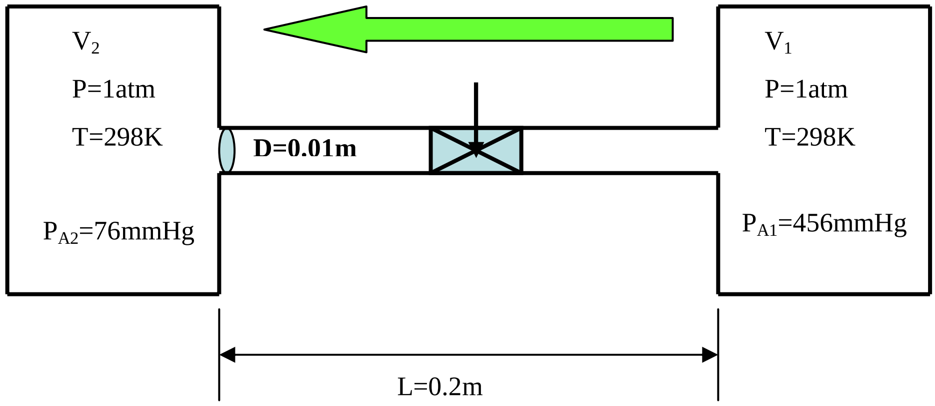
6.1-2. CO_2-N_2 이성분계에서 CO_2 기체의 확산. $D_{AB}=1.67\times10^{-5}$ m^2/s



Fick's law 에 의하여 이상기체에 대한 확산 flux 는

$$J_A=-D_{AB}\frac{dC_A}{dz}=-\frac{D_{AB}}{RT}\frac{dP_A}{dz}$$

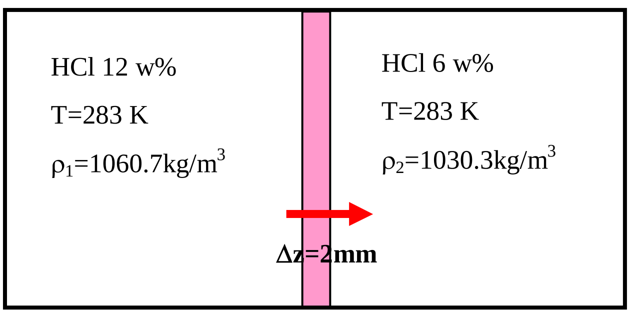
윗식은 매우 작은 모세관에 대하여 대략적으로 다음과 같이 근사할 수 있다.

$$J_A=-\frac{D_{AB}}{RT}\frac{dP_A}{dz}\cong-\frac{D_{AB}}{RT}\frac{\Delta P_A}{\Delta z}$$
$$=\frac{D_{AB}\cdot(P_{A1}-P_{A2})}{RTL}$$

주어진 값을 대입하고, 이상기체상수 $R=0.082\frac{m^3atm}{kmol\cdot K}$ 을 사용한다면,

$$J_A=\frac{1.67\times10^{-5}\frac{m^2}{s}\cdot(456-76)mmHg\cdot\frac{1atm}{760mmHg}}{0.082\frac{m^3atm}{kmolK}\cdot298K\cdot0.2m}=1.7085\times10^{-3}\frac{mol}{m^2s}$$

6.3-1 액체에서 정체된 B 를 통한 A 의 확산



a) 염산의 확산방향 z 에 따라서 좌측과 우측의 농도 변화가 매우 작다고 가정하면, Fick 법칙에 의해 간단히 풀수 있다.

$$J_A = -D_{AB}\frac{dC_A}{dz} \cong D_{AB}\frac{\Delta C_A}{\Delta z} = D_{AB}\frac{\Delta(\rho \cdot x_A)}{\Delta z}$$

$$= 2.5\times10^{-9}\frac{m^2}{s}\cdot\frac{(1060.7\cdot0.12 - 1030.3\cdot0.06)\frac{kg}{m^3}}{2\times10^{-3}m} = 8.183\times10^{-5}\frac{kg}{m^2 s}$$ 식 (6.3-1-1)

b) 하지만, 실제적으로 확산이 진행되면서, 좌측과 우측의 농도가 각각 감소하거나 증가하고, 물질의 이동속도에 따른 대류 물질전달도 존재하게 되므로 식 6.2-14 (교재 431쪽) 에 의한 일반적인 물질전달식을 이용한다.

$$N_A = -D_{AB}\frac{dc_A}{dz} + \frac{c_A}{c}(N_A + N_B)$$

물은 막을 투과하지 않기 때문에, $N_B = 0$ 이고, c 는 평균농도로 일정하다고 가정하면, $c = \frac{\rho_1 + \rho_2}{2} = 1045.5\frac{kg}{m^3}$ 이다.

$$N_A = -D_{AB}\frac{dc_A}{dz} + \frac{c_A}{c}N_A$$ 식 (6.3-1-2)

식 (6.3-1-2) 을 변수끼리 분리하면,

$$N_A(1-\frac{c_A}{c}) = -D_{AB}\frac{dc_A}{dz}$$

$$N_A dz = -D_{AB}\frac{dc_A}{1-\frac{c_A}{c}} = -cD_{AB}\frac{dc_A}{c-c_A}$$ 식 (6.3-1-3)

식 (6.3-1-3) 을 적분하면,

$$\int_{z_1}^{z_2} N_A dz = -cD_{AB}\int_{c_{A1}}^{c_{A2}}\frac{dc_A}{c-c_A}$$

$$N_A\Delta z = cD_{AB}\ln\frac{c-c_{A2}}{c-c_{A1}} = cD_{AB}\ln\frac{1-x_{A2}}{1-x_{A1}}$$

따라서 물질전달 플럭스는 다음과 같다.

$$N_A = \frac{cD_{AB}}{\Delta z}\cdot\ln\frac{1-x_{A2}}{1-x_{A1}}$$

$$= \frac{1045.5kg/m^3}{2\times10^{-3}m}\cdot2.5\times10^{-9}\frac{m^2}{s}\cdot\ln\frac{1-0.06}{1-0.12} = 8.6199\times10^{-5}\frac{kg}{m^2 s}$$ 식 (6.3-1-4)

좀더 정확하게 구한 식 (6.3-1-4) 를 근사적으로 구한 식 (6.3-1-1) 과 비교하면,

$$percentage = \frac{8.62-8.18}{8.62}\times100 = 5.1\%$$

약 5.1 % 정도 근사적으로 구한 값이 작게 나옴을 알 수 있다.

6.3-3 액체 확산 계수의 Wilke-Chang 방법을 통한 추정.
Wilke-Chang 식을 교재 445 쪽에서 찾을 수 있다.

$$D_{AB} = 1.173\times10^{-16}\cdot(\varphi\cdot M_B)^{0.5}\frac{T}{\mu_B V_A^{0.6}} \qquad \text{식 (6.3-3-1)}$$

여기에서 M_B 는 용매 (B) 의 분자량, μ_B 는 B 의 점도 (Pa·s), V_A 는 끓는 점에서 용질 A 의 몰부피 (m^3/kmol), φ 는 용매 B 의 상관계수로서 물은 φ=2.6 이다.
용매 물속에서 아세트산의 확산에 관하여 다음과 같은 값을 갖는다 (표 6.3-2 참조, 교재 446 쪽).

$$M_B = 18 kg/kmol$$
$$\mu_B(298K) = 0.8937\times10^{-3} Pa\cdot s$$
$$V_A = 2\cdot0.0148 + 4\cdot0.0037 + 2\cdot0.012 = 0.0684\frac{m^3}{kmol}$$

주어진 값을 식 (6.3-3-1) 에 대입하면,

$$D_{AB} = 1.173\times10^{-16}\cdot(2.6\cdot18)^{0.5}\frac{298}{0.8937\times10^{-3}\cdot0.0684^{0.6}}$$
$$= 1.3379\times10^{-9} m^2/s$$

표 6.3-1 (교재 445쪽) 에서 온도 298K 에서 아세트산의 물속에서의 확산계수는 실험적으로 구할 때, 1.26×10^{-9} m^2/s 이다. 따라서 식 (6.3-3-1) 모델에 의한 예측값은 실험값에 비교해 볼 때,

$$percentage = \frac{1.34-1.26}{1.26}\times100 = 6.35\%$$

약 6.35 % 크게 예측된다.

6.4-3 BSA 단백질 용액에서의 산소의 확산계수

교재 450쪽을 보면, 단백질 용액상에서 작은 분자의 확산에 관한 식 (6.4-2) 을 찾을 수 있다.

$$D_{AP} = D_{AB}(1-1.81\times10^{-3}c_p) \qquad \text{식 (6.4-3-1)}$$

여기에서 D_{AB} 는 물속에서의 산소의 확산계수이며, c_p 는 단백질의 질량밀도 ($\frac{kg-protein}{m^3}$) 이다.

표 6.3-1 (교재 445쪽) 에 의하면, $D_{AB} = 2.41\times10^{-9}\frac{m^2}{s}$ 이며, 문제에서

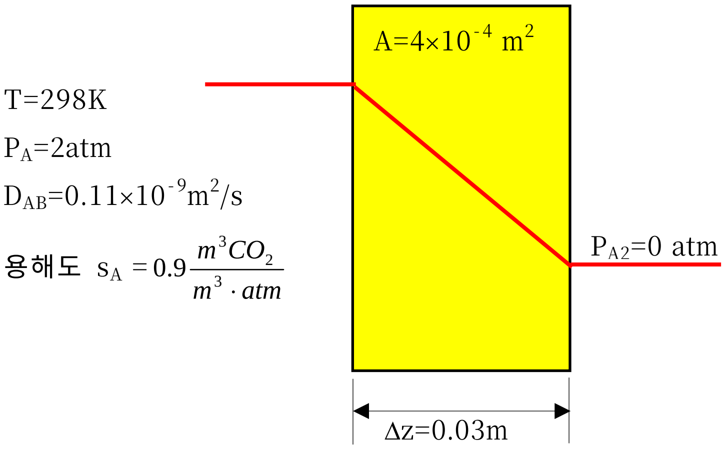
$c_P = \frac{11g}{100ml}\cdot\frac{1kg}{1000g}\cdot\frac{1\times10^6 ml}{m^3} = 110\frac{kg}{m^3}$ 이다.

따라서,

$$D_{AP} = 2.41\times10^{-9}\cdot(1-1.81\times10^{-3}\cdot110) = 1.93\times10^{-9} m^2/s$$

즉 수용액상에서의 산소확산계수보다 단백질 속에서의 산소확산계수가 약간 작음을 알 수 있다.

6.5-1. 고무를 통한 CO2 의 확산



고체에서의 확산플럭스도 Fick 법칙에 따라 구할 수 있다.

$$J_A = -D_{AB}\frac{dC_A}{dz} \cong D_{AB}\frac{C_{A1}-C_{A2}}{\Delta z} \qquad \text{식 (6.5-1-1)}$$

이식에서 우리가 모르는 것은 고무판 내부 표면과 기체간의 평형농도 (C_{A1}) 이다. 이 평형농도는 용해도로부터 구한다.

0 °C, 1 atm STP 에서 모든 이상기체의 몰당 부피는

$$\frac{V}{n} = \frac{RT}{P} = 22.4\frac{m^3-gas}{kmol}$$

이고, 기체의 부피용해도를 몰수로 환산하면,

$$s_A = 0.9\frac{m^3-gas}{m^3-rubber\cdot atm}\cdot\frac{kmol}{22.4m^3-gas} = 4.018\times10^{-2}\frac{kmol}{m^3-rubber\cdot atm}$$

만일 0 °C 용해도가 25 °C 의 용해도와 비슷하다고 가정하면, 용해도로부터 농도를 구할 수 있다.

$$C_{A1} = s_A P_A = 4.018\times10^{-2}\frac{kmol}{m^3-rubber\cdot atm}\cdot 2atm = 8.036\times10^{-2}\frac{kmol}{m^3-rubber}$$

식 (6.5-1-1) 에 알려진 값을 대입하면,

$$J_A \cong 0.11\times10^{-9}\frac{m^2}{s}\cdot\frac{\left(8.036\times10^{-2}-0\right)\frac{kmol}{m^3-rubber}}{0.03m}$$
$$= 2.9465\times10^{-10}\frac{kmol}{m^2-rubber\cdot s}$$

고무판의 단면적이 알려져 있으므로, 이 고무판을 통한 이산화탄소의 손실은

$$\dot{m} = J_A\cdot A = 2.9465\times10^{-10}\frac{kmol}{m^2-rubber\cdot s}\cdot 4\times10^{-4}m^2-rubber = 1.1786\times10^{-9}\frac{mol}{s}$$
$$= 1.867\times10^{-4}\frac{g}{hr} = 4.481\times10^{-4}\frac{g}{day} = 1.64g/year$$

즉, 연단 2g 미만이므로 그 손실량은 크지 않은 것으로 보인다.