

Brake 점성이론으로 계산한 이성분기체의 점성

김 원 수*

홍익대학교 금속공학과
(2004. 1. 24 접수)

Viscosity of Binary Gas Mixture from the Calculation by Using the Brake Theory of Viscosity

Wonsoo Kim*

Department of Metallurgical Engineering, Hongik University, Chochiwon 339-701, Korea
(Received January 24, 2004)

요 약. 실제 기체 및 dense gas나 액체영역까지 영역의 점성까지 두부 점성 계산에 성공적이었던 brake 점성이론을 사용하여 이성분기체의 점성을 계산하였다. Adjustable parameter가 없었으나 낮은 압력에서는 물론 고압하에서도 계산된 값은 실험치와 잘 일치하였다. Redlich-Kwong 방정식을 사용하여 점성에 관한 대응상태방정식을 구성할 수 있었으며 이로부터 초임계유체의 다양한 공업적 활용가능성을 기대할 수 있게 되었다.

주제어: 이성분기체, 기체의 점성, 대응상태방정식

ABSTRACT. Brake theory of viscosity, which can successfully calculate the viscosity of real gases, dense gases and liquids, is extended to the binary gas mixture. Adjustable parameters are not involved, but the calculated results are good agreements with the experimental values at high pressure as well as low pressure. Corresponding state equation for viscosity can be obtained by using the Redlich-Kwong equation, so that we hope this equation may be useful for the supercritical fluid in engineering applications at high pressure around the critical point.

Keywords: Binary Gas Mixture, Gas Viscosity, Corresponding State Equation

서 론

1860년 Maxwell이 낮은 압력하의 기체의 점성에 관한 점성식을 제시하였으나 이상기체에서만 적용될 뿐 실제기체에서는 그 실용성을 기대할 수 없었다. 분자간에 인력과 척력이 작용되는 실제기체에서는 Chapman과 Enskog^{1,2}가 최초로 분자간의 이중충돌과 탄성충돌 등을 포함한 몇가지 가정을 하며 실용화를 위한 새로운 이론적 접근을 시도하였다. 그러나 실제로 기체의 점성을 계산하기 위해서는 분자간의 충돌직경과 collision integral값을 알지 아니하면 아니되었다. 분자간 충돌직경을 계산하기 위하여 여러 형태의 potential function이 검토되었고, collision integral 계산을 위한 수많은 연구^{3,4}

가 진행되었으나 만족할만한 결과가 발견되지 아니하였으며, 1972년 Neufeld 등⁵이 computer simulation을 통한 실험식의 형태로 충돌직경과 collision integral을 계산하기에 이르렀다. 이로부터 고압이 아닌 실제기체의 점성을 거의 완벽하게 계산 할 수 있었으며 낮은 압력하에서의 이성분기체의 점성에 대한 계산의 길이 열리게 된 것이다. 그러나 분자간의 다중충돌이 예상되는 dense gas의 경우는 계산이 더욱 복잡하였기에, Neufeld 이후 30년이 지난 현금에도 공업적이고 실용성이 있는 식들이 출현되고 있지 못하고 있는 실정이다.

Formal한 연구형태는 아니지만 각종 점성의 abnormal behavior^{6,7}를 잘 설명하고 낮은 압력에서는 물론 dense gas 영역에서까지 점성의 계산이 가능했던 brake viscosity

model⁸은 이성분기체의 경우에도 낮은 압력에서의 점성계산은 물론 dense gas영역에서도 통용될 수 있을 것으로 기대된다.

본 연구에서는 점성에 관한 brake viscosity model을 이용하여 이성분기체의 경우 낮은 압력에서 점성을 계산하고 실험값과 비교한 후 그 타당성이 인정되면 dense gas영역에서의 이성분기체의 점성도 계산코저 한다. dense gas 영역에서 그 계산값이 실험값과 잘 일치한다면 다양한 공업적 응용성을 기대할 수 있을 것이다. 실제로 대부분의 기체는 이성분이상의 혼합물로 이루어져 있으므로, 낮은 압력이건 높은 압력이건 다성분기체의 점성계산이 필요한은 물론이다. 초임계유체의 경우 밀도는 액체와 비슷한 값을 가지나 점성의 값은 훨씬 작아 기체의 점성의 값에 가까우며 확산계수의 값은 매우 크므로 추출 기술의 중요한 변수가 되는 물론 첨단 분리기술의 하나로 기대될 수 있다. 이러한 의미에서 dense gas 영역에서의 이성분기체의 점성계산은 매우 바람직한 연구가 될 것이다.

이 론

유체의 단위면적당 작용하는 힘을 F. 이로부터 발생 하는 z축으로의 유체의 속도(μ)의 기울기를 $d\mu/dz$ 이라 하면 유체의 점성 η 는 다음과 같이 표현된다.

$$\eta = F(d\mu/dz) \quad (1)$$

이상기체의 경우 유체에 작용하는 힘 F_N 은 운동량의 변화에 단위시간에 충돌 수를 곱한 것과 같으므로 다음과 같이 표현된다.

$$F = \text{단위시간충돌 수} \times \text{운동량의 변화} \\ = Nv(6\lambda^3) \times 2m\lambda(d\mu/dz) \quad (2)$$

여기서 N은 아보가드로의 수, v 는 분자 속도 m은 분자 질량에 해당한다. 그리고 λ 는 단위거리 또는 분자의 평균행로에 해당된다. 따라서 η 는

$$\eta = Nm(3\lambda^3) \quad (3)$$

이것이 일반적으로 알려진 분자의 kinetic motion에 의한 이상기체의 점성이론이다.

실제 기체나 dense gas의 경우엔 intermolecular force의 영향을 받으므로 점성 η 는 분자의 kinetic motion에 의한 점성 η_k 에 추가하여 intermolecular force에 의한 부분을

추가할 수 있다. 따라서 η 는 다음과 같이 표현된다.⁹

$$\eta = \eta_k + \eta_i \quad (4)$$

여기서 η_k 는 kinetic motion에 의한 점성의 값으로써 kinetic pressure P_k 에 비례하며, η_i 는 각각 intermolecular force에 의한 점성의 값으로써 internal pressure P에 비례한다. 이상기체의 경우 식 (3)으로 표현된 점성 η 는 η_k 에 해당된다.

이 때 실제 기체의 점성 η 는 다음과 같다.¹⁰

$$\eta = (P_k + P_i)(\lambda^3 v) \quad (5)$$

식 (5)에서의 점성의 크기는 질대압력(-kinetic pressure + internal pressure) 과 분자 충돌시간의 곱으로 표현되어 있다. 자동차의 brake의 제동력은 실린더의 마찰력과 제동시간의 곱에 비례하며 이 점에서 식 (5)으로 표현된 점성의 크기는 자동차의 brake 세기와 유사하다 하여 점성에 관한 brake model로 이름지어바 있다.

분자의 평균행로 λ 와 분자속도 v 는 각각 다음과 같이 표현할 수 있으며

$$\lambda = V(2^{1/2} \pi \sigma^2 N) \quad (6)$$

$$v = (8kT/(\pi m))^{1/2} \quad (7)$$

$$P_k = T(\partial P/\partial T)_V \quad (8)$$

$$P_i = P_k - P \quad (9)$$

여기서 V, σ , k, T, P는 각각 몰부피, 경질구의 직경, 볼츠만의 상수, 질대온도 그리고 압력을 나타낸다. 한편 실제기체의 경우 이성분기체의 상태방정식으로서 다음과 같은 van der Waals 상태식을 이용할 수 있다.

$$P_m = RT(V_m - b(x)) - a(x)/V_m^2 \quad (10)$$

여기서 R은 기체상수, P_m 은 이성분기체의 압력, V_m 은 이성분혼합기체의 부피, $a(x)$, $b(x)$ 는 몰분률 x의 변화에 따르는 혼합물의 van der Waals 상수이다. $a(x)$, $b(x)$ 는 다음과 같이 표현된다.¹¹

$$a(x) = (1-x)^2 \Lambda_{aa} + 2x(1-x) \Lambda_{ab} + x^2 \Lambda_{bb} \quad (11)$$

$$b(x) = (1-x)^2 B_{aa} + 2x(1-x) B_{ab} + x^2 B_{bb} \quad (12)$$

여기서 $\Lambda_{ab} = \zeta(\Lambda_{aa} \cdot B_{bb})^{1/2}$ (13)

ζ 는 상호작용인력에 관련되는 상수이다.

한편 $B_{ab}^{1/3} = (B_{aa}^{1/3} + B_{bb}^{1/3})/2$ (14)
으로 나타낸다.¹²

A_{aa} , A_{bb} 는 섞이기 전의 각성분의 인력을 나타내는 상수이며 B_{aa} , B_{bb} 는 섞이기 전의 순수한 상태의 부피를 나타내는 두 물질의 상수이다. (8) 식에서

$$P_K = RT(V_m - b(x)) \quad (15)$$

$$P_i = a(x) V_m^2 \quad (16)$$

P_m 이 1기압일 때 V_m 은 대략 다음과 같다.

$$V_m = (RT - ((RT)^2 - 4a(x)^2)/2) \quad (17)$$

식 (11-14)을 식 (15-16)에 대입하고 식 (15-17)을 식 (5)에 대입하면 이성분기체의 점성을 계산할 수 있다.

계산결과 및 고찰

Sutherland⁸에 의하면 충돌직경

$$\sigma = \sigma_0(1 - 1.8T_b/T)^{1/2} \quad (18)$$

여기서 T_b 는 끓는 온도이다. 여기서 $\sigma_0 = (\alpha b(x))^{1/3}$ 로 놓으면 된다. α 값을 0.65, ζ 값을 1로 놓고 비극성 기체 혼합물의 점성을 계산하여 실험치와 비교한 것이 Table 1에, 계산하기 비교적 어려운 극성혼합물의 점성값을 계산하여 Table 2에 표시하였다. 극성물질이건 비극성 물질이건 계산결과가 비교적 실험값과 잘 일치하였으므로 brake model은 낮은 압력하에서 이성분기체에 점성 계산에 타당한 모델임을 알 수 있으며 이로부터 dense gas 영역에서의 활용의 가능성이 있다고 판단된다. dense gas 영역에서 점성을 계산하는 데는 van der Waals상태 방정식은 적합하지 않으므로 다음과 같이 dense gas영역에서 일반적으로 통용되는 Redlich-Kwong상태방정식을 사용하였다. 순수한 물질에서의 Redlich-Kwong상태 방정식은

$$P = RT/(V-b') - a'(T^{0.5}V(V+b')) \quad (19)$$

Table 1. Comparison of calculated and observed viscosities for nonpolar mixtures at 20 °C (1 atm)

Gas mixture	Molefraction (-X)	$\eta_{obs.}^{13}$ (μ -poise)	$\eta_{calc.}$ (μ -poise)	Δ°	
H ₂ -N ₂	X _{N₂}	0.8407	173.10	179.09	-3.46
		0.6721	168.88	174.62	-3.40
		0.4879	160.71	165.67	-3.09
		0.2750	143.32	145.23	-1.33
		0.1627	127.44	127.08	0.28
		0.0000	88.27	78.54	11.02
He-CO ₂	X _{CO₂}	1.0000	203.46	203.92	-0.23
		0.7291	209.41	215.32	-2.82
		0.5234	213.34	220.13	-3.18
		0.4597	214.23	217.50	-1.53
		0.3312	214.90	217.50	-1.21
		0.1801	211.98	205.20	3.20
0.1042	207.71	192.59	7.28		
CH ₄ -CO ₂	X _{CO₂}	0.8565	144.33	144.26	0.05
		0.6624	140.03	139.78	0.18
		0.4806	134.48	134.50	-0.01
		0.3257	128.26	128.88	-0.48
		0.0000	109.36	111.89	-2.31
CH ₄ -C ₄ H ₁₀	X _{C₄H₁₀}	0.8565	72.74	73.63	-1.22
		0.6624	81.31	84.12	-3.46
		0.4806	87.22	90.80	-4.10
		0.3257	93.35	97.14	-4.06
		0.0000	100.26	111.89	-11.60
Kr-CO ₂	X _{Kr}	1.0000	250.00	265.29	-6.12
		0.7033	225.03	225.68	-0.29
		0.4870	203.79	199.29	2.21
		0.2617	178.99	173.89	2.85
		0.0000	146.74	146.33	0.28

Table 2. Comparison of calculated and observed viscosities for polar gas mixture at 1 atm. (T_i: NH₃ 406 K, (C₂H₅)₂O 467 K, H₂S 373 K)

Gas mixture	Temperature (K)	Mole fraction(-X)	$\eta_{obs.}^{15}$ (μ -poise)	η_{calc} (μ -poise)	Δ°
NH ₃ -(C ₂ H ₅) ₂ O	200	X _{NH₃} 1.0000	103.38	103.45	-0.07
		0.814	91.65	94.77	-3.40
		0.600	83.66	85.04	-1.65
		0.500	80.16	80.93	-0.96
		0.439	78.47	78.57	-0.13
		0.235	72.40	71.38	1.41
		0.0000	64.95	64.30	1.00
	331	1.0000	115.17	115.52	-0.30
		0.8000	101.12	105.26	-4.09
		0.6000	92.18	96.29	-4.46
		0.4950	88.39	90.55	-2.44
		0.3960	85.25	86.40	-1.35
		0.2070	79.39	79.25	0.18
		0.0000	74.20	72.43	2.39
	373	1.0000	130.91	131.06	-0.11
		0.8000	119.14	119.65	-0.43
		0.6000	108.62	108.58	0.04
		0.4950	104.21	103.23	0.94
0.3960		100.59	98.59	1.99	
0.2070		91.80	90.60	1.31	
H ₂ S-(C ₂ H ₅) ₂ O	298	1.0000	123.40	121.28	1.72
		0.8000	106.31	103.02	3.09
		0.5980	91.77	89.58	2.39
		0.5120	86.47	84.84	1.89
		0.3950	80.48	79.11	1.70
		0.1980	73.20	70.90	3.14
		0.0000	65.22	64.04	1.81

여기서 a', b'은 상수로서 다음과 같이 표현된다.¹⁴

$$a' = 0.427R^2T_c^{2.5} P_c \quad (20)$$

$$b' = 0.0866RT_c P_c \quad (21)$$

식 (19-20)에서 T_i, P_i는 각각 임계온도, 임계압력을 나타낸다. 한편 혼합물의 상태방정식은

$$P_m = RT/(V_m - b(x)) - a(x)/(T^{0.5}V_m(V_m + b(x))) \quad (22)$$

로 표현되며 여기서 P_m, V_m는 혼합물의 압력 및 부피이며, a(x), b(x)는 혼합물의 상수로서 다음과 같이 표현된다.

$$a(x) = (0.4275P_c - T_i)R^2T_m^{2.5}/P_m \quad (23)$$

$$b(x) = \sum y_i b_i \quad (24)$$

여기서 y_i는 혼합물 각성분의 몰분율이며, T_m, P_m은 혼

합물의 온도 및 압력, T_i, P_i은 혼합물의 환산온도 및 환산압력으로 T, T_m, P, P_m으로 표현된다. 한편 혼합물의 임계온도 T_{cm}과 P_{cm}은 다음과 같다.¹⁴

$$T_{cm} = ([\sum y_i (T_{ci}^{0.5} P_{ci})]^{1/2} [\sum y_i (T_{ci} / P_{ci})]^{2/3})^3 \quad (25)$$

$$P_{cm} = T_m / \sum y_i (T_{ci} / P_{ci}) \quad (26)$$

기체 혼합물의 kinetic pressure P_k와 Internal pressure P_i는 각각 다음과 같으므로

$$P_k = RT (V_m - b(x))^{-1} - 0.5a(x)/(T^{0.5}V_m(V_m + b(x))) \quad (27)$$

$$P_i = P_k - P \quad (28)$$

마침가지 방법으로 기체의 평균속도와 평균행로를 구하여 혼합기체의 점성 η_m 을 나타내면 다음과 같다.

$$\eta_m = K(2P_k - P)V_m^{2/3}((V_m - b(x))^{-1} \sigma_m^2) (8RT (\pi M_m))^{0.5} \quad (29)$$

여기서 K 는 상수, σ_m 는 혼합물의 collision diameter. Mm 은 혼합물의 질량이다. Sutherland correction을 사용하여 표시하면 $\sigma_m = \sigma_{m0}(1 + 0.6 T_{cm}/T)^{1/2}$ 가 된다. α 를 기하학적 상수라 할 때

$$\sigma_{m0} = (\alpha b(x) N)^{1/3} \quad (30)$$

로 표시된다. α 에 0.536을 대입하고 식 (29)의 점성값의 단위를 μ -poise로 나타내면

$$\eta_m = 0.278 M_m^{1/2} (2P_k - P) V_m^{2/3} [(V_m - b(x)) \cdot b(x)]^{2/3} (1 + 0.6 T_{cm}/T) T^{-1/2} \quad (31)$$

로 나타낼 수 있다. 식 (31)을 이용하면 온도와 압력에 따르는 이성분기체를 비롯한 혼합기체 dense gas의 점성값을 계산할 수 있다. 높은 압력에서 H_2-N_2 의 혼합기체에 대한 점성에 대해 계산한 결과 Table 3과 같다.

동일한 온도와 동일한 압력하에서 같은 몰수의 기체는 동일한 부피를 차지함으로 기체의 상태방정식이 성립될 수 있었다. 기체의 상태방정식의 특성으로 기체의 대응상태방정식을 구성할 수 있는 것처럼 기체의 점성이 기체의 상태방정식내의 열역학적 성질로 구성되는 본 점성이론은 모든 혼합기체의 임계점에서의 compressibility

factor $P_{cm} V_{cm} (RT_{cm})$ 값을 대략 0.292로 정하면 다음과 같이 점성에 관한 대응상태 방정식을 구성할 수 있다. 여기서 V_{cm} 은 임계점에서의 부피를 의미한다.

$$\eta_c = 68.3 (M_m T_m)^{1/2} V_{cm}^{2/3} \quad (32)$$

$$\eta_r = [6.85 T_r (V_r - 0.3) + 0.43 P_r (T_r^3 V_r (V_r + 0.3) - P_r)] V_r (1 + 0.6 T_r) T_r^{1/2} \quad (33)$$

여기서 η_c 는 임계점에서의 혼합유체의 점성이며, η_r 는 환산점성(Reduced viscosity)으로서 환산온도 T_r , 환산부피 $V_r (=V/V_m)$, 환산압력 P_r 로 표시되어 있다. 대응상태의 방정식은 정확한 정량적 계산은 할 수 없다 하더라도 정성적 판단과 상당한 정량적 분석을 통하여 여러 온도 및 압력 범위내에서 다양한 공업적 활용성을 기대할 수 있을 것이다. 원하는 온도 및 압력하에서 최선의 점성값이 무엇인가를 계산하면 초임계유체의 용질 추출에 활용이 기대된다.

결 론

액체 및 기체와 임계점에서의 점성의 계산 및 그 특성을 잘 설명했던 brake 점성이론을 이성분계의 기체에

Table 3. Comparison of calculated and observed viscosities at high pressure for H_2-N_2 gas mixture at 20 °C (P_c : H_2 12.8 atm, N_2 33.5 atm)

Pressure (atm)	mole fraction (X_{N_2})	$\eta_{obs.}^{13}$ (μ -poise)	$\eta_{calc.}$ (μ -poise)	Δ°	
5.01	0.8407	173.7	178.6	-2.82	
	0.6721	169.3	171.9	-1.53	
	0.4879	161.0	160.6	0.62	
	0.2750	143.5	138.7	3.34	
	0.1627	127.6	120.2	5.80	
	0.0961	114.3	105.3	7.87	
	0.0000	88.3	73.5	16.76	
15.00	0.8407	174.9	182.3	-4.23	
	0.6721	170.2	171.9	-0.99	
	0.4879	161.6	163.5	-1.18	
	0.2750	143.9	141.0	1.39	
	0.1627	127.8	122.1	4.46	
	0.0961	114.7	107.0	6.71	
	0.0000	88.3	74.5	15.60	
23.90	0.8407	176.0	186.1	-5.68	
	25.30	0.6721	171.2	179.5	-4.85
	23.15	0.4879	162.3	166.8	-2.77
	24.47	0.2750	144.2	143.1	0.76
	23.96	0.1627	128.0	124.0	3.13
	23.78	0.0961	114.7	108.5	5.23
	23.43	0.0000	88.3	75.5	14.50

적용한 결과 계산결과는 실험치와 잘 일치하였으며, 다음 특징치될 식이 간단하고 계산이 용이하여 공업적 활용성이 뛰어난을 발견하였다.

(1) adjustable parameter가 없으므로 물질마다 parameter를 정하는 불편이 없다.

(2) 임계점에서의 점성값과 점성의 대응상태방정식을 구성할 수 있으므로 다양한 공업적 응용성이 기대된다.

(3) 낮은 압력은 물론 고압의 dense gas 점성 계산에 두루 활용할 수 있으며, 압력과 온도를 조정함으로써 밀도와 점성을 변화시킬 있는 혼합 초임계유체의 용매의 사용이 가능함으로서 용질 추출의 기술을 제고시킬 수 있다.

본 연구는 2003년도 홍익대학교 교내연구비에 의해 수행되었으며, 연구에 도움을 주신 학교당국과 brake 점성이론을 개발하여 많은 논문을 쓰도록 해주신 고려대학교 화학과 최동식 교수님께 감사드립니다.

인용문헌

1. Chapman, S.; Cowling T.G. *The Mathematical Theory of Nonuniform Gases*, Cambridge University Press;

New York; 1969.

2. Hirshfelder, J. O.; Curtiss, C. F.; Bird, R. B. *Molecular Theory of Gases and Liquids*; Wiley New York; 1954.
3. Baker, J. A.; Fork, W.; Smith, F. *Phys. Fluids* **1964**, *7*, 897.
4. Klein, M.; Smith, F. J. *J. Res. Bur. Stand* **1968**, *72A*, 359.
5. Neufeld, P. D.; Janzen, A. R.; Aziz, R. A. *J. Chem. Phys.* **1972**, *57*, 1100.
6. Kim, W. S.; Chair, T. S.; Pak, H. *Bull. Chem. Soc.* **1989**, *10*, 372.
7. Kim, W. S.; Chair, T. S. *Korean J. Chem. Eng.* **1992**, *10*, 124.
8. Kim, W. S.; Kim, J. Y.; Chair, T. S. *J. Kor. Chem. Soc.* **1992**, *36*, 376.
9. Kim, W. S.; Chair, T. S.; Pak, H. *Bull. Chem. Soc.* **1988**, *9*, 213.
10. Kim, W.; Chair, T. S. *J. Kor. Chem. Soc.* **1995**, *39*, 891.
11. Akhlaq A. *Pakistan J. Scientific Reserch* **1980**, *32*, 44.
12. Kestin, J.; Yata, J. *J. Chem. Phys.* **1968**, *49*, 4780.
13. Arun, K. P.; Dhattacharyya, P. K. *J. Chem. Phys.* **1969**, *51*, 928.
14. Reid, R. C.; Prausnitz, J. M.; Sherwood, T. K. *The Properties of Gases and Liquids*; McGraw-Hill Book Co; 3rd ed.; 197; 38.