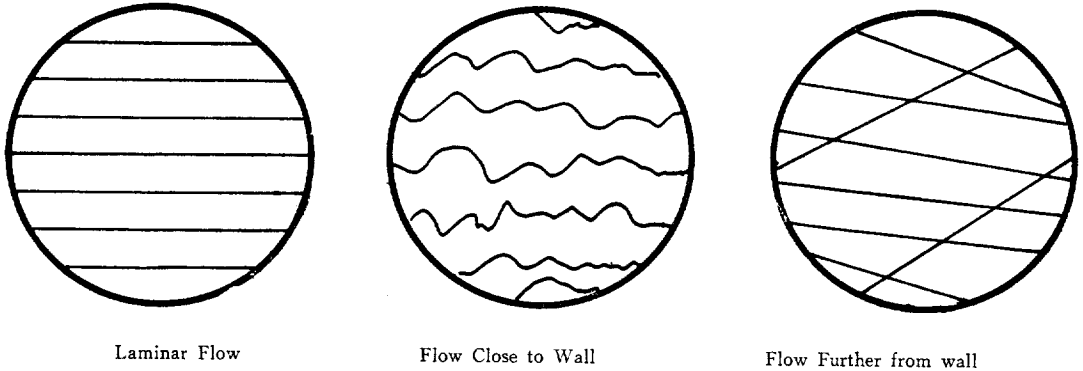


그림 1

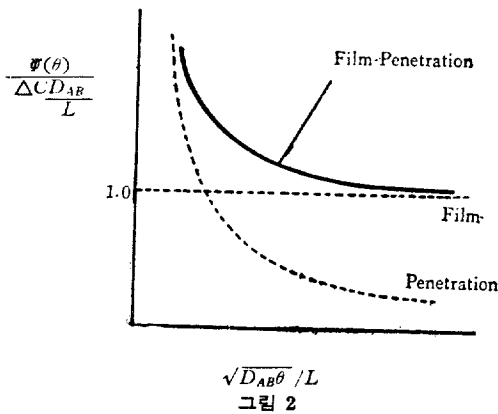


그림 2

가 유체의 흐름의 크기에 비해 대단히 적어 Eddy 자체도 이 거리에 비하면 무한하다는 것이다. 용질과 용매 사이에 화학반응이 없다고 하면 확산 방정식과 경계조건들은 아래와 같다.

$$\frac{\partial C}{\partial \theta} = D_{AB} \frac{\partial^2 C}{\partial X^2} \quad (2)$$

$$X=0, \quad C=C^*$$

$$X=\infty, \quad C=C_o$$

$$\theta=0, \quad C=C_o$$

$C$ 는 어떤 농도이고,  $\theta$ 는 시간이다. 위의 편미분방정식의 해는(Crank (3) 혹은 Carslaw and Jaeger (2)에 있음)

$$\frac{C-C_o}{C^*-C_o} = \text{erfc}\left(\frac{X}{\sqrt{4D_{AB}\theta}}\right) \quad (3)$$

이다. 만약  $\Psi(\theta)$ 를 물질전달 Flux 라 하면

$$\Psi(\theta) = -D_{AB} \left( \frac{\partial C}{\partial X} \right)_{x=0} = (C^* - C_o) \sqrt{\frac{D_{AB}}{\pi \theta}} \quad (4)$$

식(4)에서 표면이 새로 재생되지 않으면 Eddy 에 흡수되는 속도는 시간에 따라 감소할 것이다.

유체의 접촉시간이  $\theta_c$  이고 시간  $\theta$  와  $\theta + d\theta$  사이에 접촉할수있는 확률  $\phi(\theta)$ 는

$$\phi(\theta) d\theta = \frac{d\theta}{\theta_c} \quad (5)$$

이다. 왜냐하면 Eddy 들의 벽과 접촉하는 시간이 다 같다고 가정했기 때문이다. 그러면 흡수되는 속도  $R$ 는

$$\begin{aligned} R &= \int_0^\infty \Psi(\theta) \cdot \phi(\theta) d\theta \\ &= \int_0^\infty (C^* - C_o) \sqrt{\frac{D_{AB}}{\pi \theta}} \frac{d\theta}{\theta_c} \\ &= \int_0^{\theta_c} (C^* - C_o) \sqrt{\frac{D_{AB}}{\pi \theta}} \frac{d\theta}{\theta_c} \\ &= 2(C^* - C_o) \sqrt{\frac{D_{AB}}{\pi \theta_c}} \end{aligned} \quad (6)$$

식(6)에서 물질전달 계수는 Higbie Model 로

$$k_L = 2 \sqrt{\frac{D_{AB}}{\pi \theta_c}}$$

이다. 식(6)이 좋은 근사방법으로 사용될수있는 곳은 전술한 것처럼 침투깊이(Depth of Penetration)가 Eddy의 크기보다는 훨씬 적어야 하고, 고체표면의 속도의 분포 보다 많은 차이가 없는 곳보다도 적어야된다.

침투깊이(Depth of Penetration)을 고체표면 농도의 1/100 이 되는 곳이라 정의하면(처음 유체의 농도를 영으로 가정)

$$\frac{C-C_o}{C^*-C_o} = \frac{1}{100}, \quad X=\delta$$

$\delta$ : 침투깊이(Depth of Penetration)

$$\text{erfc}\left(\frac{\delta}{2\sqrt{D_{AB}\theta}}\right) = \frac{1}{100}$$

$$\text{erf}\left(\frac{\delta}{2\sqrt{D_{AB}\theta}}\right) = 0.99$$

$$\frac{\delta}{2\sqrt{D_{AB}\theta}} \simeq 1.8$$

$$\delta \simeq 3.6\sqrt{D_{AB}\theta}$$

예로서  $D_{AB}$  가  $10^{-5}\text{cm}^2/\text{sec}$ , 시간  $\theta$  가 1 시간 이라면, 침투깊이  $\delta$  는 약 6 mm 이다.

### Danckwerts 의 모델

Danckwerts (4)는 Higbie 와 달리 Eddy 의 접촉시간을 통계학적으로 분석했다.  $S$  를 전달과정 중에서 새로운 면이 생기는 평균속도(Mean rate of production of fresh surface)라 하고, 위선 실험으로만 측정할수 있는 량이라 생각했다. 물론  $S$  가 유체 역학과 주어진 System 의 Geometry 의 관계를 완전히 이론적으로 설명할수 있어야 된다.

$S$  는 상수이고, Gas 와 접촉하고 있는 전 표면적을 1 로 하고 흡수속도는 그전 표면적에서 균일하다고 생각하던, 치환되는 Eddy 의 속도가  $S$  이다. 접촉시간을  $\theta$  와  $\theta+d\theta$  사이를 가지는 어떤 Eddy 의 표면적을  $\phi(\theta)d\theta$  라 하고, 이것은 유일한 시간  $\theta$  만의 함수라 생각한다.  $d\theta$  의 짧은 시간동안  $(\theta-d\theta)$  에서  $(\theta)$  의 접촉시간을 가지는 Eddy 의 Group 에서  $(\theta)$  에서  $(\theta+d\theta)$  의 접촉시간을 가지는 Eddy Group 으로 들어오는 면적이  $\phi(\theta)d\theta$  일것이다. 즉  $\phi(\theta)d\theta$  는  $(\theta-d\theta)$  에서  $(\theta)$  의 접촉시간을 갖는 전 Eddy 의 Group 이 가지는 전 면적에서  $d\theta$  시간동안 새로운 Eddy 로 치환된 전 면적을 감한 면적과 같다.

$$\phi(\theta)d\theta = \phi(\theta-d\theta)d\theta(1-Sd\theta)$$

$$\phi(\theta) = \phi(\theta-d\theta) - \frac{d\phi}{d\theta}d\theta - S\phi(\theta)d\theta$$

$$\frac{d\phi}{d\theta} = -S\phi(\theta)$$

위의 식을 적분하면(전 표면적을 1 로 했으니 즉

$$\int_0^\infty \phi d\theta = 1)$$

$$\phi(\theta) = Se^{-S\theta} \quad (8)$$

이다. 이것이 Danckwerts 의 Eddy-age frequency function 이다.

식(4)와 합해서 흡수속도는

$$R = \int_0^\infty (C^* - C_o) \sqrt{\frac{D_{AB}}{\pi\theta}} \cdot Se^{-S\theta} d\theta$$

$$= (C^* - C_o) \sqrt{\frac{D_{AB}}{\pi}} \cdot S \int_0^\infty e^{-S\theta} \frac{d\theta}{\sqrt{\theta}}$$

$$= (C^* - C_o) \sqrt{\frac{D_{AB}}{\pi}} \cdot S \cdot L\left\{\theta^{-\frac{1}{2}}\right\}$$

$L\left\{\theta^{-\frac{1}{2}}\right\}$  는 Laplace Transformation 을 의미하고  $\sqrt{\frac{\pi}{S}}$  와 같다.

$$R = (C^* - C_o) \sqrt{D_{AB}S} \quad (9)$$

식(9)에서 Danckwerts 의 모델에 따르는 물질전달 계수는

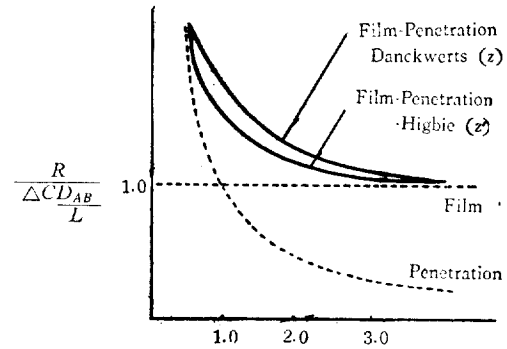
$$k_L = \sqrt{D_{AB}S} \quad (10)$$

Danckwerts 의 Eddy-age frequency function 을 사용한 물질전달속도의 일반적 표현은

$$R = S \int_0^\infty e^{-S\theta} \psi(\theta) d\theta$$

이고  $\psi(\theta)$  의 모양은 기상과 액상의 유체흐름의 특성 혹은 고체표면 위를 흐르는 유체 흐름의 모양에 따라 정하여 질것이다.

지금까지는 접촉시간이 짧은 경우만 취급해 왔다. 접촉시간이 긴 경우의 물질전달 현상을 다음에 기술해 보기로 한다



$$Z = \frac{1}{L} \sqrt{\frac{D_{AB}}{S}} \text{ or } Z' = \frac{\sqrt{\pi D_{AB} \theta}}{2L}$$

- 1)  $Z = Z' = 1$ , Film Penetration 같음
- 2)  $Z' < 1$ ,  $Z < 1$ , Film-Penetration 이 Penetration 에 접근
- 3)  $Z' > 1$ ,  $Z > 1$ , Film-Penetration 에 Film 에 접근

그림 3

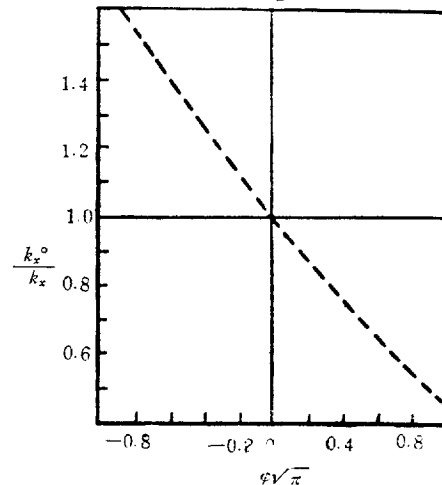


그림 4

## Toor 와 Marchello 의 모델

Toor 와 Marchello (11)는 Film 모델과 전술한 Penetration 모델을 합해 Film-Penetration 모델을 구상했는데 그들은 액상의 내부(Bulk of the liquid)에서 새로운 Eddy들이 고체표면 혹은 Gas와 접촉하는 표면으로 나타나고, 이들 Eddy 안에서 물질이나 열을 순수 비정상 Film 모델의 확산 및 열전달(Unsteady State)현상이 일어난다고 생각했다. Eddy의 주기(Life)가 증가함에 따라, 비정상상이 정상으로 되어 일정한 농도 및 온도의 구배가 Eddy 속에 생긴다. 결과적으로 Eddy의 주기가 긴 것은 Film 모델을 따르고, 짧은 것은 Penetration 모델을 따르고, 그중간의 주기를 갖는 것은 둘의 mechanism을 다 따른다고 생각했다. Eddy의 주기가 여러 가지가 있다면 세가지 전달현상이 모두 동시에 일어날 것이고, 이것을 불러 Film-Penetration 모델이라 했다.

Film-Penetration 모델의 편미분방정식과 경계조건은

$$\begin{aligned} \frac{\partial C}{\partial \theta} &= D_{AB} \frac{\partial^2 C}{\partial X^2} \\ X=0, \quad C &= C^* \\ X=L, \quad C &= C_o \\ \theta=0, \quad C &= C_o \end{aligned} \quad (11)$$

이다. 이것과 식(2)와 다른점은 단 두번째의 경계조건에 있다. 즉 식(11)에서는 평균 Eddy의 두께가  $L$ 라고 생각하고,  $L$ 보다 더큰 곳에는 Turbulent의 mechanism에 의하여 농도의 차가 없다는 것이다. Eddy가 초기조건의 농도  $C_o$ 를 갖고 표면으로 나타나면 물질전달의 침투현상은 거리  $L$ 까지만 일어난다.

식(11)은 Toor 와 Marchello에 의해서 짧은시간, 긴시간의 해를 각각 얻었는데

짧은시간 :

$$\Psi(\theta) = (C^* - C_o) \sqrt{\frac{D_{AB}}{\pi \theta}} \left[ 1 + 2 \sum_{n=1}^{\infty} \exp \left\{ -\frac{n^2 L^2}{D_{AB} \theta} \right\} \right] \quad (12)$$

긴 시간 :

$$\Psi(\theta) = (C^* - C_o) \frac{D_{AB}}{L} \left[ 1 + 2 \sum_{n=1}^{\infty} \exp \left\{ -\frac{n^2 \pi^2 D_{AB} \theta}{L^2} \right\} \right] \quad (13)$$

식(12)에서 시간  $\theta$ 가 아주 짧아지면, 즉  $\frac{D_{AB} \theta}{L^2} \ll 1$  따라서  $\theta \ll \frac{L^2}{D_{AB}}$  이면

$$\lim_{\theta \rightarrow 0} \Psi(\theta) = (C^* - C_o) \sqrt{\frac{D_{AB}}{\pi \theta}} \quad (14)$$

이고, 결과는 식(4)의 Penetration 모델과 같다. 또 식(13)에서 시간  $\theta$ 가 아주 길어지면 즉  $\theta \gg \frac{L^2}{D_{AB}}$ 이면

$$\lim_{\theta \rightarrow \infty} \Psi(\theta) = (C^* - C_o) \frac{D_{AB}}{L} \quad (15)$$

이고, 결과는 식(1)의 Film 모델과 같다. Film Penetration 모델은 Film 모델과 Penetration 모델의 접근선이

다. 이것은 그림(2)에 나타나 있는데  $\frac{\Psi(\theta)}{(C^* - C_o) \frac{D_{AB}}{L}}$

와  $\sqrt{\frac{D_{AB} \theta}{L}}$ 의 축으로 그려져 있다. Film 모델의 경우

는  $\frac{\Psi(\theta)}{D_{AB} \frac{D_{AB}}{L}} = 1$  일 것이고 Penetration 모델은  $\frac{\Psi(\theta)}{D_{AB} \frac{D_{AB}}{L}}$

$= \frac{L}{\pi \sqrt{D_{AB} \theta}}$ 이다. 표면재생의 이론과 합해서 흡수의 평균속도를 나타내어 본다. 일반적식은

$$R = \int_0^{\infty} \Psi(\theta) \phi(\theta) d\theta$$

인데 만일 Higbie의 Frequency function을 사용하면

$$\begin{aligned} \text{짧은시간 : } R &= (C^* - C_o) 2 \sqrt{\frac{D_{AB}}{\pi \theta_c}} \\ &\left[ 1 + 2 \sqrt{\pi} \sum_{n=1}^{\infty} i \operatorname{erfc} \sqrt{\frac{nL}{D_{AB} \theta_c}} \right] \quad (16) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{긴 시간 : } R &= (C^* - C_o) \frac{D_{AB}}{L} \left[ 1 + \frac{2}{\pi^2} \frac{L^2}{D_{AB} \theta_c} \right. \\ &\left. \left( \frac{\pi^2}{6} - \sum_{n=1}^{\infty} \exp \left[ -\frac{n^2 \pi^2 D_{AB} \theta_c}{L^2} \right] \right) \right] \quad (17) \end{aligned}$$

이고 Danckwerts의 Eddy-age frequency function을 사용하면

짧은시간 :

$$R = (C^* - C_o) \sqrt{D_{AB} S} \left[ 1 + 2 \sum_{n=1}^{\infty} \exp \left[ -2nL \sqrt{\frac{S}{D_{AB}}} \right] \right] \quad (18)$$

긴 시간 :

$$R = (C^* - C_o) \frac{D_{AB}}{L} \left[ 1 + 2 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{1 + \frac{n^2 \pi^2 D_{AB}}{SL^2}} \right] \quad (19)$$

이다. 식(16)에서 접촉시간  $\theta_c$ 가 영으로 접근하고, 식(18)에서  $\frac{SL^2}{D_{AB}}$ 가 커서 대부분의 표면의 주기(Age)가 아주 짧았을 때는 각각 Higbie와 Danckwerts의 식으로 되고 식(17)에서 접촉시간  $\theta_c$ 가 무한으로 접근하고, 식(19)에서  $\frac{SL^2}{D_{AB}}$ 가 적어, 대부분의 접촉 표면이 완전히 침투 당했으면 모두 Film 모델의 식으로 되고만다. Film-Penetration 모델과 Film 및 Penetration의 모델과의 관계를 그림(3)에 나타내었다. 여기서는

$R/AC \frac{D_{AB}}{L}$ 와  $Z$  혹은  $Z'$ 의 축으로 표시했다.

여기서

$$Z = \frac{D_{AB}/L}{\sqrt{D_{AB} S}}$$

$$Z' = \frac{\sqrt{\pi}}{2} \sqrt{\frac{D_{AB} \theta_c}{L}}$$

표면재생의 모델은 상수  $S$ 를 실험에 의해서만 정

할수 있기에 응용면은  $S$ 가 같은 System 과 비교하는 데 주로 사용된다. 예를들어 기술하면 기상과 액상사이의 표면에는 포화되어 있고, 액상에서는 화학반응이 없을때 Bird, Stewart 및 Lightfoot (1)가 정의한  $\theta_{AB}$  ( $=\frac{k_x^o}{k_x}$ )의 표현을 표면재생의 모델로 나타내 보기로 한다. 우선 Eddy-age frequency function 을  $\phi(\theta) = Se^{-S\theta}$  로 가정한다. 물질전달이 적은경우에 속도는

$$R = \sqrt{DS} (C^* - C^o) = k_x(C^* - C^o)$$

이고 물질전달이 큰경우는

$$R = \frac{(C^* - C^o) \sqrt{D_{AB}S}}{1 + X_{A0}(1+r)} \text{Exp}(-\varphi^2) \frac{1}{1 + \text{erf} \varphi}$$

$r$  은  $A$  와  $B$  와의 속도비인데 상수라고 가정함

$$\varphi = \frac{\phi_{AB}}{\sqrt{\pi}}$$

그러므로

$$\theta_{AB} = \frac{k_x^o}{k_x} = \frac{\text{Exp}(-\varphi^2)}{1 + \text{erf} \varphi}$$

그림(4)에  $\theta_{AB}$  를  $\varphi\sqrt{\pi}$  의 함수로 나타나 있다.

## 결 언

표면재생 모델은 Gas 가 교환된 액상에 흡수당하는 물질전달 현상을 더 실제에 가깝게 기술했다는데 가치가 있다. 상수  $S$  (Mean rate of production of fresh surface)를 실험적으로만 결정할수 있기 때문에 이 도

델의 응용은  $S$ 가 같은 System 의 흡수속도와 비교하는 곳에 주로 있을것이다. 실험적으로 어떻게 결정하는지는 다음으로 미루기로한다.

## 참 고 문 헌

- 1) Bird, Stewart, and Lightfoot: Transport Phenomena, John Wiley and Sons, Inc. 1960
- 2) Carslaw, H. S. and Jaeger, J. C.: Conduction of Heat in Solid. Oxford University Press, 1959.
- 3) Crank, J.: The Mathematics of Diffusion, Oxford University Press, 1956.
- 4) Danckwerts, P. V.: Industrial and Engineering Chemistry 1951, **43** p1460
- 5) Fage, A. and H. C. H. Townend: Process Royal Society, London, 135A, 656 (1932)
- 6) Higbie, R.: Trans, American Institute of Chemical Engineers **31** 365-389, 1935.
- 7) Laufer, J.: National Advisory Comm. Aeronaut. Report. 1053, 1954
- 8) Lin, C. S., and R. W. Moulton, and G. L. Putman, Industrial and Engineering Chemistry, **45** 636-640, 1943
- 9) Miller, B.: Trans. American Society of Mechanical Engineers, **71** 357, 1949.
- 10) Nikuradse, J., VDI-Forschungsheft, 356, 1932.
- 11) Toor, H. L. and Marchello, : Journal of American Institute of Chemical Engineers, **4** 97, 1958.