〈학술논문〉 DOI:10.3795/KSME-B.2010.34.2.099

2차원으로 구현한 다공성 매질의 확산주도영역에 관한 1차 물질이동 방정식의 유도§

김영우*† · 서병민** · 황승민*** · 박차식*
* 호서대학교 자동차공학과, ** 호서대학교 환경공학과, *** 호서대학교 벤처전문대학원

Derivation of the First-Order Mass-Transfer Equation for a Diffusion-Dominated Zone of a 2-D Pore

Young-Woo Kim*† , Byong-Min Seo**, Seung-Min Hwang*** and Chasik Park*
* Department of Automotive Engineering, Hoseo University
** Department of Environmental Engineering, Hoseo University
*** Graduate School of Venture, Department of Health Environment, Hoseo University

(Received June 28, 2009 ; Revised December 2, 2009 ; Accepted December 7, 2009)

Key Words: Diffusion(확산), Porous Media(다공성 매질), Mass-Transfer(물질이동)

초록: 다공성 매질상에서 유체와 용질의 이동은 Mobile zone과 Immobile zone으로 분리해서 분석하는 Mobile-Immobile Zone Model을 이용하여 쉽게 현상을 구현할 수 있었으나 본 연구에서는 2차원 4각형태의 pore 상에서 확산주도영역(Immobile zone)으로 들어가고 나오는 용질의 확산에 관한 새로운 Analytic solution을 유도하여 기존 MIM Zone model과 비교 분석하였다. 새롭게 유도된 Analytic solution은 기존의 MIM model 과 비교했을때 충분히 오랜시간이 경과한 후에는 해의 일치를 보이지만 MIM model의 경우 초기 농도값이 주입된 실제 농도보다 약 20 % 낮게 나타난다. Mass-transfer 계수, α는 일반적으로 시간의 흐름에 따라 감소하게 되는데 일정 시간이 경과하게 되면 안정화 되고 일정함을 유지하며 그 시간은 무차원으로 약 $\tau_0 = 0.15$이다. 또한 α는 분자확산과 비례하며 Immobile 영역의 깊이와 반비례하는 반면 작은 시간이 경과한 후에는 시간에 종속되어진다.

Abstract: A new analytic solution was derived for the diffusion into or from an immobile zone of a rectangular 2-D pore. For a long time, the new solution converges to a traditional mobile-immobile zone (MIM) model, but only if the latter is used with an apparent initial concentration that is smaller by almost 20% than the true one. This is the tradeoff for using a simple MIM model instead of an exact model based on the diffusion equation. The mass-transfer coefficient was found to be constant for a sufficiently long time; it was proportional to the molecular diffusion and inversely proportional to the square of the pore depth. The mass-transfer coefficient was time-dependent for a sufficiently short time and may be significantly larger than its asymptotic value.

- 기호설명 -

C_{im} : Immobile zone 에서의 농도(M/V)
C_m : Mobile zone 에서의 농도 (M/V)
α : 1차 Mass-transfer 계수
D : 분자 확산계수
C_0 : 초기 농도
V_{im} : Immobile zone 부피 (L^3)
l : 길이 (L)
A : Pore 의 단면적 (L^2)
t : 시간 (T)
τ : 무차원 시간
$\tilde{\bar{c}}(p)$: Semi-Analytic Solution 의 농도
$\bar{c}(\tau)$: Analytic Solution 의 농도

§ 이 논문은 대한기계학회 2009년도 충청지부 춘계학술대회(2009. 5. 15., 대전컨벤션센터) 발표내용을 포함하고 있음.

† Corresponding Author, ywkim@hoseo.edu

1. 서 론

다공성 매질상에서 유체와 그 속에 함유된 용질의 이동이 이류에 의해 주도되는 영역(Mobile Zone)과 확산에 의해 주도되는 영역(Immobile Zone)으로 구분되며 그 존재가 인식된 이래로,[1~14] 오염물질이나 여타 용질의 공극내 이동에서 두 가지 영역의 역할과

특성 분석은 다공성 매질에서의 유체 흐름에 대한 연구중에서 중요한 주제가 되어왔다. 이 두 가지 영역을 분리해서 분석하는 Mobile-Immobile Zone(MIM) 모델은 Coats와 Smith[1]에 의해 처음 Petroleum engineering 논문에 등장한 이래로 van Genuchten과 Wierenga[2]에 의해 수리학과 토질역학 분야에 소개되었고 이들의 연구를 바탕으로 MIM 모델은 수많은 실험결과의 분석에 적용되었다.[3~14]

MIM 모델은 일반적으로 다음과 같은 식으로 표현된다.

$$\frac{C_{im}}{\partial t} = \alpha (C_m - C_{im}) \tag{1}$$

$$C_m(t) = C_m = const \tag{2}$$

$$C_{im}(0) = C_0 \tag{3}$$

$$\frac{C_{im}(t) - C_m}{C_0} = \exp(-\alpha t) \tag{4}$$

여기서 α 는 Fick's 법칙상의 분자확산계수 D 에 의해 (1)번 식으로부터 다음과 같이 계산 되어질 수 있다.

$$\alpha = \frac{DA}{V_{im} l} \tag{5}$$

본 논문은 대표적인 Immobile 영역으로 인식되고 있는 다공성 매질내의 pore 에 대해 기존의 Mass-Transfer 방정식을 2차원으로 분석하고 새로운 해를 유도하여 다공성 매질내에서의 용질의 흐름과 확산을 분석하는데 있어 MIM Zone 모델의 적절성 여부를 판단하고자 한다.

2. 다공성 매질내 유체흐름의 공식화

Fig. 1에서 Immobile 영역은 $X = 0$부터 $X = a$ 사이에 놓여있고 Mobile 영역은 $X = a$ 오른쪽에 있다고 도식화 한 것이다. 이때 주위를 둘러싼 벽은 No-Flux 경계조건으로 가정하고 2차원이긴 하지만 대칭을 이루고 있는 상태이기 때문에 공식은 다음과 같이 표현된다.

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial X^2} \tag{6}$$

$$C|_{t=0} = C_0 \tag{7}$$

$$\frac{\partial C}{\partial X}|_{X=0} = 0 \tag{8}$$

$$C|_{X=a} = C_m \tag{9}$$

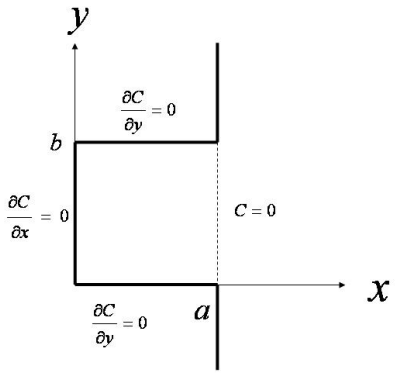


Fig. 1 Schematic of a 2-D Immobile Zone

여기에 Mobile 영역의 농도가 일정하다고 가정한다면 식 (6)~(9)는 다음과 같은 무차원 변수로 단순화 된다.

$$c = \frac{C - C_m}{C_0} \tag{10}$$

$$x = \frac{X}{a} \tag{11}$$

$$\tau = \frac{Dt}{a^2} \tag{12}$$

여기서 Mass-Transfer 계수 α 는 다음과 같이 계산되어진다.

$$\alpha = \frac{\pi^2 D}{4 a^2} \tag{13}$$

Stehfest 알고리즘을 이용한 라플라스변환을 통해 Semi-Analytic Solution 을 다음과 같이 (14) 유도 하고

$$\tilde{\bar{c}}(p) = \frac{1}{p}\left[1 - \frac{\tanh(\sqrt{p})}{\sqrt{p}}\right] \tag{14}$$

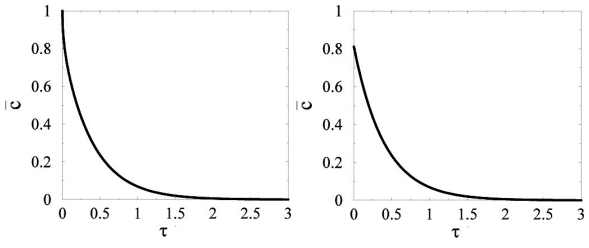
다음과 같은 Analytic Solution (15)

$$\bar{c}(\tau) = \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)^2} \exp\left(-\frac{(2n+1)^2 \pi^2 \tau}{4}\right) \tag{15}$$

을 유도해 내어 해석 결과를 비교한다.

3. 결과 및 토의

새로운 해석해와 MIM Zone 모델의 비교를 통해 현재까지 다공질 내의 용질흐름을 비교적 정확히 구현한다고 인정받고 있는 MIM Zone 모델의 적절성을 확인하고자 한다.



(a) (b)

Fig. 2 (a) Semi-Analytic Solution and (b) MIM approximation

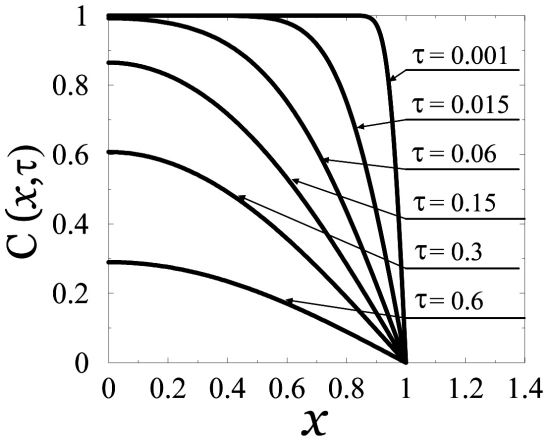


Fig. 3 Evolution of concentration in a 2-D pore

Fig. 2 에서는 Stehfest 알고리즘[15]을 이용하여 (10) 식을 시간에 대한 함수로 변환시킨 Semi-Analytic Solution 과 MIM Zone 모델의 해석 결과를 비교하였다. 보이는 바와 같이 두가지 해는 초기 농도값을 제외하고는 정확하게 일치함을 보여준다. 즉 MIM Zone 모델은 초기시간을 제외하고는 용질의 이동을 구현해 낼수 있다고 볼 수 있다. 그러나 초기의 짧은 시간에 대해서는 약 20 % 의 농도의 차이가 존재하고 실제값보다 적게 계산되었다는 사실을 확인할 수 있었다. 무차원 농도값 ($\overline{C}$) 은 각각 시간대별 농도를 초기농도로 나누어준 값을 나타내므로 최초 시간의 농도는 Tracer 자체의 농도와 동일하므로 당연히 1로 계산되어야 함에도 전통적으로 사용해 왔던 MIM model 은 그 부분에서 한계를 드러냈다고 볼수 있으며 본 연구를 통해 구현한 semi-analytic model 이 현저히 발전된 결과를 보여준다고 판단된다.

Fig. 3에서는 Immobile 영역에서 확산에 의한 농도변화를 각 시간대별로 계산한 결과를 보여준다. 이 결과는 Fig. 1에서 나타낸 pore 의 형태내에서

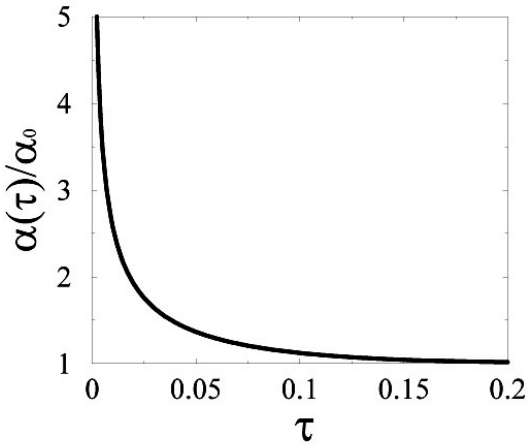


Fig. 4 Dimensionless mass-transfer coefficient $\alpha(\tau)/\alpha_o$ versus dimensionless time τ.

발생하는 농도의 변화로 시간이 흐를수록 Immobile 영역 내 용질의 농도는 외부의 용매로 확산을 통해 낮아지므로 시간이 흐를수록 Immobile 영역내의 용질의 최대 농도는 당연히 낮아진다. 그러나 그림에서 보는 바와 같이 τ 값에따라 농도가 달라지는 현상이 관찰되었으며 τ값이 증가할 수록 그 오차는 증가하는 현상을 보였다. 결론적으로 τ 값은 0.15에 이르러서야 세공의 전반부의 농도변화가 약 14% 줄어든 농도로 세공 바닥면에까지 이른다는 사실을 관찰할 수 있었다.

Fig. 4 에서는 무차원 시간에 대한 함수로 계산된 Mass-Transfer 계수 ($\alpha(\tau)$)가 시간변화에 따라 어떻게 변화하는지를 보여준다. $\alpha(\tau)/\alpha_o$의 값은 Tracer 의 분자확산계수와 세공의 형태상 깊이와의 변화로 계산되어지기 때문에 유체내에 어떠한 Tracer가 투입되는가에 따라, 또한 세공의 물리학적 깊이에 따라 그 값이 변화하기는 하지만 일반적으로 시간의 흐름에 따라 감소하게 되는데 일정시간이 경과하게 되면 안정화되고 일정함을 유지하며 그 시간은 무차원으로 약 $\tau_0 = 0.15$ 이다. $\tau \leq 0.15$의 경우에서는 식 (13)에서 보인 Mass-Transfer 계수보다 현저히 큰 값을 갖게 되지만 식 (12)에 의해 계산되어지는 실제 시간으로 환산하게 되면 Tracer의 분자확산계수와 다공성 매질상의 세공의 깊이가 작은 값이기 때문에 계산 결과는 실제 유체의 이동시간과 비교할 때 무시할만큼 작게 된다.

4. 결 론

확산에 의해 Immobile 영역으로 들어가고 나오는 용

매의 농도를 Stehfest 알고리즘[15]을 이용하여 수치해석 기법으로 라플라스 변환을 시도, 유도해 낸 2차원의 새로운 Semi-Analytic Solution과 Analytic Solution을 기존의 MIM Zone 모델과 비교 분석 하였다. 이를 통해 다음과 같은 몇 가지 결론을 도출할 수 있었다.

(1) MIM Zone 모델은 초기시간에 대해서는 농도의 변화를 정확히 계산해 낼 수 없었고 그 차이는 약 20 % 로 나타났다. 그러나 초기시간을 제외하고는 용질의 이동을 Semi-Analytic Solution 과 Analytic Solution 과 같이 정확히 구현해 낼수 있음을 알 수 있었다.

(2) Mass-transfer 계수 α 는 분자 확산에 대해 비례하고 Immobile 영역의 깊이에 대해 반비례하며 그 두 가지 변수에 의해서 다양한 값을 갖게 되기는 하지만 일반적으로 시간의 흐름에 따라 감소하게 되는데 일정시간이 경과하게 되면 안정화되고 일정함을 유지하며 그 시간은 무차원으로 약 $\tau_0 = 0.15$ 이다.

(3) MIM Zone 모델에서는 충분히 긴 시간이 경과하면, $(\tau = Dt/a^2 \geq \tau_0 = 0.15)$ α는 일정해지고 그 이전에는 시간에 변화에 따라 변화되며 그 변화는 큰 곳에서 일정한 α로 근접해 간다는 사실을 알 수 있다. 여기서 무차원 시간 τ 값은 0.15에서 immobile 영역의 분자 확산 경향을 약 14 % 감소된 결과로 구현할 수 있으며 그 이상으로 증가하면 증가할수록 오차의 정도가 커지므로 immobile 영역의 물리화학적 변화를 정확히 구현할 수 없다고 판단된다.

(4) 전통적인 MIM 모델에서는 Immobile 영역의 용매 농도가 지수감소의 형태를 보여주었고 이는 새로이 유도된 분석해 에서도 같은 결과를 나타내었다. 이 같은 사실은 기존의 많은 연구자에 의해 실험결과로 보고된 Power-law Breakthrough Curve 의 결과 [Farrell and Reinhard,[10] Werth *et al,*[11] Cunningham *et al.*[12] Meigs and Beauheim,[13] Haggerty *et al.*[14]] 와 반대의 결과를 보여주는 것이다.

결론적으로 새로이 유도된 분석해와 MIM Zone 모델의 비교를 통하여 MIM Zone 모델이 Mass-Transfer 의 물리적 현상을 완전히 구현하지는 못한다는 사실을 확인하였다.

후 기

본 연구는 2008년도 호서대학교의 재원으로 학술연구비 (2008-0183) 지원을 받아 수행되었습니다.

참고문헌

(1) Coats, K.H., and B.D. Smith, 1964, "Dead-End Pore Volume and Dispersion in Porous Media," *Soc. Petrol. Eng. J.*, Vol. 4, pp. 73~84.

(2) van Genuchten, M.T., and P.J. Wierenga, 1976, "Mass Transfer Studies in Sorbing Porous Media .1. Analytical Solutions," *Soil Sci. Soc Am. J.*, Vol. 40, pp. 473~480.

(3) Nkedi-Kizza, P., J.W. Biggar, H.M. Selim, M.T. van Genuchten, P.J. Wierenga, J.M. Davidson, and D.R. Nielsen, 1984, "On the Equivalence of Two Conceptual Models for Describing Ion-Exchange During Transport Through and Aggregated Oxisol," *Water Resour. Res.*, Vol. 20, No. 8, pp. 1123~1130.

(4) Sardin, M., D. Schweich, F.J. Leij, and M.T. van Genuchten, 1991, "Modeling the Nonequilibrium Transport of Linearly Interacting Solutes in Porous Media--A Review," *Water Resour. Res.*, Vol. 27, No. 9, pp. 2287~2307.

(5) Villeramaux, J., 1987, "Chemical Engineering Approach to Dynamic Modeling of Linear Chroma-Tography: A Flexible Method for Representing Complex Phenomena from Simple Concepts," *J. Chromatogr.* Vol. 406, pp. 11~26.

(6) Villeramaux, J., 1990, "Dynamics of Linear Interactions in Heterogeneous Media: A Systems Approach," *J. Pet. Sci. Eng.*, Vol. 4, No. 1, pp. 21~30.

(7) Brusseau, M.L., R.E. Jessup, and P.S.C. Rao, 1989, "Modeling the Transport of Solutes Influenced by Multiprocess Nonequilibrium," *Water Resour. Res.*, Vol. 25, No. 9, pp. 1971~1988.

(8) Valocchi, A.J., 1990, "Use of Temporal Moment Analysis to Study Reactive Solute Transport in Aggregated Porous Media," *Geoderma,* Vol. 46, No. 1-3, pp. 233~247.

(9) Haggerty, R., S.M. Gorelick, 1995, "Multiple- Rate Mass-Transfer for Modeling Diffusion and Surface-Reactions in Media with Pore-Scale Heterogeneity," *Water Resour. Res.*, Vol. 31, No. 10, pp. 2383~2400.

(10) Farrell, J., and M. Reinhard, 1994, "Desorption of Halogenated Organics from Model Solids, Sediments, and Soil Under Unsaturated Conditions .2. Kinetics,"

Env. Sci. Tech., Vol. 28, No. 1, pp. 63~72.

(11) Werth, C.J., J.A. Cunningham, P.V. Roberts, and M. Reinhard, 1997, "Effects of Grain-Scale Mass Transfer on the Transport of Volatile Organics Through Sediments .2. Column results," *Water Resour. Res.*, Vol. 33, No. 12, pp. 2727~2740.

(12) Cunningham, J.A., C.J. Werth, M. Reinhard, and P.V. Roberts, 1997, "Effects of Grain-Scale Mass Transfer on the Transport of Volatile Organics Through Sediments .1. Model Development," *Water Resour. Res.*, Vol. 33, No. 12, pp. 2713~2726.

(13) Meigs, L.C., and R.L. Beauheim, 2001, "Tracer Tests in a Fractured Dolomite .1. Experimental Design and Observed Tracer Recoveries," *Water Resour. Res.*, Vol. 37, No. 5, pp. 1113~1128.

(14) Haggerty, R., S.W. Fleming, L.C. Meigs, and M.C. McKenna, 2001, "Tracer Tests in a Fractured Dolomite .2. Analysis of Mass Transfer in Single-Well Injection-Withdrawal Tests," *Water Resour. Res.*, Vol. 37, No. 5, pp. 1129~1142.

(15) Stehfest, H., 1970, "Numerical Inversion Of Laplace Transforms," *Commun. ACM.*, Vol. 13, pp. 47~49.