Chapter 3

Mass Transfer and Diffusion

Outline

1. Mass Transfer
2. Steady-state ordinary molecular diffusion
3. Fick’s Law of Diffusion
4. Velocities in Mass Transfer
5. Equimolar Counterdiffusion
6. Unimolecular Diffusion (UMD)
7. 1-Dimension Steady-state & Unsteady state Diffusion
8. Mass Transfer Coefficient

Mass Transfer

혼합물 내에서 한 성분이 위치에 따라 서로 다른 농도를 보일 때 그 성분이 한 위치에서 다른 위치로 이동하는 순 이동(net movement)을 물질 이동이라고 한다.

Three Mass Transfer Mechanisms

(1) 열운동 (thermal motion)의 결과로 기체, 액체 또는 고체 내에서의 각각 분자들의 random & spontaneous microscopic movement 에 의한 분자확산 (*molecular diffusion*)

(2) random macroscopic fluid motion 에 의한 *eddy (turbulent) diffusion*

(3) bulk flow 또는 convection

일반적으로 molecular diffusion 은 아주 느린 반면 eddy diffusion은 약 10배 정도 더 빠르다. 그러므로 대규모의 분리공정이 적절한 크기의 장치 내에서 일어 나도록 하려면,

- 유체를 잘 교반 해야 하고
- interfacial area는 최대가 되어야 하며
- 확산방향으로의 거리는 최소화되어야 한다.

Driving force for molecular diffusion

- Difference of concentration
  → Ordinary diffusion
- Difference of pressure
  → Pressure diffusion
- Difference of temperature
  → Thermal diffusion
- Difference of external force field
  → Forced diffusion

STEADY-STATE ORDINARY MOLECULAR DIFFUSION

Cylindrical glass vessel 이 수용성 붉은 색 염료를 포함한 물로 일부 채워져 있고 그 위에 깨끗한 물이 염료 용액을 교란하지 않게 첨가되었다고 생각해 보자 (두 층 생성).

처음에는 두 층 사이에 분명한 boundary가 존재하다가 시간이 지나면 위층에는 색갈이 생기고 아래층의 색은 옅어 진다. 그리고 위층 내에서도 처음에 있던 두 layer사이의 interface 근처는 더 많이 물들어 있고 위층의 상층부 근처는 덜 물들어 있다.

이렇게 색이 변화하는 동안에 각 염료 분자의 운동은 random하여 주로 물 분자들과 충돌하고 어떤 경우에는 다른 염료 분자들과 충돌하면서 처음에는 어떤 특정 방향을 지향하지 않고 이리 저리 움직인다.

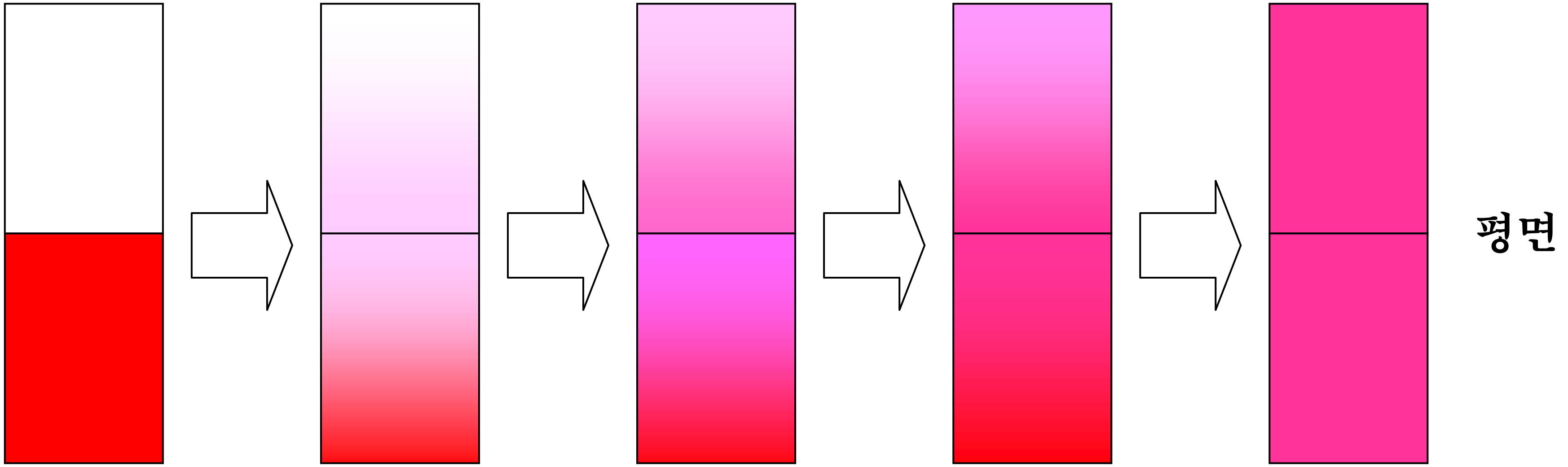
이런 운동은 random-work process 라고 칭하기도 하는데, 어떤 주어진 시간 동안의 이동의 mean-square distance는 줄 수 있어도 이동의 방향을 제공하지 못한다. 그러므로 주어진 시간 간격 내에 cylinder 내의 어떤 horizontal plane을 어떤 분자가 통과하는 지의 여부를 알아 낼 수 없다.

그렇지만 평균적으로 plane아래의 용액에서의 분자의 일부가 위의 영역으로 넘어가고 같은 양 만큼이 반대 방향으로 넘어 온다.

그러므로 아래의 영역에서의 염료 분자의 농도가 위 영역에서 보다 크다면, 염료 분자의 물질전달 순 속도 (mass transfer net rate)는 아래에서 위로 일어나게 된다.

상당히 긴 시간 후에 염료의 농도는 용기 전반에 걸쳐 균일해진다.

random-work process



이와 같은 관찰로 부터 다음을 정리할 수 있다:

1. 정 상 분 자 확 산 (ordinary molecular diffusion)에 의한 물질전달은 농도차 또는 농도구배 때문에 일어 난다. 즉 한 성분은 농도가 감소하는 방향으로 확산한다.

2. 물질전달속도는 혼합물의 부피에 비례하지 않고 물질전달 방향에 수직인 면적에 비례한다.

3. 농도가 일정할 때 물질전달은 중지한다.

Fick's Law of Diffusion

앞의 관찰은 1855에 Fick에 의해 정량화 되었으며, Fick는 Fourier의 열전도이론 (1822)를 연장하여 확산법칙을 정량화시켰다. Fourier의 열전도 제1법칙은 다음과 같다.

$$q_z = -k\frac{dT}{dz} \qquad \textbf{(3-2)}$$

Fick의 분자확산 제1법칙도 역시 flux와 gradient간의 비례 법칙이다.

Fick's Law of Diffusion

A와 B로 구성된 이성분 혼합물에 대하여

$$J_{A_z} = -D_{AB}\frac{dc_A}{dz} \qquad (3\text{-}3)$$

$$J_{B_z} = -D_{BA}\frac{dc_B}{dz} \qquad (3\text{-}4)$$

molar flux A 와 molar flux B는 반대 방향이다.

Fick's Law of Diffusion

z 방향으로의 혼합물의 분자 평균 속도에 상대적인 ordinary molecular diffusion에 의한 A의 molar flux

A의 농도구배
(분자확산과 반대 방향임)

$$\boxed{J_{A_z} = -D_{AB}\frac{dc_A}{dz}} \qquad (3\text{-}3)$$

B에서 A의 mutual diffusion coefficient

Diffusion coefficient = Diffusivity = Mass diffusivity

Fick's Law of Diffusion

$$J_{A_z} = -D_{AB} \frac{dc_A}{dz}$$

$$J_A = -cD_{AB} \frac{dx_A}{dz} \qquad \textbf{(3-5)}$$

J 에서 아래 첨자 z 는 편리를 위해 제거

c = total molar concentration

$\boldsymbol{x_i}$ = species i 의 mole fraction 이다.

Velocities in Mass Transfer

혼합물 내의 여러 화합물 성분의 속도 들은
(1) molar flux N과
(2) diffusion flux J에 기본을 두고 있다.

혼합물의 molar average velocity, v_M, 는 정지된 좌표 (stationary coordinate)를 기준으로 측정된 것이며, binary mixture에 대해서는 다음으로 주어진다:

$$v_M = \frac{N}{c} = \frac{N_A + N_B}{c} \qquad (3\text{-}6)$$

$$v_M = \frac{m}{s}; \quad N = \frac{mol}{s \cdot m^2}; \quad c = \frac{mol}{m^3}$$

비슷하게 species i 의 속도도 고정된 좌표에 대한 것이며 N_i의 항으로 다음과 같이 정의된다.

$$v_i = \frac{N_i}{c_i} \qquad (3\text{-}7)$$

Eq (3-6)과 (3-7)을 결합시키면서 $x_i = c_i/c$ 를 사용하면 다음이 된다:

$$v_M = x_A v_A + x_B v_B \qquad (3\text{-}8)$$

$$v_M = \frac{N_A + N_B}{c} = \frac{v_A c_A + v_B c_B}{c} = v_A x_A + v_B x_B$$

Species diffusion velocity v_{iD}

Species diffusion velocity v_{iD} 는 Diffusion flux J_i 의 항으로 정의되며 molar average velocity v_M 에 상대적이다.
Species velocity 와 mixture 의 molar average velocity간의 차로 정의 된다.

species diffusion velocity v_{i_D}

$$\boxed{v_{i_D} = \frac{J_i}{c_i} = v_i - v_M} \qquad (3\text{-}9)$$

species velocity

mixture 의 molar average velocity

$$v = \frac{m}{s}; \quad J = \frac{mol}{s \cdot m^2}; \quad c = \frac{mol}{m^3}$$

혼합물의 net movement가 관련된 물질전달문제를 풀 때 molar average velocity v_M을 reference로 사용하는 것 보다 stationary coordinates 가 선호된다. 그래서, Eq (3-9)로 부터 total species velocity는

$$\boxed{v_i = v_M + v_{i_D}} \qquad \textbf{(3-10)}$$

$$v_i = \frac{N_i}{c_i} \qquad N_i = c_i v_i = c_i v_M + c_i v_{iD}$$

Eq (3-7)과 (3-10)을 결합시키면 (3-11)이 된다.

$$N_i = c_i v_M + c_i v_{i_D} \qquad \textbf{(3-11)}$$

$$v_M = \frac{N}{c} \qquad v_{i_D} = \frac{J_i}{c_i} \qquad J_A = -cD_{AB}\frac{dx_A}{dz}$$

Eq (3-11)을 (3-5) (3-6) (3-7)과 결합시키면,

$$N_A = \frac{n_A}{A} = x_A N - cD_{AB}\left(\frac{dx_A}{dz}\right) \qquad \textbf{(3-12)}$$

$$N_B = \frac{n_B}{A} = x_B N - cD_{BA}\left(\frac{dx_B}{dz}\right) \qquad \textbf{(3-13)}$$

bulk flow ordinary molecular diffusion flux

Molar flux of A

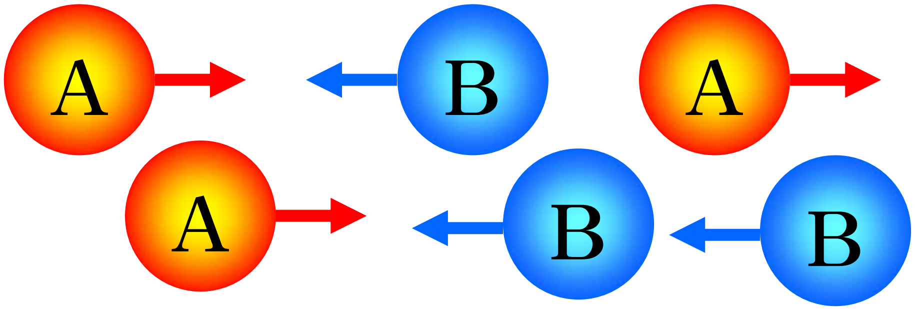
$$N_A = \frac{n_A}{A} = x_A N - cD_{AB}\left(\frac{dx_A}{dz}\right)$$

Molar flux of B

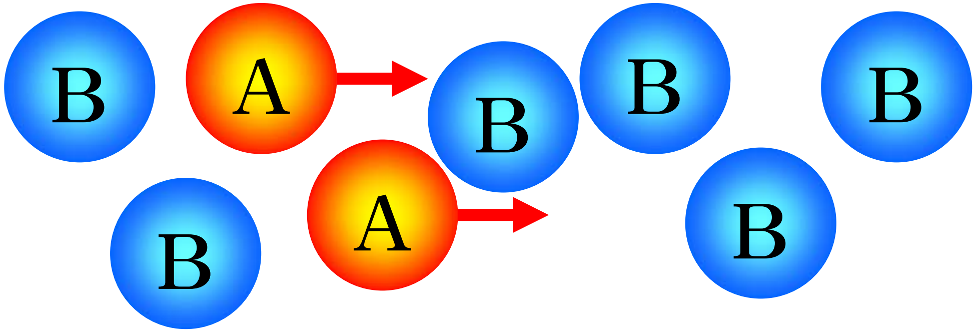
$$N_B = \frac{n_B}{A} = x_B N - cD_{BA}\left(\frac{dx_B}{dz}\right)$$

Two limiting cases (Idealization):

1. Equimolar counterdiffusion (EMD)



2. Unimolecular diffusion (UMD)



Equimolar Counterdiffusion

Equimolar counter diffusion(EMD)에서는 A와 B의 molar flux는 같고 방향만 반대이다.

$$N = N_A + N_B = 0 \qquad (3\text{-}14)$$

$$N_A = \frac{n_A}{A} = x_A N - cD_{AB}\left(\frac{dx_A}{dz}\right) \qquad N_B = \frac{n_B}{A} = x_B N - cD_{BA}\left(\frac{dx_B}{dz}\right)$$

따라서 Eq (3-12)와 (3-13)으로부터 diffusion flux도 같고 방향만 반대이다:

$$J_A = -cD_{AB}\frac{dx_A}{dz} \qquad J_A = -J_B \qquad (3\text{-}15)$$

이러한 이상적인 경우는 증류 공정에 사용될 수 있다.

Eq (3-12)와 (3-13)에서 부터 molecular diffusion 이외의 flux 가 없을 때 다음과 같다.

$$N_A = J_A = -cD_{AB}\left(\frac{dx_A}{dz}\right) \qquad \textbf{(3-16)}$$

$$N_B = J_B = -cD_{BA}\left(\frac{dx_B}{dz}\right) \qquad \textbf{(3-17)}$$

만일 총 농도, 압력과 온도가 일정하고, z_1 과 z_2 사이에 있는 stagnant film의 양 끝에서 몰분율이 일정하게 유지 된다면,

Eq (3-16) 과 (3-17)은 z_1에서 z_1 과 z_2 사이의 임의의 z 까지 적분 되어 다음과 같이 된다.

$$J_A = \frac{cD_{AB}}{z - z_1}(x_{A_1} - x_A) \qquad (3\text{-}18)$$

$$J_B = \frac{cD_{BA}}{z - z_1}(x_{B_1} - x_B) \qquad (3\text{-}19)$$

그러므로 steady state때에 mole fraction 들은 Fig 3.1a 에서 볼 수 있는 것처럼 거리에 대하여 직선관계를 같는다.

Fig 3.1

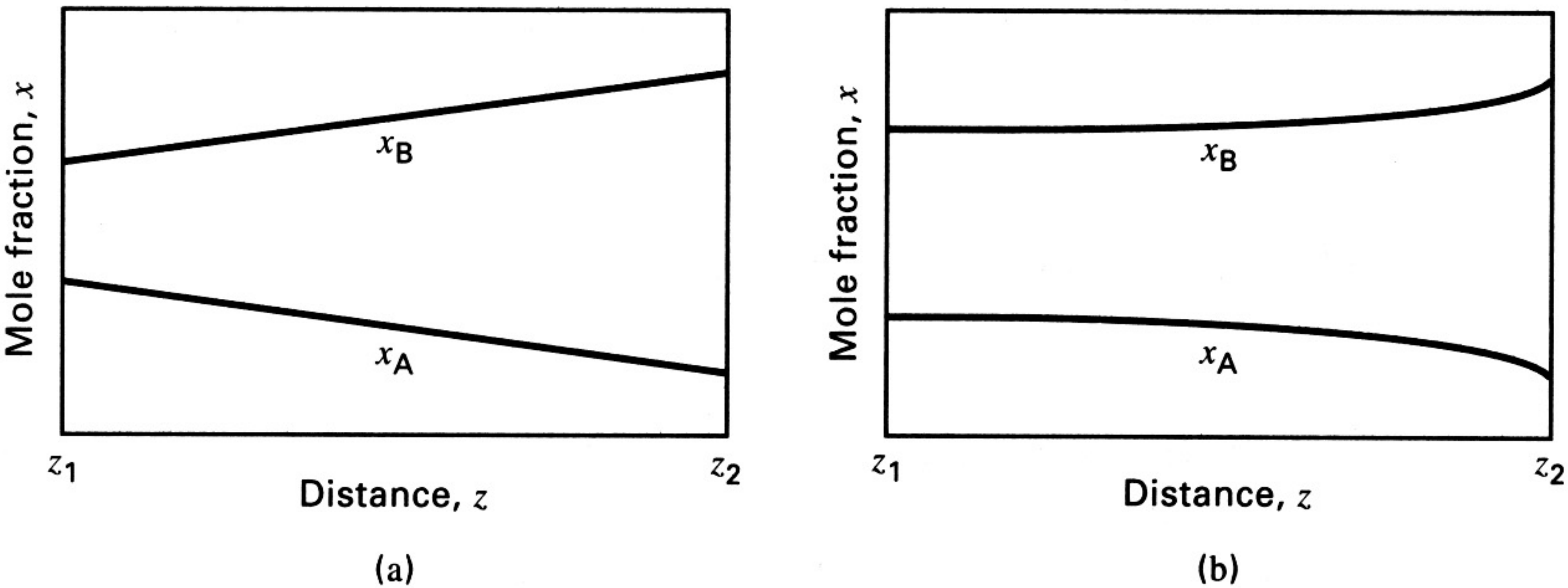


Figure 3.1 Concentration profiles for limiting cases of ordinary molecular diffusion in binary mixtures across a stagnant film: (a) equimolar counterdiffusion (EMD); (b) unimolecular diffusion (UMD).

더욱이, film전반에 걸쳐 c 가 constant이기 때문에 다음관계가 성립한다.

$$c = c_A + c_B \tag{3-20}$$

$$dc = 0 = dc_A + dc_B \tag{3-21}$$

$$dc_A = -dc_B \tag{3-22}$$

$$J_{A_z} = -D_{AB}\frac{dc_A}{dz} \quad J_{B_z} = -D_{BA}\frac{dc_B}{dz} \quad J_A = -J_B \quad dc_A = -dc_B$$

Eq (3-3), (3-4), (3-15)와 (3-22)로 부터,

$$\frac{D_{AB}}{dz} = \frac{D_{BA}}{dz} \tag{3-23}$$

이고, 그래서 $D_{AB} = D_{BA}$ 이다.

이렇게 확산계수가 같은 것은 일정 몰 밀도 (constant molar density) 일 때의 이성분계에서 항상 성립된다.

Unimolecular Diffusion (UMD)

Unimolecular diffusion (UMD)에서는 성분 A의 물질전달이 (정지된 성분 B 를 통해) 일어 난다.
그러므로

$$N_B = 0 \qquad \textbf{(3-24)}$$

$$N = N_A \qquad \textbf{(3-25)}$$

$$N = N_A$$

$$N_A = \frac{n_A}{A} = x_A N - cD_{AB}\left(\frac{dx_A}{dz}\right)$$

Eq (3-12)는

$$N_A = x_A N_A - cD_{AB}\frac{dx_A}{dz} \qquad (3\text{-}26)$$

가 되고, 이 식의 Fick's law form은 다음과 같다.

$$\boxed{N_A = -\frac{cD_{AB}}{(1 - x_A)}\frac{dx_A}{dz}} \qquad (3\text{-}27)$$

$(1-x_A)$ 는 bulk flow 효과를 감안하고 있다.

A가 희석된 혼합물에서 bulk flow effect 는 무시할 만 하거나 작다. 그러나 A가 좀 더 농축된 경우에는 bulk flow effect가 제법 클 수 있다.

예를 들면 A 와 B의 equimolar mixture에서는 $(1-x_A) = 0.5$ 가 되므로, A의 molar mass transfer flux는 ordinary molecular diffusion flux의 두 배이다.

$$N = N_A$$

$$N_B = \frac{n_B}{A} = x_B N - cD_{BA}\left(\frac{dx_B}{dz}\right)$$

stagnant component B에 대해 Eq (3-13)은

$$0 = x_B N_A - cD_{BA}\frac{dx_B}{dz} \qquad \textbf{(3-28)}$$

$$x_B N_A = cD_{BA}\frac{dx_B}{dz} \qquad \textbf{(3-29)}$$

가 되어, B의 bulk flow flux는 diffusion flux와 같지만 방향이 반대이다 (움직이지 않는 정지된 B).

quasi-steady-state 조건 때에, 즉 축적이 없을 때, 그리고 constant molar density이면 Eq (3-27)은 적분식으로

$$N_A = -\frac{cD_{AB}}{(1-x_A)}\frac{dx_A}{dz}$$

$$\int_{z_1}^{z} dz = -\frac{cD_{AB}}{N_A}\int_{x_{A_1}}^{x_A}\frac{dx_A}{1-x_A} \qquad \textbf{(3-30)}$$

이 되고, 적분 후에

$$N_A = \frac{cD_{AB}}{z-z_1}\ln\left(\frac{1-x_A}{1-x_{A_1}}\right) \qquad \textbf{(3-31)}$$

이 된다.

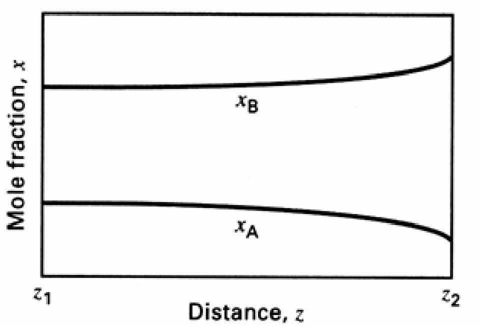
이 식을 정리하여 z 의 함수로써의 몰 분율의 변화는 다음과 같다.

$$x_A = 1 - (1 - x_{A_1}) \exp\left[\frac{N_A(z - z_1)}{cD_{AB}}\right] \qquad \textbf{(3-32)}$$

Fig 3.1b 에서 볼 수 있는 것처럼, 몰 분율이 거리에 따라서 비선형적 (nonlinear)이다.

$$N_A = -\frac{cD_{AB}}{(1 - x_A)}\frac{dx_A}{dz}$$

Fig 3.1b



Eq (3-31) 보다 쓰기 편리한 alternative form 은 log mean의 정의식으로부터 구할 수 있다. $z=z_2$ 에서 Eq (3-31)은 다음이 된다:

$$N_A = -\frac{cD_{AB}}{(1-x_A)}\frac{dx_A}{dz}$$

$$N_A = \frac{cD_{AB}}{z_2 - z_1}\ln\left(\frac{1-x_{A_2}}{1-x_{A_1}}\right) \qquad \textbf{(3-33)}$$

이제 stagnant layer의 양 쪽 끝에서의 $(1-x_A)$ 의 log mean (LM)은 아래 식 (3-34)처럼 된다.

$$(1-x_A)_{LM} = \frac{(1-x_{A_2})-(1-x_{A_1})}{\ln[(1-x_{A_2})/(1-x_{A_1})]} = \frac{x_{A_1}-x_{A_2}}{\ln[(1-x_{A_2})/(1-x_{A_1})]}$$

(3-34)

Eq (3-33) 과 (3-34)를 결합하면 다음이 된다:

$$N_A = \frac{cD_{AB}}{z_2 - z_1} \frac{(x_{A_1} - x_{A_2})}{(1 - x_A)_{LM}} = \frac{cD_{AB}}{(1 - x_A)_{LM}} \frac{(-\Delta x_A)}{\Delta z}$$

(3-35)

Diffusion Coefficient in Gas Mixture

$$D_{AB} = D_{BA} = \frac{0.00143T^{1.75}}{PM_{AB}^{1/2}\left[\left(\Sigma_V\right)_A^{1/3} + \left(\Sigma_V\right)_B^{1/3}\right]^2} \quad [cm^2/s] \qquad \textbf{(3-36)}$$

$$M_{AB} = \frac{2}{(1/M_A) + (1/M_B)}$$

$\Sigma_V =$ 원자 그리고 구조 확산부피들의 합 (Table 3.1)

- D_{AB} [cm²/s], P [atm], T[K]

Diffusion Coefficient in Liquid Mixture

Stokes-Einstein Equation

$$(D_{AB})_{\infty} = \frac{RT}{6\pi\mu_B R_A} \qquad \textbf{(3-38)}$$

용질분자의 반지름

- 아주 크고 단단한 구형분자 A(용질)가 정지된 분자B(용매)를 통해 A분자의 표면에서 B의 미끄러움이 없는 상태로 확산될 경우 적용됨.
- A의 농도가 10mole%까지 제한됨.

Diffusion Coefficient in Liquid Mixture

Diffusion Coefficient in Water

$$D_{AB} = \frac{7.4\times10^{-8}\left(\phi_B M_B\right)^{1/2} T}{\mu_B v_A^{0.6}} \qquad \textbf{(3-39)}$$

Table 3.2

- 물이 용매일때의 작은 용질분자에 대한 실험식
- D_{AB} [cm²/s], μ_B [cP], T[K], v_A [cm³/mol], ϕ_B=2.6 for water (association factor)
- A의 농도가 10mole%까지 제한됨.

Diffusion Coefficient in Liquid Mixture

Diffusion Coefficient in non-aqueous mixture

$$(D_{AB})_\infty = 1.55\times10^{-8}\,\frac{T^{1.29}\left(\mathrm{P}_B^{0.5}/\mathrm{P}_A^{0.5}\right)^{1/2}}{\mu_B^{0.92}\nu_B^{0.23}} \qquad \textbf{(3-42)}$$

- 비수용성 혼합물에 대한 실험식
- $\mathrm{P}=\nu\sigma^{1/4}$=parachor [$\mathrm{cm^3g^{1/4}/s^{1/2}mol}$]
- σ [$\mathrm{g/s^2}$][dyne/cm], T[K], ν [$\mathrm{cm^3/mol}$]
- 용매의 점도는 30cP 이하
- 유기산 용질들과 물,메탄올, 부탄올이 아닌 용매에 대해서는 산이 이량체로 P_A의 ν_A 값이 두 배로 다루어져야 한다.
- 단수산기 알코올 (monohydroxy alcohol)내에서의 비극성 용질에 대해서 P_A의 ν_A값은 $8\mu_B$가 곱해져야 하고 이 때 점도의 단위는 cP.

Diffusion Coefficient in Solid

Diffusion Coefficient in Porous Solid

$$D_{eff} = \frac{D\varepsilon}{\tau} \qquad \textbf{(3-55)}$$

- D = 정상확산계수
- ε = 고체의 부분 기공률 (fractional porosity)~0.5
- τ = 기공 경로 굴곡도 2~3

  = 기공 길이와 기공이 확산방향으로 곧을 때의 기공의 길이와의 비

ONE-DIMENSIONAL STEADY-STATE AND UNSTEADY-STATE MOLECULAR DIFFUSION

정상 분자 확산의 Fick의 제1법칙은 면적 A를 갖는 주어진 평면을 지나 화합물 B를 통과하는 화합물 A의 몰유속을 확산도와 그 평면에서의 농도기울기와 연관시킨다.

평면을 지나는 확산에 의한 물질 전달 속도의 항으로 식(3-3)은 다음과 같다.

$$n_A = -D_{AB} A \left(\frac{dc_A}{dz} \right) \qquad (3\text{-}60)$$

정상상태 (Steady State)

일정한 D_{AB}를 갖는 정상상태, 1차원 확산에서 식 (3-60)을 여러 형태(geometry)에 대해 적분 되고 대부분의 결과는 열전도와 유사하다:

(1) $z_2 - z_1$의 두께를 갖는 평평한 벽에 대해

$$n_A = D_{AB} A \left(\frac{c_{A_1} - c_{A_2}}{z_2 - z_1} \right) \qquad \textbf{(3-61)}$$

$$n_A = -D_{AB} A \left(\frac{dc_A}{dz} \right) \qquad (3\text{-}60)$$

(2) 내부 직경 r_1과 외부 직경 r_2를 갖는 속빈 원기둥에서 반지름 방향으로 나가는 확산에 대하여

$$n_A = 2\pi L \frac{D_{AB}(c_{A_1} - c_{A_2})}{\ln(r_2/r_1)} \qquad \textbf{(3-62)}$$

$$n_A = D_{AB} A_{LM} \left(\frac{c_{A_1} - c_{A_2}}{r_2 - r_1} \right) \qquad \textbf{(3-63)}$$

여기서, L=중공사의 길이

A_{LM}=r_1과 r_2에서 면적 $2\pi rL$의 대수 평균

(3) 내부 직경 r_1과 외부 직경 r_2의 구형 껍 질에서 반지름 방향으로 나가는 확산에 대하여

$$n_A = \frac{4\pi r_1 r_2 D_{AB}(c_{A_1} - c_{A_2})}{r_2 - r_1} \tag{3-64}$$

$$n_A = D_{AB} A_{GM} \left(\frac{c_{A_1} - c_{A_2}}{r_2 - r_1} \right) \tag{3-65}$$

A_{GM} =r_1과 r_2에서의 면적 $4\pi r^2$의 기하평균

비정상상태 (Unsteady state)

$$n_A = -D_{AB}A\left(\frac{dc_A}{dz}\right) \qquad \textbf{(3-60)}$$

식 (3-60)은 화합물이 확산하여 통과하는 단위 부피에서 한 화합물의 시간에 따른 축적이나 감소를 고려함으로써 비정상상태 분자 확산에 응용될 수 있다.

그림 3.5에 있는 것처럼 확산이 z 방향으로만 있는 미소 대상부피를 통해 종 A가 종 B를 지나는 1차원 확산을 생각해 보자.

Fig. 3.5

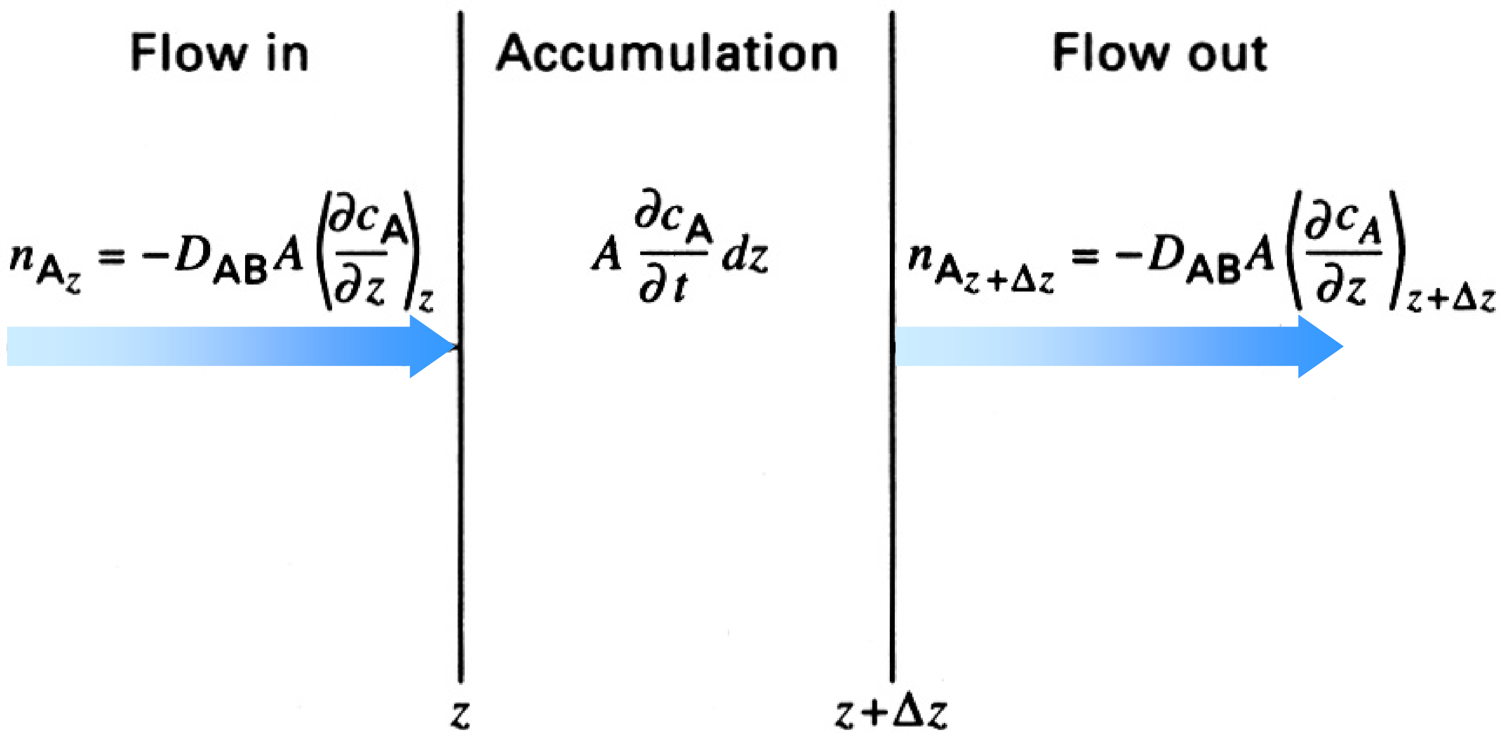


Figure 3.5 Unsteady-state diffusion through a differential volume $A\ dz$.

유입속도 − 유출속도 = 축적 이므로

$$-D_{AB}A\left(\frac{\partial c_A}{\partial z}\right)_z + D_{AB}A\left(\frac{\partial c_A}{\partial z}\right)_{z+\Delta z} = A\left(\frac{\partial c_A}{\partial t}\right)\Delta z \qquad \textbf{(3-69)}$$

이고, 정리하고 단순화시키면

$$D_{AB}\left[\frac{(\partial c_A/\partial z)_{z+\Delta z} - (\partial c_A/\partial z)_z}{\Delta z}\right] = \frac{\partial c_A}{\partial t} \qquad \textbf{(3-70)}$$

이 되고, $\Delta z \to 0$ 이면 다음과 같이 된다.

1차원 확산에 대한 Fick의 제 2 법칙

$$\boxed{\frac{\partial c_A}{\partial t} = D_{AB}\frac{\partial^2 c_A}{\partial z^2}} \tag{3-71}$$

3차원

$$\frac{\partial c_A}{\partial t} = D_{AB}\left(\frac{\partial^2 c_A}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 c_A}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 c_A}{\partial z^2}\right) \tag{3-72}$$

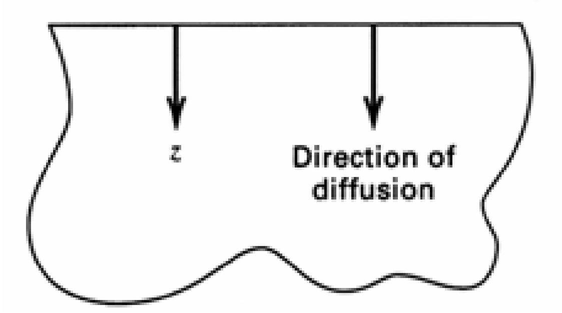
반지름 방향으로의 1 차원 확산에 대해 Fick의 제 2 법칙이 원주 좌표계와 구형 좌표계에서는 각각 다음과 같다:

$$\frac{\partial c_{\mathrm{A}}}{\partial t} = \frac{D_{\mathrm{AB}}}{r}\frac{\partial}{\partial r}\left(r\frac{\partial c_{\mathrm{A}}}{\partial r}\right) \qquad \textbf{(3-73)}$$

$$\frac{\partial c_{\mathrm{A}}}{\partial t} = \frac{D_{\mathrm{AB}}}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial c_{\mathrm{A}}}{\partial r}\right) \qquad \textbf{(3-74)}$$

Semi-infinite Medium

One-dimensional diffusion
into a semi-infinite medium



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

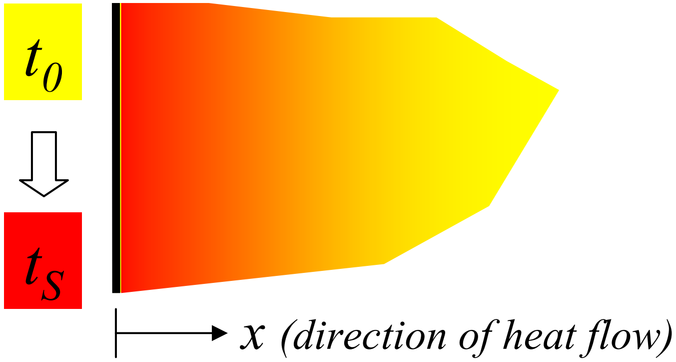
I.C. : at t = 0, $C_A = C_{A_0}$

B.C. 1 : at x = 0, $C_A = C_{As}$

B.C. 2 : at x = ∞, $C_A = C_{A_0}$

$$\frac{c_A - c_{A_o}}{c_{A_s} - c_{A_o}} = \operatorname{erfc}\left(\frac{z}{2\sqrt{D_{AB}t}}\right)$$

Conduction into a plate
of infinite thickness



$$\frac{\partial t}{\partial \theta} = \alpha\frac{\partial^2 t}{\partial x^2}$$

I.C. : at θ = 0, t = t_0

B.C. 1 : at x = 0, t = t_s

B.C. 2 : at x = ∞, t = t_0

$$\frac{t_s - t}{t_s - t_0} = erf\ \frac{x}{\sqrt{4\alpha\theta}}$$

$$x = z / 2\sqrt{D_{AB}t}$$

$$n_{\mathrm{A}} = -D_{\mathrm{AB}} A \left(\frac{\partial c_{\mathrm{A}}}{\partial z}\right)_{z=0} = D_{\mathrm{AB}} A \left(\frac{c_{\mathrm{A}_s} - c_{\mathrm{A}_o}}{\sqrt{\pi D_{\mathrm{AB}} t}}\right) \exp\left(-\frac{z^2}{4D_{\mathrm{AB}}t}\right)\Bigg|_{z=0} \qquad \textbf{(3-77)}$$

$$n_{\mathrm{A}}|_{z=0} = \sqrt{\frac{D_{\mathrm{AB}}}{\pi t}} A(c_{\mathrm{A}_s} - c_{\mathrm{A}_o}) \qquad \textbf{(3-78)}$$

$$q_s\Big|_{x=0} = -kA\frac{\partial t}{\partial x}\Bigg|_{x=0} = -kA\left(\frac{-1}{\sqrt{\pi\alpha\theta}}\right)(t_s - t_0) = \sqrt{\frac{\alpha}{\pi\theta}} A(t_s - t_0)\rho C_p$$

$$\mathcal{N}_{\mathrm{A}} = \int_o^t n_{\mathrm{A}}|_{z=0}\, dt = \sqrt{\frac{D_{\mathrm{AB}}}{\pi}} A(c_{\mathrm{A}_s} - c_{\mathrm{A}_o}) \int_o^t \frac{dt}{\sqrt{t}} = 2A(c_{\mathrm{A}_s} - c_{\mathrm{A}_o})\sqrt{\frac{D_{\mathrm{AB}}t}{\pi}} \qquad \textbf{(3-79)}$$

우리는 또한 식(3-78)을 시간에 대해 적분함으로써 반무한 매체로 전달된 용질의 전체 몰수 N_A를 역시 알 수 있다:

$$\mathcal{N}_A = \int_o^t n_A\big|_{z=0}\, dt$$

$$= \sqrt{\frac{D_{AB}}{\pi}}\, A(c_{A_s} - c_{A_o}) \int_o^t \frac{dt}{\sqrt{t}} \qquad \textbf{(3-79)}$$

$$= 2A(c_{A_s} - c_{A_o}) \sqrt{\frac{D_{AB}t}{\pi}}$$

$$\frac{q_s}{A} = -k\frac{\partial t}{\partial x}\bigg|_{x=0} = -k\left(\frac{-1}{\sqrt{\pi\alpha\theta}}\right)(t_s - t_0) = \left(\frac{\sqrt{k\rho C_p}}{\sqrt{\pi\theta}}\right)(t_s - t_0)$$

Fig. 3.9

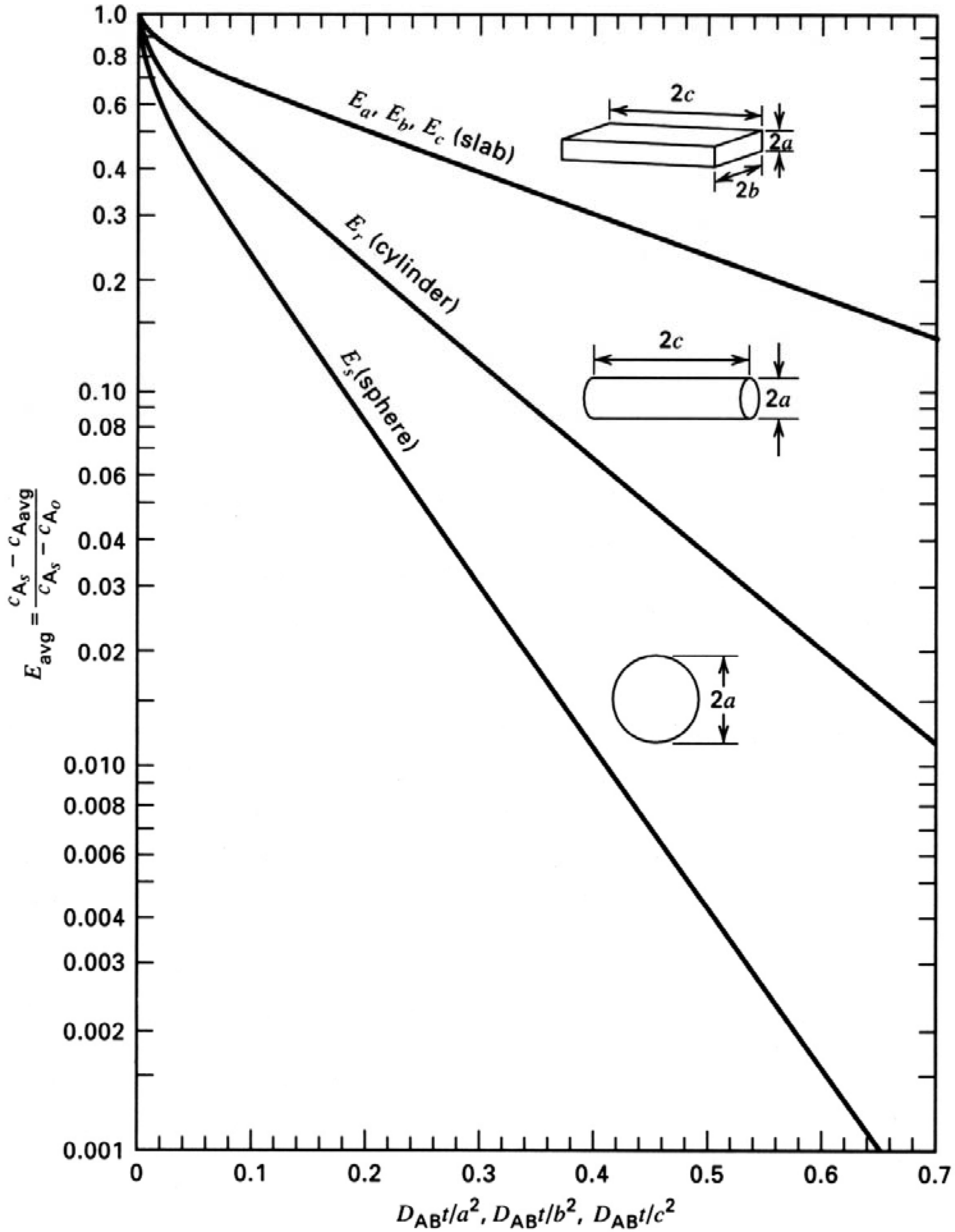


Figure 3.9 Average concentrations for unsteady-state diffusion. [Adapted from R.E. Treybal, *Mass-Transfer Operations,* 3rd ed., McGraw-Hill, New York (1980).]

Mass Transfer Coefficient

유체가 포함된 물질전달 문제들은, 열전달계수와 비슷한 물질전달계수을 사용하여 풀리게 된다. Newton의 cooling법칙은 열전달 계수 h를 다음과 같이 정의한다:

$$Q = hA\,\Delta T \qquad (3\text{-}104)$$

$\triangle c_A$를 물질전달에 대한 추진력으로 선정하면,

$$n_A = k_c A\,\Delta c_A \qquad (3\text{-}105)$$

로 쓸 수 있으며, 이는 농도 추진력에 대해 몰/시간-면적-추진력의 단위를 갖는 물질전달 계수 k_c를 정의하고 있다.

Fig. 3.14

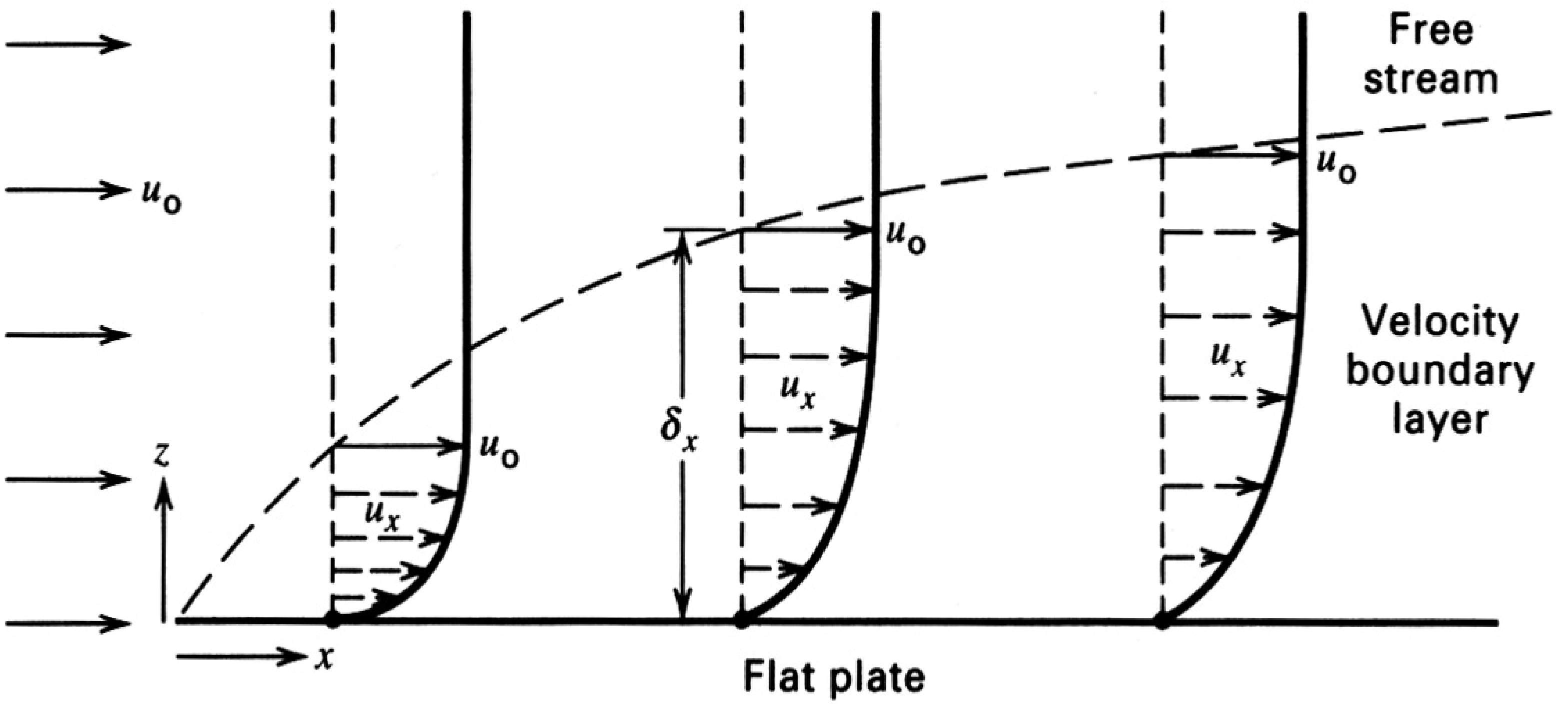


Fig 3.14 Laminar boundary layer development across a flat plate

Boundary-Layer Flow on a Flat Plate

$$\boxed{N_{\mathrm{Sh}_{\mathrm{avg}}} = 0.664\, N_{\mathrm{Re}_L}^{1/2}\, N_{\mathrm{Sc}}^{1/3}}$$

$$N_{\mathrm{Sh}_{\mathrm{avg}}} = \frac{L k_{c_{\mathrm{avg}}}}{D_{\mathrm{AB}}} \qquad N_{Sc} = \frac{\mu}{\rho D_{AB}}$$

$$\delta_c/\delta = 1/N_{\mathrm{Sc}}^{1/3}$$

$$Nu_m = 0.664\ (\mathrm{Re}_L)^{1/2}\ \mathrm{Pr}^{1/3}$$

Fig. 3.15

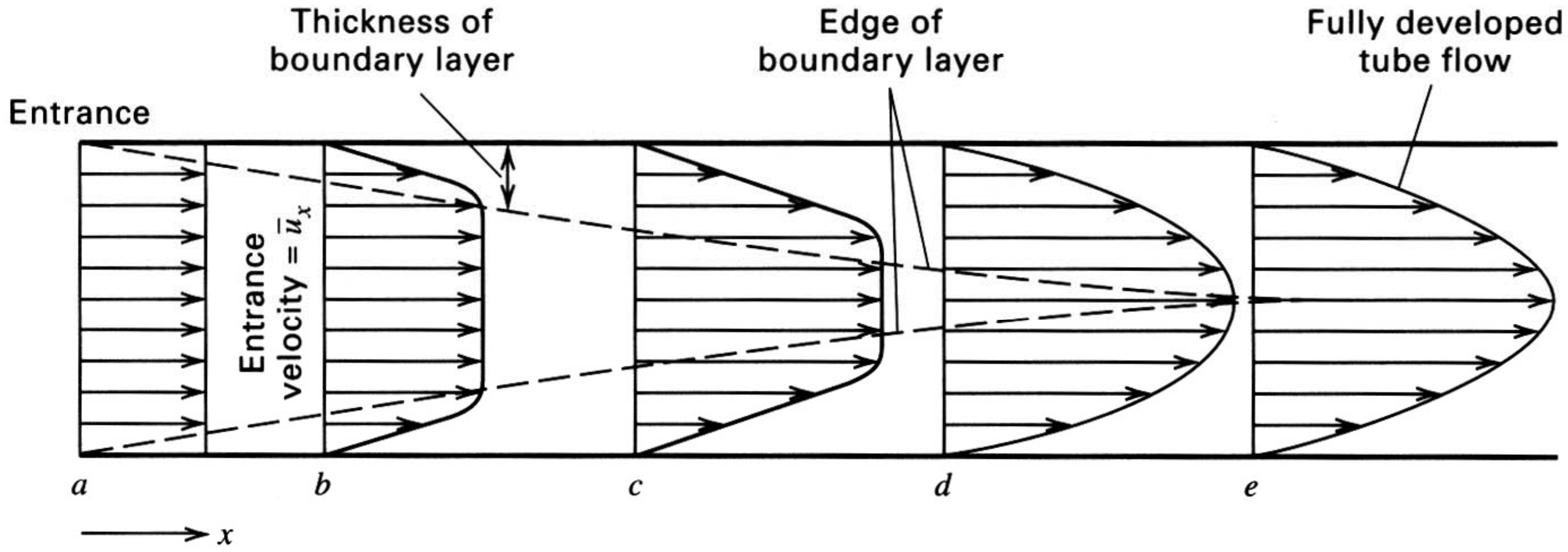


Figure 3.15 Buildup of a laminar-velocity boundary layer for flow in a straight, circular tube.

Fully Developed Flow in a Straight, Circular Tube

$$N_{\mathrm{Sh}_x} = \frac{k_{c_x} D}{D_{\mathrm{AB}}} = 1.077 \left[\frac{N_{\mathrm{Pe}_M}}{(x/D)} \right]^{1/3} \qquad \textit{for } N_{Pe_M}/(x/D) > 100$$

$$N_{sh_x} = 3.66 \qquad \textit{for } N_{Pe_M}/(x/D) < 4$$

$$Nu = 1.62\,\mathrm{Re}^{1/3}\,\mathrm{Pr}^{1/3} \cdot \left(\frac{D}{L} \right)^{1/3} \qquad \textit{for } L/L_e \; (Gz \geq 20)$$

$$Nu_\infty = 3.66 \qquad \textit{for } x \to \infty \; (Gz < 20)$$

$$N_{\mathrm{Pe}_M} = \frac{D\bar{u}_x}{D_{\mathrm{AB}}}$$

$$N_{\mathrm{Sh}_{\mathrm{avg}}} = 3.66 + \frac{0.0668[N_{\mathrm{Pe}_M}/(x/D)]}{1 + 0.04[N_{\mathrm{Pe}_M}/(x/D)]^{2/3}}$$

$$Nu = 3.66 + \frac{0.065\,Gz}{1 + 0.04\,Gz^{2/3}}$$

$$Gz_x = \frac{wC_p}{kx} = \frac{\textbf{heat transfer by conduction}}{\textbf{heat transfer by convection}}$$

$$Gz = \mathrm{Re} \cdot \mathrm{Pr} \cdot \frac{D}{L} = Pe \cdot \frac{D}{L}$$

Fig. 3.16

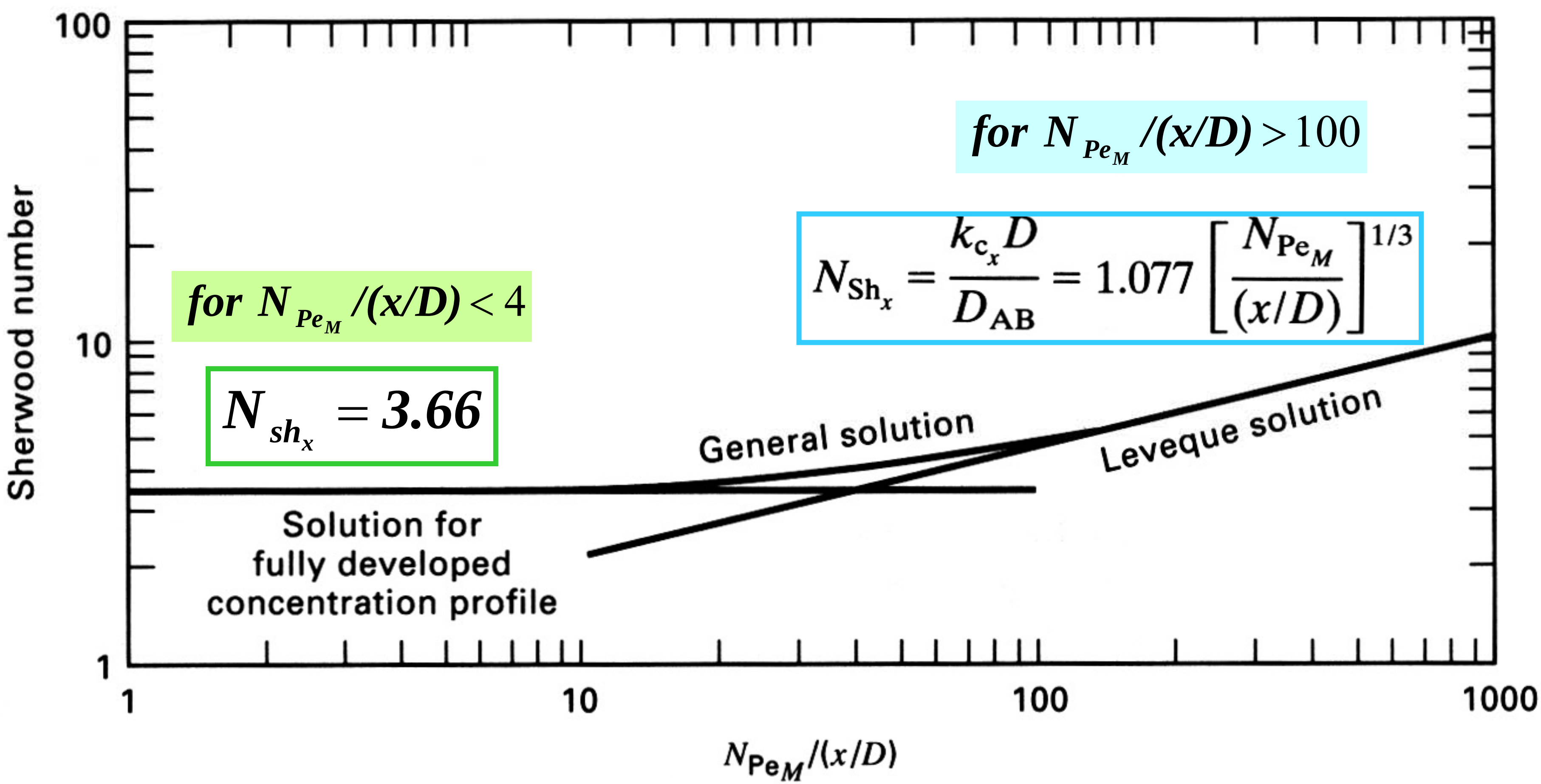


Figure 3.16 Limiting and general solutions for mass transfer to a fluid in laminar flow in a straight, circular tube.

Analogy between Momentum Transfer and Heat Transfer

$$St = \frac{h}{u_b \rho C_p} = \frac{\dfrac{hx}{k}}{\dfrac{\rho u_b x}{\mu} \cdot \dfrac{C_p \mu}{k}} = \frac{Nu}{\mathrm{Re} \cdot \mathrm{Pr}}$$

Stanton number

Reynolds : $$\mathbf{St} = \frac{f}{2} \quad \text{(23-4)}$$

Prandtl-Taylor : $$\mathbf{St} = \frac{f/2}{1 + 5\sqrt{f/2} \cdot (\mathbf{Pr} - 1)} \quad \text{(23-25)}$$

von Kármán : $$\mathbf{St} = \frac{f/2}{1 + 5\sqrt{f/2} \cdot \{\mathbf{Pr} - 1 + \ln[(1 + 5\mathbf{Pr})/6]\}} \quad \text{(23-26)}$$

Colburn : $$\mathbf{St} = \frac{f}{2} \mathbf{Pr}^{-2/3} \quad \text{(23-27)}$$

Analogy between Momentum Transfer and Mass Transfer

$$\mathbf{St} = \frac{k_c}{u_b \rho} = \frac{\dfrac{k_c x}{D_{AB}}}{\dfrac{\rho u_b x}{\mu} \cdot \dfrac{\mu}{D_{AB}\rho}} = \frac{\mathbf{Sh}}{\mathbf{Re} \cdot \mathbf{Sc}}$$

Stanton number

Reynolds : $$\boldsymbol{St} = \frac{f}{2}$$

Prandtl-Taylor : $$\boldsymbol{St} = \frac{(f/2)}{1 + 5\sqrt{f/2} \cdot (\boldsymbol{Sc} - 1)}$$ **(33-25)**

von Kármán : $$\boldsymbol{St} = \frac{(f/2)}{1 + 5\sqrt{f/2} \cdot \{\boldsymbol{Sc} - 1 + \ln[(1 + 5\boldsymbol{Sc})/6]\}}$$ **(33-26)**

Colburn : $$\boldsymbol{St} = \frac{f}{2} \boldsymbol{Sc}^{-2/3}$$ **(33-28)**

MASS TRANSFER IN TURBULENT FLOW

Reynolds Analogy

$$\frac{f}{2} = \frac{h}{\rho C_P \bar{u}_x} = \frac{k_c}{\bar{u}_x} \qquad N_{St_M} = \frac{k_c}{\bar{u}_x} = \frac{k_c \rho}{G}$$

Chilton-Colburn analogy

$$j_M \equiv \frac{f}{2} = j_H \equiv \frac{h}{G C_P} (N_{\mathrm{Pr}})^{2/3} = j_D \equiv \frac{k_c \rho}{G} (N_{\mathrm{Sc}})^{2/3}$$

Prandtl analogy

$$N_{St_M} = \frac{f/2}{1 + 5\sqrt{f/2}(N_{\mathrm{Sc}} - 1)}$$

1. 내경 D를 갖는 곧은 원형관을 통한 흐름:

$$f/2 = j_M = j_H = j_D = 0.023(N_{\text{Re}})^{-0.2} \tag{3-166}$$

for $10{,}000 < N_{\text{Re}} = DG/\mu < 1{,}000{,}000$

$$\mathbf{St} = \frac{f}{2}\mathbf{Sc}^{-2/3} \longrightarrow Sh = \frac{k_c x}{D_{AB}} = 0.023\left(\frac{Du_b\rho}{\mu}\right)^{0.8}\left(\frac{\mu}{D_{AB}\rho}\right)^{0.33} = 0.023\,\text{Re}^{0.8}\,\boldsymbol{Sc}^{0.33}$$

$$Nu = \frac{hD}{k} = 0.023\left(\frac{Du_b\rho}{\mu}\right)^{0.8}\left(\frac{C_p\mu}{k}\right)^{0.33} = 0.023\,\text{Re}^{0.8}\,\text{Pr}^{0.33}$$

2. 길이 L을 갖는 평판을 지나는 흐름에 대한 평균 이동계수:

$$j_M = j_H = j_D = 0.037(N_{\text{Re}})^{-0.2} \tag{3-167}$$

for $5 \times 10^5 < N_{\text{Re}} = Lu_o\rho/\mu < 5 \times 10^8$

3. 직경D의 긴 원기둥에 수직인 흐름에 대한 평균이동계수,

$$(j_M)_{\text{skin friction}} = j_H = j_D = 0.193(N_{\text{Re}})^{-0.382} \tag{3-168}$$

for $4{,}000 < N_{\text{Re}} < 40{,}000$

$$(j_M)_{\text{skin friction}} = j_H = j_D = 0.0266(N_{\text{Re}})^{-0.195}$$
$$\text{for } 40{,}000 < N_{\text{Re}} < 250{,}000 \qquad \textbf{(3-169)}$$
$$\text{with } N_{\text{Re}} = \frac{DG}{\mu}$$

4. 직경 D 의 단일한 구를 지나는 흐름에 대한 평균이동계수:

$$(j_M)_{\text{skin friction}} = j_H = j_D = 0.37(N_{\text{Re}})^{-0.4}$$
$$\text{for } 20 < N_{\text{Re}} = \frac{DG}{\mu} < 100{,}000 \qquad \textbf{(3-170)}$$

5. 동일한 크기 D_p를 갖는 구형입자로 충진층을 지나는 흐름에 대한 평균이동계수:

$$j_H = j_D = 1.17(N_{\text{Re}})^{-0.415}$$
$$\text{for } 10 < N_{\text{Re}} = \frac{D_P G}{\mu} < 2{,}500 \qquad \textbf{(3-171)}$$

Fig. 3.17

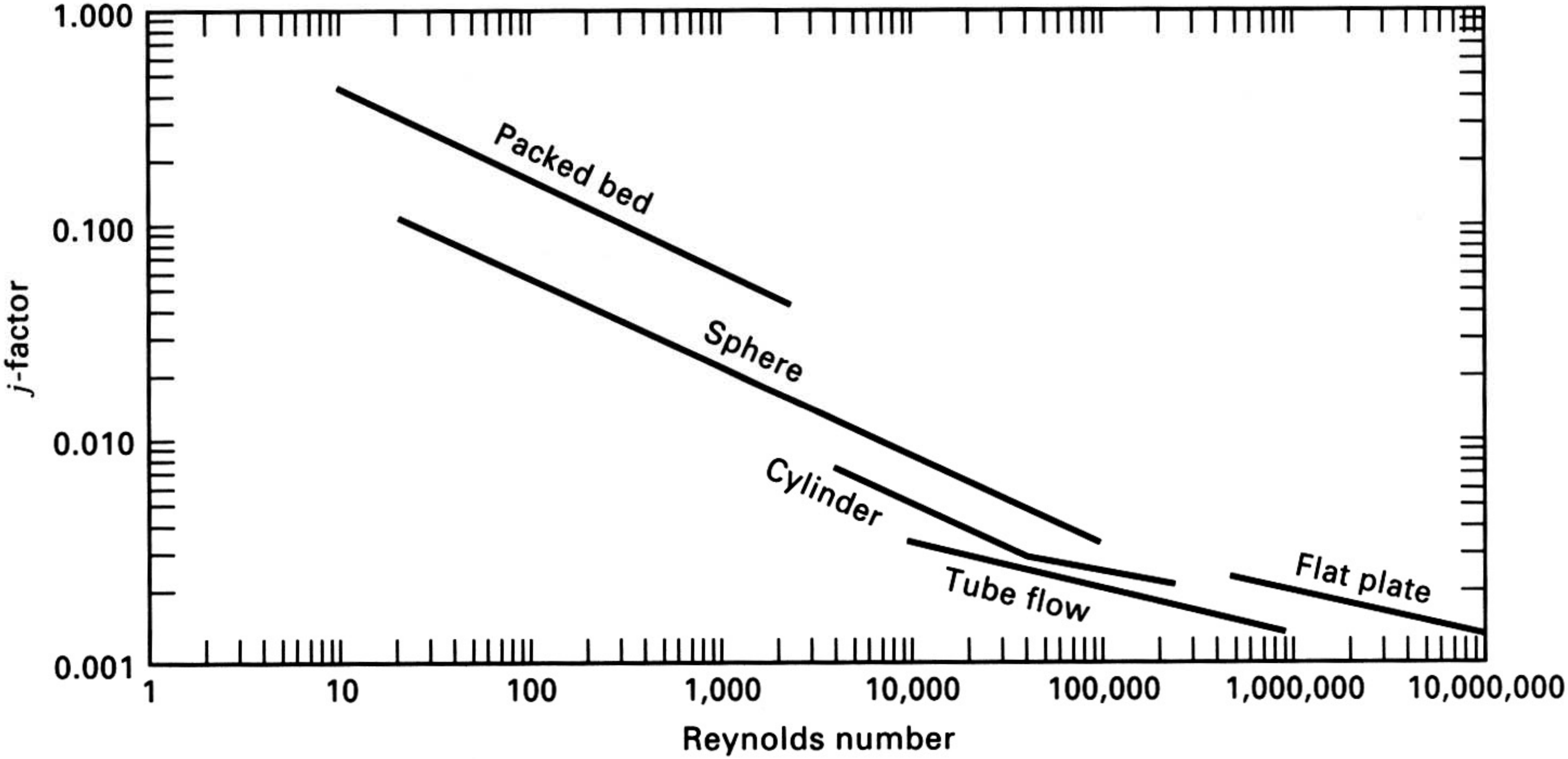


Figure 3.17 Chilton–Colburn *j*-factor correlations.

Convection/Mass transfer from Spheres

Froessling Equation

$$Nu = \frac{hD}{k} = 2.0 + 0.6\left(\frac{C_p\mu}{k}\right)^{1/3}\left(\frac{Du_0\rho}{\mu}\right)^{1/2} \qquad \textbf{(24-12)}$$

Heat transfer by conduction in an infinite stagnant medium

Mass transfer from Spheres

$$Sh = \frac{k_c D}{D_{AB}} = 2.0 + 0.6\left(\frac{\mu}{\rho D_{AB}}\right)^{1/3}\left(\frac{Du_0\rho}{\mu}\right)^{1/2} \qquad \textbf{(34-13)}$$

MODELS FOR MASS TRANSFER AT A FLUID-FLUID INTERFACE

경막이론(Film Theory)

침투이론(Penetration Theory)

표면경신이론(Surface Renewal Theory)

경막-침투이론(Film-Penetration Theory)

TWO-FILM THEORY AND OVERALL MASS TRANSFER COEFFICIENTS

2개의 유체상이 접촉하는 것이 관련된 분리공정에서는 일반 것으로 양쪽 상에서의 물질 전달 저항의 고려가 요구 된다. 1923년에 Whitman[63]은 경막이론을 직렬로 연결된 두 개의 유체 필름으로 확장하는 것은 제안하였다.

각 필름은 물질전달에 대한 저항을 보이는데 계면에서의 두 유체의 농도는 평형을 이루고 있다. 즉 물질전달에 대한 부가적인 계면저항이 없다는 것이다.

Gas-Liquid Case

A가 기상에서 계면을 지나 액상으로 가는 정상상태 물질전달을 생각해 보자.
그림 3.21(a)에 있는 것과 같이 얇은 기체 격막이 계면의 한쪽에 있고 얇은 액체 격막이 다른 쪽에 있으며 각 격막을 통한 분자 확산이 지배하는 인자라고 가설해 볼 수 있다.

$$N_A = \frac{(D_{AB})_G}{\delta_G}(c_{A_b} - c_{A_i})_G = \frac{(D_{AB})_L}{\delta_L}(c_{A_i} - c_{A_b})_L$$

TWO-FILM THEORY

$$N_A = K_L(c_A^* - c_{A_b}) = \frac{(c_A^* - c_{A_b})}{(H_A/k_g) + (1/k_c)}$$

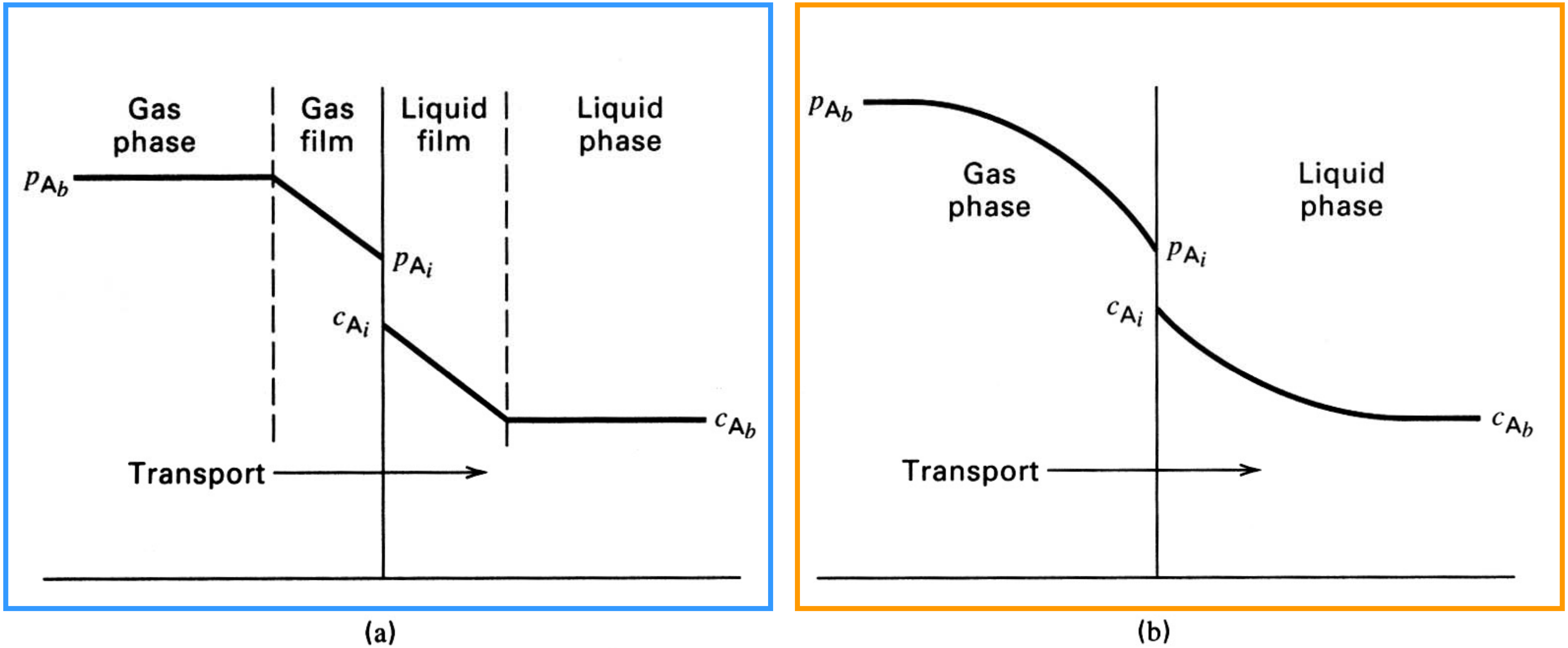


Figure 3.21 Concentration gradients for two-resistance theory: (a) film theory; (b) more realistic gradients.

SUMMARY

1. 물질전달은 혼합물 내에서 한 성분이 한쪽 영역에서 농도가 다른 영역으로 자주 계면을 지나는 두 상간에서 실질적으로 이동하는 것을 말한다.
물질전달은 분자확산, eddy(난류)확산 그리고 총괄흐름에 의해 일어난다. 분자 확산은 몇개의 구동력에 의해 일어나는데, 이들에는 농도장(가장 중요함), 압력장, 온도장, 그리고 외부힘의 장이 포함된다.

2. 정상상태 조건에 대한 Fick의 제 1 법칙은 정상적인 분자 확산에 의한 물질전달 flux가 확산계수(확산도)와 농도 기울기의 마이너스의 곱이라고 말하고 있다.

3. 물질전달의 두 극한은 등몰상대확산(equimolar counter diffusion, EMD)과 단일방향분자확산(unimolecular diffusion, UMD)이다. 전자는 묽은 조건에서 잘 맞는 근사이고, 후자에는 총괄흐름 효과가 포함되어야 한다.

4. 실험 자료가 없을 때에 기체 혼합물과 액체 혼합물에서의 확산계수는 추정될 수 있다. 다공성 고체, 결정체, 금속, 유리, 세라믹, 고분자, 그리고 세포질 고체 같은 고체에서의 확산도는 비등방성을 나타낸다.

5. 확산도 값은 크기 자리수로 변한다. 한 용질이 기체와 액체 그리고 고체 안에서 정상 분자 확산할 때의 전형적인 값들은 각각 0.10과 1×10^{-5}그리고 1×10^{-9}㎠/s 이다.

6. 비정상상태 확산에 대한 Fick의 제 2법칙은 정해진 비등방성 물질을 포함한 semi-infinite 그리고 finite의 정체 매질에 쉽게 적용된다.

7. 층류 흐름 조건하의 분자 확산은 속도 분포가 알려져 있으면, Fick의 제 1 법칙과 제 2법칙에 의해 정할 수 있다.

통상적으로 강하 액막흐름, 평판에서의 경계층 흐름, 곧은 원형관에서의 완전발달흐름이 포함된다. 결과들은 Sherwood 수라고 불리우는 무차원군에 포함되어 있는 물질 전달 계수의 항으로 자주 표현된다. 물질전달 플럭스는 물질전달계수와 농도 구동력의 곱으로 주어진다.

8. 난류에서의 물질전달은 자주 열전달의 유사성으로 예측된다. 특별히 중요한 것은 경험적인 *j-factor* 관계식과 물질전달에서의 무차원 Stanton 수를 사용하는 Chilton-Colburn 유사성이다. 레이놀즈 유사성의 확장과 같은 반이론 유사성식도 자주 유용히 사용된다.

9. 두 유체 계면을 지나 액체로 가는 물질전달에 관한 여러 모델들이 개발되었다. 이들에는 막이론, 침투이론, 표면경신이론과 경막-침투이론이 포함된다.

이 이론들은 물질전달 계수가 확산도의 0.5승에서 1.0승으로 변한다는 것을 예측하고 있다. 대부분의 실험 자료는 지수가 0.5에서 0.75되는 것을 보이고 있다.

10. Whitman의 두-경막이론(더 적절한 표현은 두-저항이론)은 한 유체상에서 계면을 지나 다른 유체상으로의 물질전달 flux를 예측하는데, 이때 계면은 평형상태이다. 한 저항이 지배하는 경우가 많다. 이 이론은 총괄물질전달계수를 정의하며, 이 값은 각각의 상에서의 계수와 계면에서의 평형관계에 의해 결정된다.