

## 몬테카를로 모사에 의한 다공질 매체의 수은 세공측정법 분석

김선영 · 유기풍 · 이건홍\*

서강대학교 화학공학과  
\*포항공과대학 화학공학과  
(1992년 2월 21일 접수, 1992년 11월 6일 채택)

### Analysis of Mercury Porosimetry for Porous Media by Monte Carlo Simulation

Sun Young Kim, Ki-Pung Yoo and Kun-Hong Lee\*

Department of Chemical Engineering, Sogang University, C. P. O. 1142, Seoul, Korea  
\*Department of Chemical Engineering, POSTECH, P. O. Box 125, Pohang, Korea  
(Received 21 February 1992; accepted 6 November 1992)

#### 요 약

몬테카를로 모사법을 이용하여 다공질 매체의 세공크기분포 측정에 이용되는 수은 세공측정법의 신뢰도를 조사하였다. 세공의 격자구조를 변화시키면서 동시에 정확하게 세공의 크기분포를 알 수 있는 가상적인 다공질 매체를 컴퓨터상에 설정하여 수은의 침투-후퇴현상을 모사실험하였다. 모사된 다공질 매체들은 2차원 정사각형 및 정삼각형 격자형태를 갖고 있으며, 구형의 세공들이 격자의 교차점에 위치하고 이들을 원통형의 세공들이 연결 배워진 구조를 갖고 있다. 세공의 크기분포는 정규, 이형 그리고 비대칭분포에 대하여 검토되었다. 모사결과, 수은 세공측정법은 세공의 격자형태에 상관없이 대상 다공질 매체의 평균 세공크기는 정확히 측정할 수 있으나, 측정된 평균 세공크기의 분율은 실제 분율보다 높게 측정됨을 알 수 있었다. 또한, 평균 세공크기보다 작은 세공의 분포는 비교적 정확히 측정할 수 있으나, 평균 세공크기보다 큰 세공의 분포는 실제분포보다 낮은 분율로 측정되는 결과를 얻었다.

**Abstract**—By performing Monte Carlo simulation, a reliability of mercury porosimetry, which is widely used for determining the distribution of pore sizes of porous media is investigated. The hypothetical porous media in which the exact distribution of pore sizes for differently given the pore lattice structures are known is constructed on the computer and subsequently the mercury penetration-retraction simulation studies are carried out. The tested types of porous media have 2-D square or hexagonal-triangular lattice structures, respectively, and they have the pore structure as the spherical pores are located in each lattice sites and these pores are bonded by the cylindrical capillary pores according to the given lattice type. Also, the tested media have one of the distributions of pore sizes such as the normal, bimodal and skewed types. As the results, we found that the average pore sizes for such media can be measured accurately by the method of mercury porosimetry. However, the fraction of average distributions of pores measured by the method tends to show higher values than those of the actual fraction. Also, the results show that the actual size of pore sizes smaller than the average pore sizes can be accurately measured, however, the distribution of pores larger than the average pore size is measured as it has lower fraction than those of actual fraction of the distribution.

## 1. 서 론

다공질 매체가 갖는 중요한 특징의 하나는 구조적으로 비 표면적이 매우 큰 점을 예로 들 수 있으며 넓은 접촉면적을 필요로 하는 다양한 분야에서 이와 같은 매체들을 발견할 수 있다. 생명체의 기본 단위인 세포를 비롯하여 토양 및 암석들도 다공성 구조를 갖는 물질로 이루어져 있다. 동일한 추진력(driving force)하에서 일어나는 물질 및 에너지의 전달량은 표면적이 늘어남에 따라 선형적으로 증가하게 된다. 이 때, 다공질 매체는 비 표면적이 커서 접촉면적이 기하급수적으로 증가되므로, 이와 같은 물질을 이용할 때 물질 및 에너지의 전달량을 가장 효율적으로 증가시킬 수 있다. 이와 같은 이유로, 다공질 매체는 오래 전부터 다양한 공학분야에서 관심의 대상이 되어 왔으며, 다양한 용도들이 개발되고 있다. 특히, 고체상의 촉매를 사용하는 화학변환이나 박막을 사용하여 혼합물들을 분리 정제하는 분야에 핵심적인 물질로 폭넓게 응용되고 있다[1-3].

그러나, 다공질 매체의 산업에서의 중요성에 반하여, 아직까지 다공질 매체의 구조 특성이나 성능 등 이들에 연관된 이론적인 기초는 취약한 상태에 머물고 있다. 이론적인 이해에 관련하여 가장 큰 어려움의 하나는 다공질 매체의 구조나 특성을 모델화하거나 규명하는 일이라 할 수 있다. 지금까지 다공질 매체의 특성을 규정하기 위하여 흔히 사용되고 있는 변수로는 공극률, 세공크기분포가 주로 사용되고 있으나, 세공의 형태, 세공들의 연결상태 등도 매우 중요한 변수이다. 그러나 이들 변수들의 특성도 정확하게 정의하거나 측정하기가 쉬운 일이 아니다.

일반적으로 다공질 매체의 고유세공크기분포 해석에는 수은 세공측정법(mercury porosimetry)이 이용되고 있다. 이 방법은 단계적으로 압력을 변화시키면서 대상 다공질 매체에 수은을 침투(penetration)-후퇴(retraction)시키면서 측정된 압력-부피 데이터의 곡선을 토대로 하여 세공의 크기분포를 계산하는 방법이다. 그러나 수은 세공측정법에서는 세공들이 서로 교차하지 않은 나란한 형태의 모세관 다발로 가정하고 있으나, 실제의 다공질 구조에서는 세공의 크기가 불규칙적으로 변하며 동시에 세공들이 서로 교차된다. 따라서, 수은 세공측정법을 이용하여 계산된 세공의 크기분포는 실제의 세공크기분포와는 차이가 발생하게 된다. 또한, 세공구조를 다른 모델인 세공들이 서로 교차하는 격자구조로 가정하면 나란한 모세관 다발 모델로부터 얻은 압력-부피곡선과 서로 다른 결과를 얻게 된다.

따라서, 본 연구에서는 다공질 매체의 세공크기해석에 사용되고 있는 수은 세공측정법의 특성을 분석하여

이 방법이 갖는 장단점과 측정결과의 신뢰도를 조사하고자 하였다. 즉, 세공크기분포를 정확하게 정의할 수 있으며 실제 다공질 매체의 특성을 나타낼 수 있는 가상적인 다공질 매체를 컴퓨터상에서 설정하고, 이에 대하여 몬테카를로 기법을 이용하여 수은 세공측정방법을 전산 모사실험으로 수행함으로써 압력-부피곡선을 얻어낸 후, 이 곡선으로부터 Washburn[4]식을 이용하여 세공의 크기분포를 계산하였다. 이와 같이 계산된 세공의 크기분포와 이미 정확하게 정의된 세공의 크기분포를 비교·분석하므로써 수은 세공측정법의 신빙성 정도를 규명하고자 하였으며, 다공질 매체의 세공크기분포 해석방법을 보완할 수 있는 실험상의 개선 가능성에 대하여 정성적인 검토를 하여 보았다.

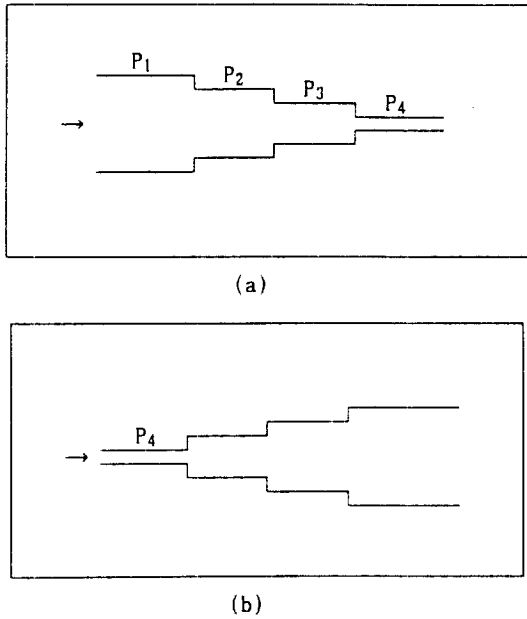
## 2. 다공질 매체의 다공구조 모델화

### 2-1. 수은 세공측정법의 원리와 제한사항

다공질 매체의 고유 세공크기분포를 해석하기 위하여 가장 폭넓게 이용되는 방법은 Ritter와 Drake[5]에 의해 고안된 수은침투 실험방법으로 다음식으로 표현되는 Washburn[4] 모델에 근거를 두고 있다.

$$P = - \frac{4 \gamma \cos \theta}{D} \tag{1}$$

식 (1)에서  $\gamma$ 는 표면장력,  $\theta$ 는 계면의 접촉각,  $D$ 는 세공의 직경 그리고  $P$ 는 수은의 침투압력이다. 이 식은 세공의 직경과 세공으로 수은이 침투하는데 필요한 압력은 서로 반비례하기 때문에 직경이 작은 세공일수록 높은 침투압력이 필요하며, 서로 교차되지 않는 나란한 모세관 다발과 같은 이상적인 다공질 매체에 한하여 식 (1)은 정확한 의미를 갖는다. 그러나, 세공구조가 매우 복잡하게 구성된 실제 다공질 매체에 식 (1)을 적용하는 경우 다음과 같은 취약점을 갖게 된다. 예를 들면, Fig. 1에 개략적으로 도시한 세공구조에서 수은 세공측정법의 취약점이 쉽게 발견된다. Fig. 1(a)의 경우처럼 직경이 큰 실린더형 세공으로부터 직경이 작아지는 세공으로 연결된 세공구조속으로 수은이 침투하는 경우 적용압력을 순차적으로 증가시켜주면( $P_1 < P_2 < P_3 < P_4$ ) 압력이 증가됨에 따라 수은이 순조롭게 침투될 수 있으며, 침투과정이 끝난 후 반대로 감압시키면 침투된 세공으로부터 수은이 용이하게 후퇴될 수 있고, 이로부터 얻어진 수은의 부피데이터를 Washburn식에 적용하여 세공의 크기분포를 계산해 낼 수 있다. 그러나 Fig. 1(b)에 나타난 경우처럼 직경이 순차적으로 증가되는 세공구조에서는, 적용압력  $P_4$ 에서 세공크기가 가장 작은 유입 부분으로부터 수은이 침투되기 시작하면 연결된 세공의

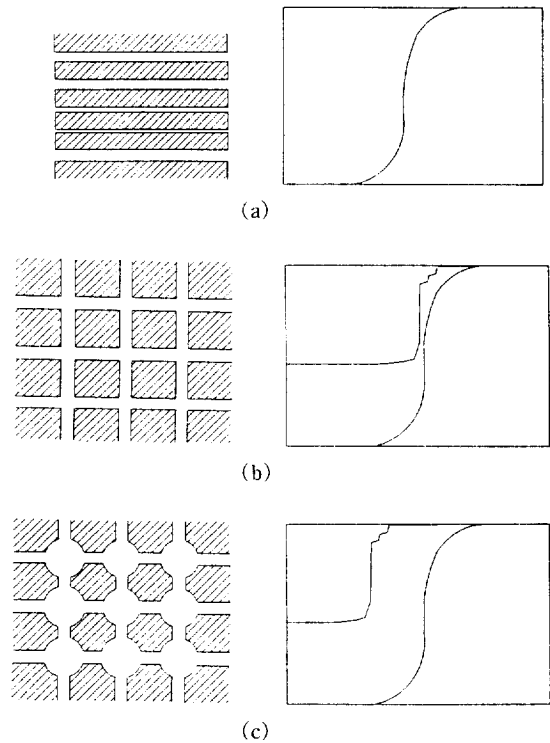


**Fig. 1. Schematic representation of pore structure.**  
 (1) converging pore structure, (b) diverging pore structure.

크기는 모두 첫째 세공크기보다 크므로 동일한 압력에서 연속배워진 모든 세공에 수은이 쉽게 침투된다. 사실상 Fig. 1(a)와 (b)는 동일한 크기분포이지만, 세공들의 배위가 다르기 때문에 측정된 세공의 크기분포가 전혀 다르게 나타나는 문제를 배제할 수 없다. 물론 다공질 매체의 세공분포는 Fig. 1의 경우와 같은 극단적인 분포를 갖기 보다는 크고 작은 세공들이 서로 불규칙하게 배열되어 있으며 동시에 실린더형 세공들이 공간상에 부작위로 배워지는 과정에서 서로 교차되고 이에 따라 또다른 세공구조가 형성될 것이다. 따라서 평행 모세관 세공의 묶음모델(parallel capillary bundle model)을 기본으로 하여 Washburn 식을 이용하는 수은 세공측정방법은 필연적으로 오차를 수반하게 된다.

**2-2. 다공질 매체 구조의 모델화**

다공질 매체에 대하여 수은 침투모사시험을 수행하기 위하여 먼저 세공의 크기분포를 정확히 정의할 수 있으며, 동시에 실제의 다공질 매체의 특성을 나타낼 수 있는 모델이 필요하다. 세공구조 모델을 수학적 측면에서 단순함을 유지하면서, 동시에 세공구조의 특성을 가능한 사실적으로 잘 나타낼 수 있도록 "적절"한 모델로 표현하기란 대단히 어려운 문제이며, 이와 같은 조건을 만족해 주기 위해서는 무엇이 세공구조의 중요한



**Fig. 2. Schematic diagram of pore structure and applied pressure of mercury vs. cumulative volume fraction.**  
 (1) parallel bundle pore structure without entrapment, (b) cylindrical pore network structure, (c) cylindrical-spherical pore network structure.

특성인가를 정의할 필요가 있다. 본 연구에서는 수은 침투 및 후퇴실험에서 얻어지는 부피-압력곡선의 특징들을-히스테레시스(hysteresis), 침적(entrapment) 그리고 S모양의 곡선-모두 지니고 있는 모델은 다공질 매체의 "구조적" 특성을 가능한 사실적으로 묘사하는 것으로 간주하였다.

다공질 매체의 구조를 나타내기 위하여 지금까지 제안되어온 모델들로는 Washburn식이 잘 적용될 수 있는 평행 실린더형 세공묶음 모델과 그 외에, 원통형 세공 그물망 모델(cylindrical pore network) 및 다양한 크기의 세공들이 서로 교차되면서 그물망을 이루게 될 때 교차되는 지점에서 구형의 세공이 새로이 형성된다는 가정하에 제시되는 원통-구형 세공 그물망 모델(cylindrical-sphere network) 등이 제안된 바 있다. Fig. 2에 세공모델의 종류와 이 모델들을 사용하여 수은 침투실험을 수행하였을 때 관찰되는 침투·후퇴 부피곡선을 개략적으로 도시하였다. Fig. 2(a)에 도시한 평행세공 묶음모델은 실제 다공질 매체의 고유세공구조 특성을

나타내지 못하는 것을 직관적으로 알 수 있다. 이 모델에 의하면 수은의 침투와 후퇴의 변화가 동일한 곡선을 따라 일어나게 되어 실제의 수은 후퇴과정 실험에서 관찰되는 히스테레시스 현상은 전혀 관찰되지 않는다. Fig. 2(b)에는 Androutsopoulos와 Mann[6]이 제안한 바 있는 세공 그물망 모델을 개략적으로 나타내었다. 이 모델의 경우는 원통형 세공들이 서로 교차되는 그물망구조를 묘사하고 있으며 이로 인하여 세공내에 침투된 수은의 일부가 후퇴되지 않고 세공내에 침적과 히스테레시스 현상이 관찰될 수 있다. 그러나 실제 실험에서는 수은의 침투곡선과 후퇴곡선의 변곡구간이 서로 다른 적용압력에서 관측되는데 반하여 이 모델에서는 거의 동일한 압력에서 변곡구간이 관찰된다. 한편, Park과 Ihm[7]은 퍼코레이션(percolation) 이론을 이용하여 수은의 합체(coalescence)와 침적이 일어나지 않는 가설을 제안하여 침투와 후퇴과정에서의 히스테레시스와 침적현상을 해석한 바 있다.

Conner[8] 등은 Fig. 2(c)와 같이 서로 크기가 다른 세공들이 교차되는 지점에서는 세공의 구조를 구형구조로 간주한 원통-구형 세공 그물망 모델을 제안한 바 있다. 또한, Maygoita[9, 10] 등은 원통형 세공의 크기가 결정되면, 교차되는 부분의 구형 세공의 크기는 인접한 원통형 세공보다 같거나 큰 직경을 갖도록 확률적으로 정의하는 자기-신뢰법(self-consistency method)을 제안하였다. 원통-구형 세공 그물망 모델에 의하면 침투와 후퇴곡선의 변곡점이 차이를 나타내며, 침적 등의 제반 특성이 잘 묘사되고 있어 현재로서는 다공성 물질의 고유 세공구조를 가장 사실적으로 표현하는 모델의 하나로 인정되고 있다. 즉, 세공들이 교차되는 부분에서는 구조적으로 특이성이 존재함을 예측할 수 있다.

따라서, 본 연구에서는 원통-구형 기공 그물망 구조 모델을 다공질 매체의 세공구조로 사용하였으며, 또한 모사실험 수행과정에서 세공격자구조(pore lattice structure)의 영향을 살펴보기 위하여 일반적으로 이용하는 사각형 격자(square lattice) 구조외에 삼각형 격자(hexagonal-triangular lattice)구조에 대하여 모사실험을 수행하였다.

2-3. 세공구조의 전산모사 알고리즘구성

원통-구형 세공 그물망 모델에 근거한 세공구조를 모사하기 위해서는 그물망구조상에서 크기가 서로 다른 원통형 세공들이 무작위적으로 교차될 때 형성되는 구형 세공과 이들 세공의 크기들을 배정하는 방법이 수립되어야 한다. 원통형 세공들이 교차되는 영역에서 구성되는 구형 세공의 반경은 교차되는 원통형 세공들의 반경보다는 최소한 같거나 크다는 가정하에서 구형 세

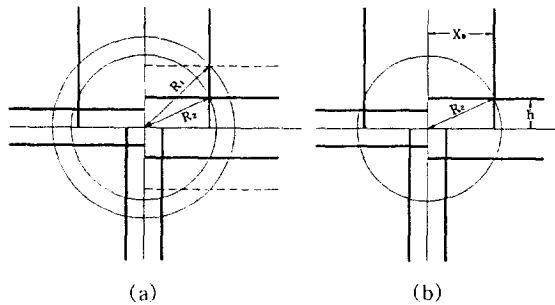


Fig. 3. Determining the radius, r, of sphere and the duplicated volume and surface area.

(1) the case of  $R_1 \geq r \geq R_2$ , (b) the case of  $r = R_2$ .

공과 원통형 세공의 크기분포에 따라 이들의 크기를 배정할 수 있다. 즉, 원통형 세공크기분포를 다공질 매체에 배정할 때 원통형 세공 및 구형 세공 각각의 분포곡선이 서로 독립적인 구간에 놓여 있거나 일부분이 서로 중첩되거나, 완전히 중첩되어 단일 크기분포곡선으로 나타나는 세 가지의 상황이 가능하게 된다. 그러나 실제로는 원통세공과 구형세공의 크기분포는 서로 독립적인 분포를 갖거나 일부가 중첩되는 분포를 갖게 되며, Androutsopoulos와 Mann[6]의 경우처럼 세공들이 교차되는 부분을 구별하지 않고 완전히 중첩되는 경우는 드물다.

또한 크기가 다른 세공들을 격자그물망에 배정하는 순서로는 먼저 원통형 세공의 크기분포를 설정한 후 이 분포에 근거하여 구형 세공을 격자내에 배정할 수 있고, 그 반대의 경우로 구형 세공 크기분포를 먼저 격자내에 배정한 다음 원통형 세공의 크기분포를 배정하거나 또는 동시에 원통형 세공과 구형 세공의 크기를 교대로 배정할 수 있다.

본 연구에서는 원통형 세공들이 교차하는 영역에서의 구조는 구형 세공의 형태를 취하게 된다는 가정을 도입하였으며, 구형 세공의 크기는 원통형 세공의 크기분포와 독립적이 아니라, 교차되는 원통형 세공들의 크기에 비례하도록 다음과 같이 결정하였다. Fig. 3(a)의 경우는 교차되는 원통형 세공들 가운데 첫 번째와 두 번째로 큰 세공의 반경을 밀변과 높이로 하는 직각삼각형의 빗변  $R_2$ 와, 첫 번째로 큰 원통형 세공의 반경을 밀변과 높이로 하는 직각삼각형의 빗변  $R_1$ 에 의해 구형 세공의 반경을 결정하는 방법과, Fig. 3(b)와 같이 교차되는 원통형 세공들 가운데서 첫 번째와 두 번째로 큰 세공의 반경을 밀변과 높이로 하는 직각삼각형의 빗변을 구형 세공의 반경으로 하였다. 첫 번째 방법에서는 몬테카를로 모사기법을 도입하여 0.0부터 1.0사이에서 균일한

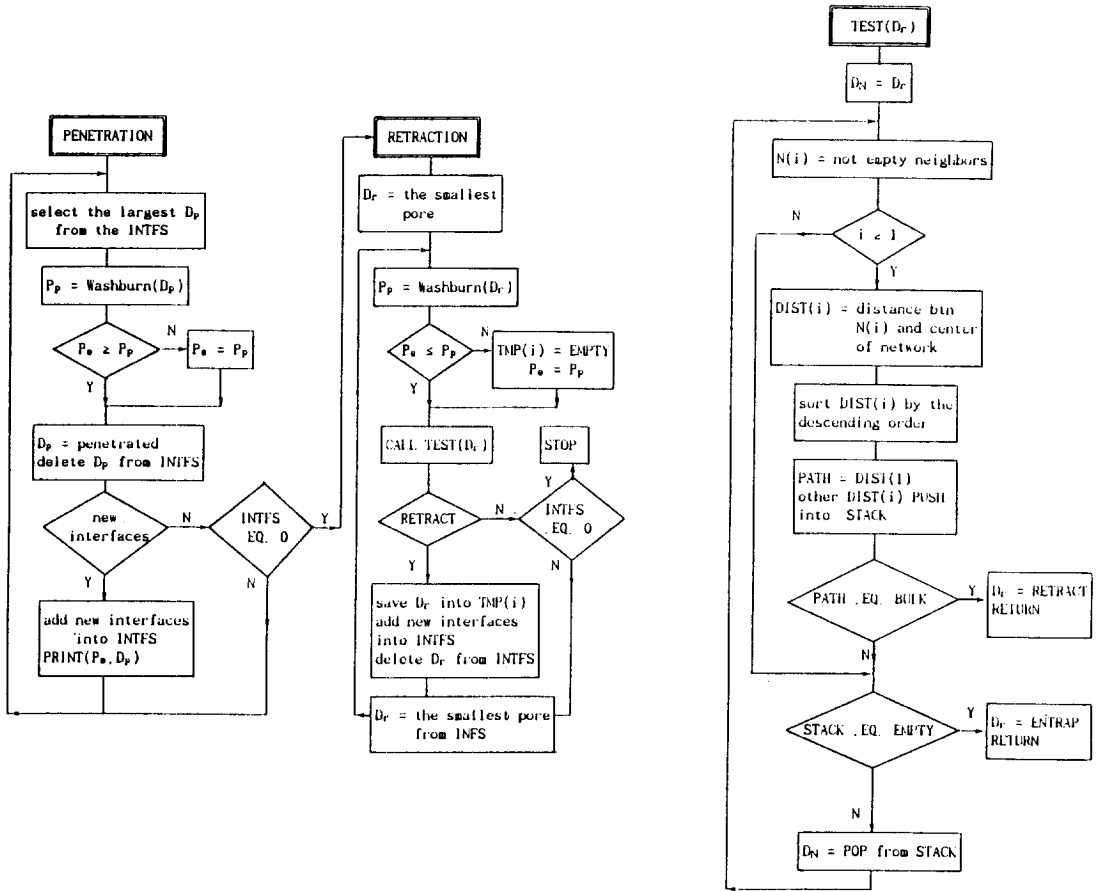


Fig. 4. The flow chart of the penetration and retraction process.

분포의 난수(random number), RN을 발생시키고, 이를 식 (2)에 적용하여 구형 세공의 반경  $r$ 을 결정하였다. 따라서 첫 번째 방법에 의하면 구형 세공의 반경  $r$ 은  $R_2 \leq r \leq R_1$  범위에 있으며, 두 번째 방법에 따르면  $r = R_2$ 로 계산된다. 이와 같은 방법을 따르면 구형 세공 중심간의 거리는 일정하지만 원통형 세공의 길이는 각각 다르게 된다.

$$r = R_2 + |R_1 - R_2| * RN \quad (2)$$

이와 같이 두 가지 형태의 세공구조들이 교차될 때 중첩되는 부분의 부피와 표면적의 계산은 Fig. 3(b)의 기호를 이용하면 다음의 식과 같아지고 이들은 세공의 부피와 표면적 계산에서 제외시켰다.

$$V_{dup} = \pi h^2 x_0 + \frac{2}{3} \pi R_2^3 - \pi x_0 \left( R_2^2 - \frac{x_0^2}{3} \right) \quad (3)$$

$$S_{dup} = 2 \pi R_2 (R_2 - x_0) \quad (4)$$

지금까지 검토된 방법들은 다공질 매체의 세공격자 구조가 사각형이거나 삼각형의 그물망 구조를 갖는 경우에 대하여 동일하게 적용시킬 수 있으며 이 때 사각형 격자에서는 하나의 구형 세공에 네 개의 원통형 세공이 배위되고 삼각형의 경우는 여섯 개의 원통형 세공들이 배위된다.

본 연구에서는 가능한 세공구조의 크기분포의 다양성을 고려하기 위하여 정규분포(normal), 이형분포(bimodal), 비대칭분포(skew) 등 세 가지의 세공크기분포 형태에 대하여 각각 검토하였으며, 또한 그물망 구조 변화에 따른 영향을 검토하기 위하여 사각 및 삼각형 구조에 대하여 각각 전산모사를 수행하였다.

### 3. 수은 침투 모사실험 방법

수은 침투법에 의한 세공크기 측정 모사실험은 침투 실험과 후퇴실험으로 나뉘어지며, 실험전에 세공내의

유체는 모두 제거시킨 진공조건하에서 수립한 알고리즘을 단계적으로 검토하면 다음과 같다. 이 알고리즘은 사각 및 삼각형의 격자그물망 구조에 대하여 동일하게 적용될 수 있으며 Fig. 4에 프로그램 흐름도를 나타내었다.

(1) 격자구조의 형태와 크기(세공들의 개수) 그리고 원통형 세공의 크기분포의 형태, 평균 및 분산을 설정한다. 격자상에 원형 세공들을 난수를 발생시켜 무작위적으로 배위시킨 후에 구형 세공들의 크기는 인접한 원통형 세공들의 크기와 식 (2)에 의하여 결정한다.

(2) 앞서 언급한 격자구조를 갖는 다공질 매체의 외부는 가상적인 세공들로 둘러 쌓여 있으며, 이들 세공의 크기는 충분히 커서 침투실험이 시작되기 전에 이미 수은이 침투되어 있는 상태로 하였다. 이 가상적인 세공들은 수은의 걸보기상(bulk phase)을 의미하며 수은의 침투와 후퇴과정에 수반되는 경로탐색시에 매번 격자그물망 구조의 경계면을 검색하는 과정을 피하기 위함이다.

(3) 수은 침투실험시, 수은과 계면을 이루고 있는 빈 세공들 가운데서 수은의 압력을 Washburn식에 의하여 계산된 직경과 크기가 같거나 크면 세공으로 수은의 침투가 개시된다.

(4) 세공에 수은의 침투가 개시되면 새로운 수은의 계면이 생성되고, 이 계면과 연결된 빈 세공들중에서 현재 적용된 압력에서 수은의 침투가 가능한 세공들중에서 현재 적용된 압력에서 수은의 침투가 가능한 세공과 이보다 직경이 큰 세공이 연결되어 있으면 수은은 계속해서 해당 세공들로 침투된다.

(5) 계면과 인접한 빈 세공들중에서 적용압력에서 수은의 침투가 가능한 세공이나 이보다 직경이 큰 세공이 더이상 존재하지 않으면 현재의 수은압력에 의하여 세공내로 침투한 수은의 전체부피를 계산하고 적용압력을 증가시켜 수은 침투실험이 재개된다.

(6) 이상의 (3)-(5) 절차를 적용압력을 순차적으로 증가시키면서 모든 세공과 구형 세공에 수은이 침투될 때까지 모사실험을 수행한다.

(7) 침투과정이 종료되면 Washburn식을 이용하여 압력-부피데이터를 세공의 직경분포로 환산하면 각 직경에 대한 부피분율이 계산되고 이로부터 표면적이 계산된다.

(8) 수은 침투과정이 끝난 후 수은의 적용압력을 낮추기 시작하면 마지막으로 수은 침투가 진행되었던 세공, 즉 직경이 가장 작은 세공으로부터 적용압력에 따라 수은의 후퇴가 진행되어 새로운 계면들이 형성된다.

(9) 수은계면을 형성한 세공들중에서 수은압력에 상응하는 직경보다 작거나 같은 세공내의 수은은 후퇴가

가능하다.

(10) 그러나 수은후퇴가 가능하기 위해서는 수은의 걸보기상까지 최소한 한 개 이상의 연속적인 수은의 후퇴경로가 존재하여야 한다. 사각형 그물 구조에서 하나의 구형 세공은 최대로 세 개의 세공을, 삼각형에서는 다섯 개의 세공들중에서 바로 인접한 다음번의 후퇴경로로 선택할 수 있다. 만약 2개 이상의 후퇴경로가 가능하게 되는 경우에는 가장 빠르게 수은의 걸보기상에 도달할 수 있는 후퇴경로를 선택한다. 나머지는 경로가 긴 것부터 스택(stack) 기억장소에 저장한다.

(11) 만약 수은이 연속적으로 이어진 후퇴경로를 탐색하여 빠져나가다 도중에 수은 연결이 끊기는 경우에는 스택에서 다시 새로운 경로를 꺼내오며 스택이 완전히 비(empty)어도 수은의 걸보기상에 도달하지 못하면, 후퇴 가능성이 탐색되었던 세공내의 수은은 갇히게 되어 침적된다.

(12) 그러나 수은이 연속적으로 이어진 경로를 탐색하여 후퇴가 가능한 것으로 확인되어도, 현재의 수은 압력에서 수은의 가능한 세공이 더 이상 존재하지 않을 때까지 수은이 침투되어 있는 것으로 간주한다. 이와 같은 이유는 하나의 수은압력에서 수은의 후퇴가 가능한 세공들이 여러 개 있는 경우, 먼저 경로탐색을 하여 수은의 후퇴가 일어난 세공을 빈세공으로 하면 나머지 세공들의 수은 후퇴경로가 차단될 수도 있기 때문이다. 따라서 현재의 압력에서 후퇴가 가능한 세공들이 더 이상 존재하지 않는 시점에서 후퇴가 가능하였던 모든 세공들의 수은을 후퇴된 것으로 간주한다.

(13) 나머지 계면들중에서 가장 작은 세공에 상응하는 수은의 압력으로 적용압력을 감압시키고 과정 (9)부터 후퇴과정을 반복한다.

(14) 계면을 형성한 모든 세공들에 대하여 후퇴실험이 완료되면 후퇴과정을 종료시킨다. 후퇴된 수은의 누적부피와 침투시의 누적부피와의 차이는 수은의 후퇴 실험에서 세공내에 침적된 수은의 양으로 간주한다.

#### 4. 결과 및 고찰

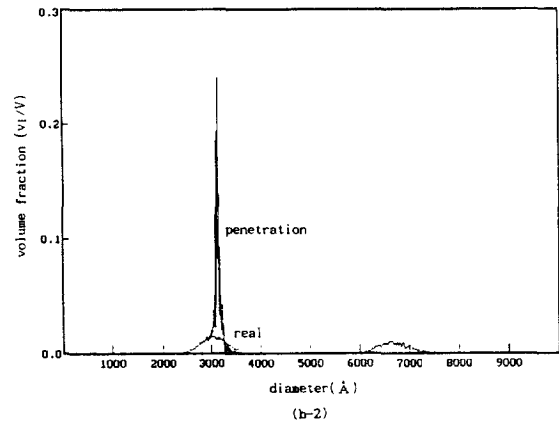
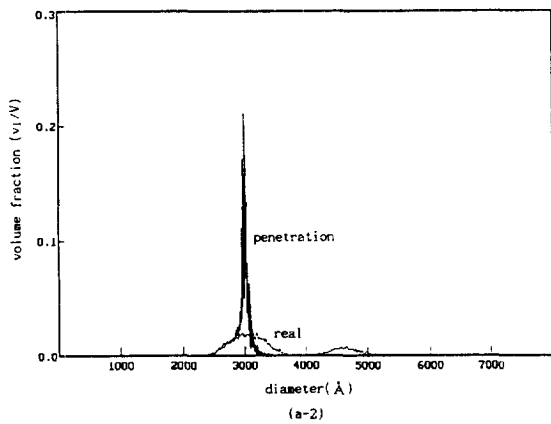
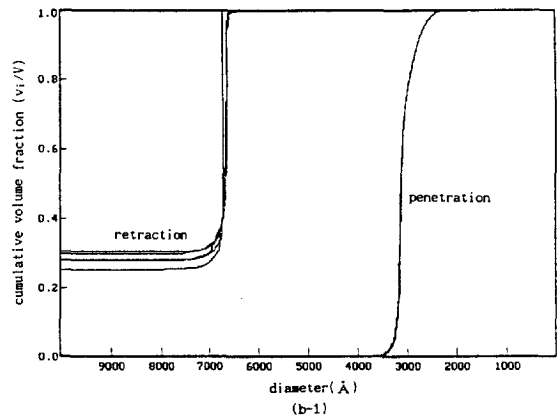
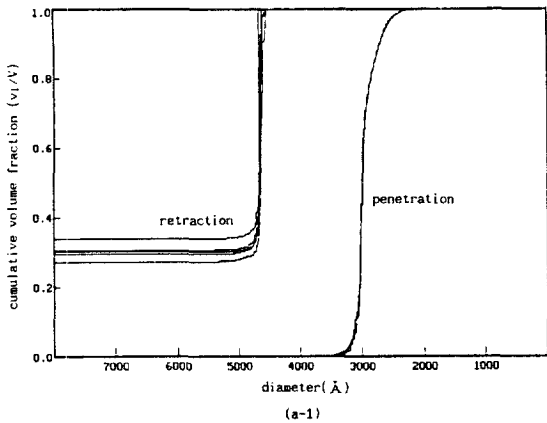
몬테카를로 기법을 이용하여 원통형 세공의 크기분포를 그물 구조에 배정한 다음, 이에 의거하여 구형 세공의 크기를 결정하고 앞서 언급한 알고리즘에 따라서 전산모사를 수행하였다. 일반적으로 세공크기분포 모사실험에서는 다공질 매체에 대한 격자의 형태와 격자의 크기영향을 고려하여야 하는데 이 분야에서 지금까지 보고된 연구사례들에서는 이와 같은 모사격자 크기의 영향을 신중히 고려하지 않은 경우가 많다. 따라서, 본

**Table 1. The entrapment fraction with varying the network size**

Size of network	Entrapment fraction ( $V_{ret}/V_{pen}$ )	
	Square network	Triangular network
20×20	0.112	0.081
60×60	0.273	0.205
80×80	0.295	0.277
100×100	0.301	0.280
120×120	0.302	0.281

연구에서는 모사실험을 수행하기에 앞서 격자구조의 크기변화에 따른 영향을 먼저 검토하였다. Table 1에 세공의 평균크기가  $\mu=3000 \text{ \AA}$ , 표준편차  $\sigma=300$ 인 정규분포에 대하여 삼각 및 사각형의 격자그물망의 크기를 변화시키면서 세공내에 침적되는 수은의 부피변화 결

과를 수록하였다. 격자의 크기가 증가됨에 따라 기공내 침적되는 수은의 양도 증가하지만 격자의 크기가  $|80 \times 80|$  이상부터는 침적되는 양이 거의 일정한 값에 수렴하였다. 이와 같은 모사실험결과에 의하면 침투하였던 수은이 모두 빠져나오지 못하는 침적현상은 세공과 구형 세공의 크기배열이 무작위적이기 때문에 수은이 후퇴된 빈세공들의 무작위적 분포효과로 인하여 수은의 연속 진행 경로가 차단되어 고립되기 때문이며, 그물망 구조의 크기가 작은 경우에는 표면에 존재하는 세공의 수가 전체 세공중 큰 비율을 차지하므로 이와 같은 현상이 일어날 가능성이 작아진다. 따라서 그물 구조의 크기를  $|100 \times 100|$  이상으로 하는 경우에는 격자크기 변화에 영향을 받지 않는 모사실험결과를 얻을 수 있을 것으로 생각되어 본 연구에서는  $|100 \times 100|$ 의 격자그물 구조를 대상으로 하였다.



**Fig. 5. (a-1) Volume fraction of penetration and retraction for normal distribution in square network ( $\mu=3000, \sigma=300$ ).**

**(a-2) Comparison RSD with the result of penetration.**

**Fig. 5. (b-1) Volume fraction of penetration and retraction for normal distribution in triangular network ( $\mu=3000, \sigma=300$ ).**

**(b-2) Comparison RSD with the result of penetration.**

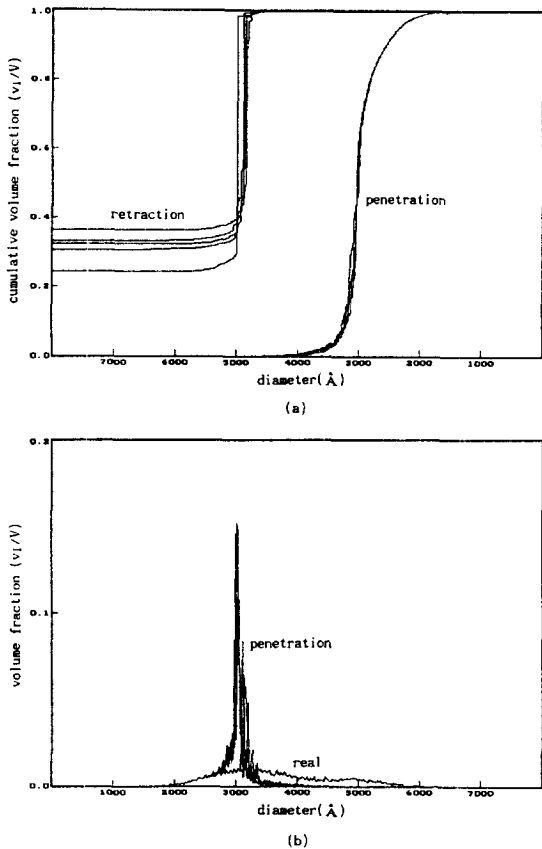


Fig. 6. (a) Volume fraction of penetration and retraction for normal distribution in square network( $\mu=3000$ ,  $\sigma=500$ ).  
(b) Comparison RSD with the result of penetration.

먼저 사각 및 삼각형의 세공격자 그물망 구조를 갖는 가상적인 다공질 매체를 설계하여 세공의 평균크기  $\mu=3000$  Å과 이의 세공크기 표준편차  $\sigma=300$ 의 세공크기 정규분포값에 대하여 각 모사조건에서 세공의 배위를 무작위로 바꾸어 5회 반복 모사실험을 수행한 결과를 Fig. 5에 나타내었다. 이 때 구형 세공의 크기는 Fig. 3(a)에 도시한 방법에 따라 세공의 크기를 결정하였고, 세공 크기분포가 중첩이 나타나지 않는 경우에 대한 결과이다. Fig. 5(a-1)는 사각형 격자 구조에 대하여 해당 세공의 크기분포에 따른 수은 침투-후퇴시의 누적 부피분율을 나타낸 것이며, Fig. 5(a-2)는 수은 침투과정에서의 누적 부피분율의 변화를 Washburn식을 사용하여 계산된 세공의 크기분포와 모사실험 개시전에 제시한 세공과 구형 세공의 고유크기분포도를 서로 비교한 결과이다. Fig. 5(b-1)과 Fig. 5(b-2)는 동일한 실험조건에

서 삼각형 격자구조에 적용한 모사실험을 수행한 결과이다.

사각형과 삼각형의 격자구조 형태 각각에 대한 실험 결과의 차이는 크지 않은 것으로 나타났다. Fig. 5에서 수은 침투-후퇴곡선의 변곡점은 세공과 구형 세공의 평균크기와 서로 일치하며, 이들의 분포도에서는 침투 모사 실험결과와 고유크기분포의 평균값 부근에서 훨씬 큰 최대치를 나타내며, 평균보다 큰 부분에 대하여는 매우 적은 분포를 나타낸다. 특히, 구형 세공의 분포에 대해서는 모사실험을 통해서 예측할 수 없었다. 이와 같은 현상은 직경이 작은 세공들과 직경이 큰 세공들의 연속배위에 의하여 유발되는 것으로서, 이와 같은 영향을 본 연구에서 “가려짐 효과(overlapping effect)”로 이름하였다. 한편, 연결도가 6과 4인 삼각형과 사각형 격자구조에서 수은의 침투량을 비교하여 보면, 삼각형 격자구조에서 적게 나타났으며, 이는 가능한 수은의 후퇴경로가 연결도에 비례하는 것으로 추측할 수 있다.

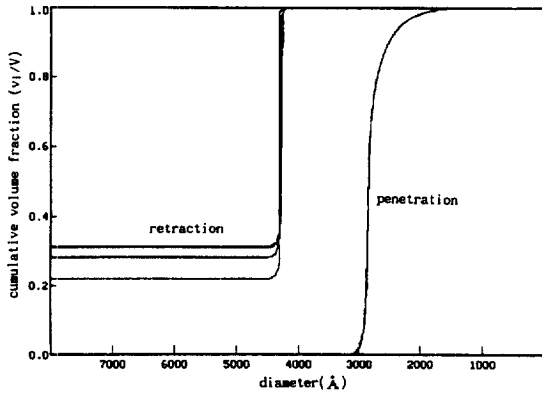
Fig. 6은 사각형 격자그물망 구조에서 세공의 평균크기  $\mu=3000$  Å과 표준편차  $\sigma=500$ 인 경우에 대한 결과인데, 이 경우는 구형 세공의 크기를 Fig. 3(b)에 제시한 방법에 의하여 결정하고 세공과 구형 세공의 크기분포가 서로 중첩된 고유 세공크기 정규분포에 대한 모사실험 결과이다. Fig. 5와 비교하여 볼 때 세공크기분포가 보다 넓은 것 이외에는 정성적인 차이는 거의 없는 것으로 나타났다. 즉, 세공과 구형 세공의 크기분포가 중첩되는 효과는 수은 침투법으로는 분간하기가 어렵다.

Fig. 7, 8에서는 구형 세공의 크기를 Fig. 4(a) 방법에 의하여 결정하고 세공의 고유크기분포가 정규분포를 갖지 않는 경우에 대하여 얻어진 결과들을 제시한 것이다. Fig. 7에 나타낸 결과는 사각형과 삼각형 격자그물망 구조에서 식 (4)와 같은 대수-정규분포(log-normal) 형태의 세공크기분포로 세공의 크기가 큰 쪽으로 편중(skew)된 경우에 대한 것으로  $\mu=4.5$ 와  $\sigma=0.8$ 인 경우이다.

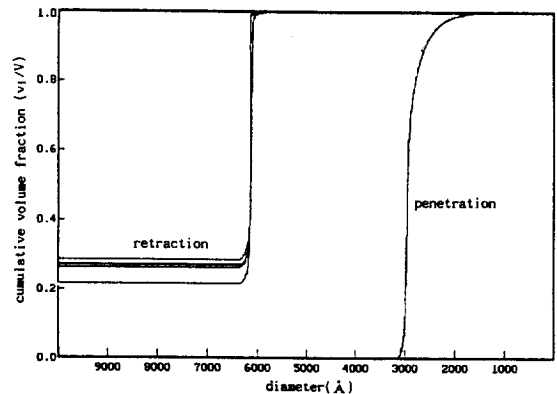
$$F(D) = \frac{1}{D \sigma (2\pi)^{1/2}} \exp\left(-\frac{(\ln D - \mu)^2}{2 \sigma^2}\right) \quad (5)$$

개략적인 특성은 정규분포의 경우와 유사하지만, “S”자 형태의 수은 침투곡선은 비대칭으로 끝부분이 시작부분보다 길어지는데 이와 같은 차이는 직경이 작은 세공의 고유분포가 적기 때문인 것으로 생각된다.

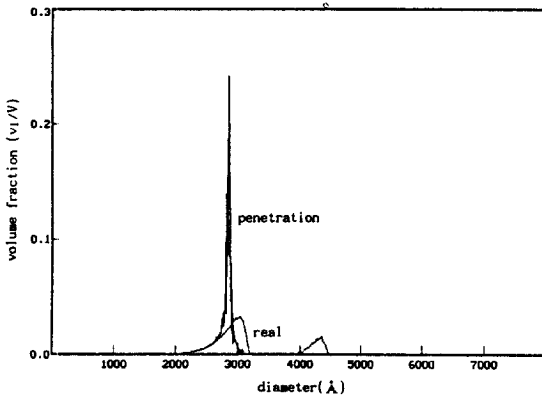
Fig. 8에서는 각각의 격자그물망 구조에서 앞의 분포와는 반대로 평균분포가 작은 쪽으로 치우쳐 있는 세공 고유분포를 토대로 한 결과이다. Fig. 7의 결과와 유사하며, 직경이 작은 세공들의 분포가 많으므로 침투곡선의 시작부분이 끝나는 부분보다 길어진 결과를 얻었



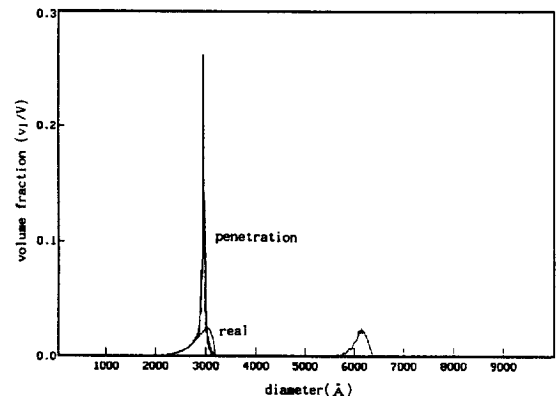
(a-1)



(b-1)



(a-2)



(b-2)

**Fig. 7. (a-1) Volume fraction of penetration and retraction for skew-right distribution in square network.**

**(a-2) Comparison RSD with the result of penetration.**

**Fig. 7. (b-1) Volume fraction of penetration and retraction for skew-right distribution in triangular network.**

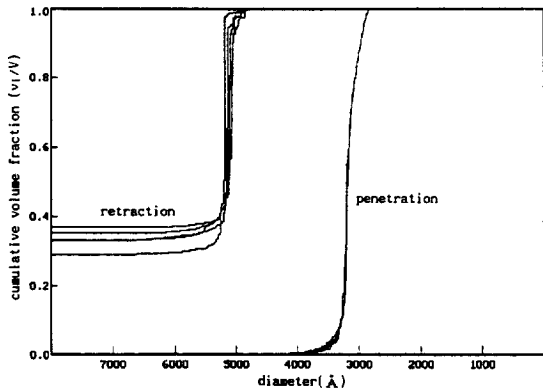
**(b-2) Comparison RSD with the result of penetration.**

다. 수는 침투법 모사에 의한 세공크기분포 실험결과와 비교할 때 Fig. 7의 경우처럼 세공의 크기분포가 세공의 직경이 작은 쪽으로 치우친 경우에는 아래로 불룩한 형태로 단조증가하는 반면 Fig. 8의 경우에는 위로 불룩한 형태로 증가하다가 다시 아래로 불룩한 형태로 증가하였다. 이 때의 변곡영역은 고유세공크기분포에서 최대값을 갖는 영역과 일치하는 결과를 얻었다.

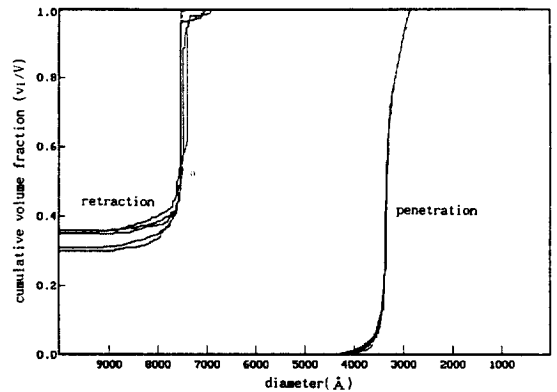
한편, 수는 침투법에 의한 모사실험결과는 세공크기의 평균분포보다 큰 쪽에 대하여 더 큰 오차가 발생하므로 직관적으로는 세공크기가 평균분포보다 큰 쪽으로 치우쳐 있는 경우가 표면적 계산시 발생하는 오차보다 더 클 것으로 예측할 수 있으나 모사실험결과는 세공크기가 평균보다 작은 쪽으로 치우친 경우 표면적의 계산 오차가 더욱 큰 것으로 나타났다. 작은 쪽으로 치우친 경우

삼각형구조에서는 약 15%, 사각형구조에서는 27%의 오차가 발생되었으며 큰 쪽으로 치우친 경우 각각 10% 및 20% 정도 고유세공크기분포보다 큰 값을 갖는 것으로 나타났다. 큰 쪽으로 치우친 경우에는 직경이 큰 세공의 분포가 직경이 작은 세공의 분포보다 많으므로 직경이 작은 세공에 의한 가려짐 효과가 적어지기 때문이다.

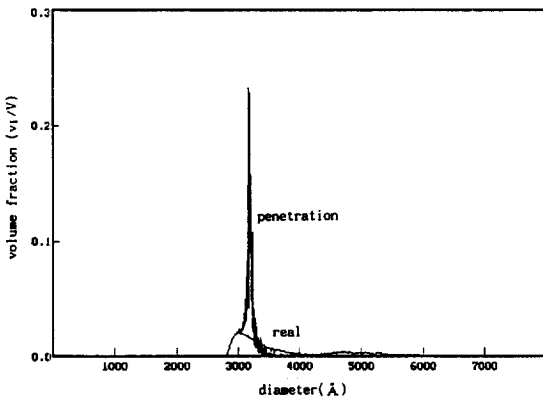
마지막으로 Fig. 9에는 2가지 격자그물망 구조에 대하여 세공크기분포가 이형분포를 갖고 평균 세공크기  $\mu=1500$  및  $3000 \text{ \AA}$  그리고  $\sigma=150$ 인 경우에 대한 결과이다. 침투모사 실험에서는 침투곡선에 수평한 전이 구간이 나타나며, 사각형 그물구조의 분포도의 경우 고유세공크기분포 평균이 작은 쪽에서는 고유크기분포보다 크게, 큰 쪽에서는 고유크기분포보다 작게 예측



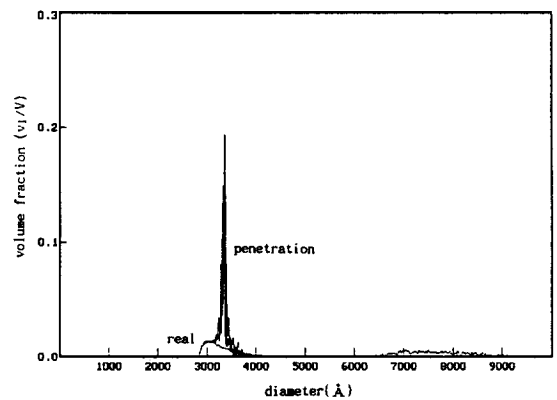
(a-1)



(b-1)



(a-2)



(b-2)

Fig. 8. (a-1) Volume fraction of penetration and retraction for skew-left distribution in square network.

(a-2) Comparison RSD with the result of penetration.

Fig. 8. (b-1) Volume fraction of penetration and retraction for skew-left distribution in triangular network.

(b-2) Comparison RSD with the result of penetration.

되는 반면, 삼각형의 분포도에서 보면 사각형 격자그물망 구조와 마찬가지로 모사실험값이 작게 예측되었으나 작은 쪽에서는 매우 정확하게 예측되어 고유세공 크기분포와 수은 침투실험으로부터 얻어낸 분포가 서로 중첩되어 하나의 크기분포 곡선을 나타낸다.

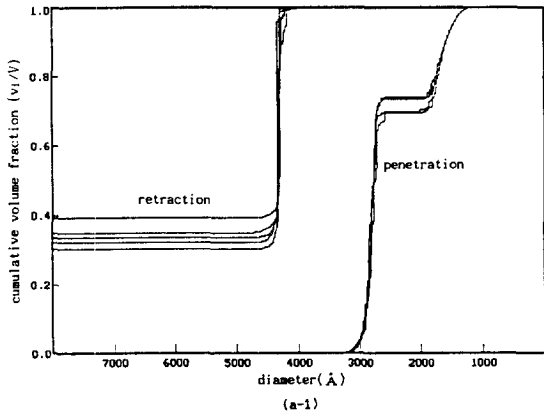
### 5. 결 론

다공질 매체의 고유세공의 크기분포를 분석하기 위하여 폭넓게 이용되어온 수은 침투법(mercury porosimetry)의 장단점 또는 신뢰도를 검토하기 위하여 몬테카를로 기법을 토대로 한 가상적인 다공질 매체에 대한 모사실험결과 다음의 결론을 얻어내었다.

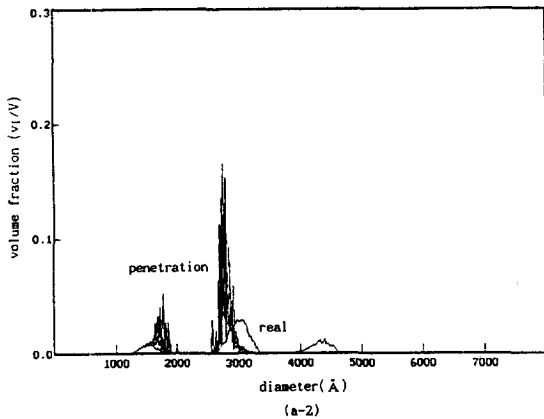
그물격자구조망의 크기가 증가됨에 따라 수은의 침

적량이 비례하여 증가되지만 격자의 크기가 180×80 이상부터는 수은의 침적정도가 일정한 값으로 수렴한다. 이와 같은 원인은 원통형 세공과 구형 세공의 크기 차이에 의한 병목현상과 함께 수은이 침투후 후퇴된 빈 원통형 세공과 구형 세공의 위치와 크기분포가 무작위적으로 형성되어 유효 병목(effective ink-bottle) 효과를 나타내기 때문이다. 아울러 다공질 매체 모사실험계의 격자크기에 대한 신중한 검토가 있어야 크기에 영향을 받지 않는 모사실험결과를 얻어낼 수 있다.

“가려짐 효과”로 인하여 실제 세공크기분포의 평균보다 크기가 작은 분포에 대하여는 세공의 크기분포를 잘 예측하지만 평균크기보다 큰 분포에 대하여는 신뢰도가 매우 낮은 예측을 얻게 된다. 따라서 수은 세공 측정법에 의하면 고유세공분포의 개형과 평균값에 대한



(a-1)



(a-2)

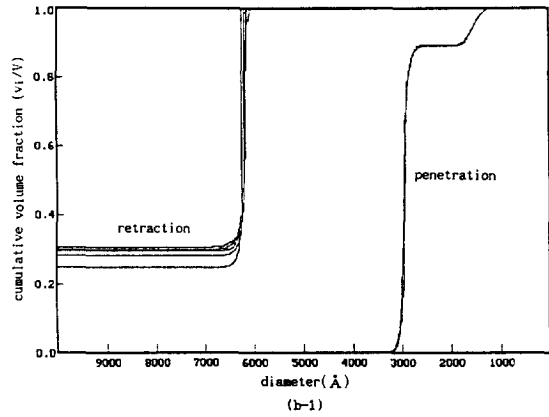
Fig. 9. (a-1) Volume fraction of penetration and retraction for bimodal distribution in square network ( $\mu_1=3000, \mu_2=1500, \sigma=150$ ).

(a-2) Comparison RSD with the result of penetration.

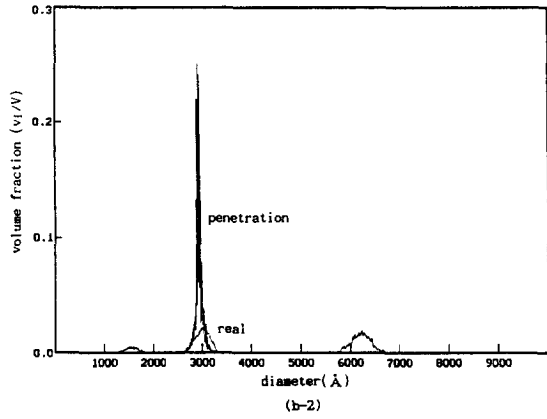
추측만이 가능하리라 예상된다.

격자그물망 구조의 형태변화에는(예, 사각 및 삼각형 등) 크게 영향을 받지 않는 것으로 나타났다. 그러나 세공의 연결도가 6인 삼각형 격자구조에서는 연결도가 4인 사각형 격자구조와는 달리 bimodal 분포에서 작은 세공들의 분포는 정확하게 예측을 하며, 수은의 침적량은 삼각형이 사각형 격자구조보다 전반적으로 적게 나타나므로 전산모사 실험시에는 연결도에 대한 신중한 고려가 있어야 한다. 그러나 침적되는 수은의 양에 영향을 주는 요인으로는 격자구조의 연결도와 크기분포의 분산으로 볼 수 있으나, 실제로는 두 가지 요인이 동시에 작용할 수 있으므로 수은 세공측정법의 결과만 보고 이들을 해석하기는 어렵다.

구형 세공과 원통형 세공의 크기분포가 서로 독립적



(b-1)



(b-2)

Fig. 9. (b-1) Volume fraction of penetration and retraction for bimodal distribution in triangular network ( $\mu_1=3000, \mu_2=1500, \sigma=150$ ).

(b-2) Comparison RSD with the result of penetration.

인 것으로 가정하기 보다는 본 연구에서 제시한 바와 같이 물리적인 의미를 고려하여 교차되는 원통형 세공들의 크기에 의하여 구형 세공의 크기를 계산하는 방법이 보다 타당할 것으로 여겨진다.

### 감 사

본 연구자중 김선영은 대우학술재단의 "Post-Graduate 장학연구 지원"에 의하여 본 연구를 수행하였으며, 대우재단에 깊은 감사를 드립니다. 아울러 본 연구에 귀중한 조언을 주신 포항공대 화공과의 남인식 교수님께 감사를 드립니다.

### 사용기호

D : diameter of pore [ $\text{\AA}$ ]  
 P : applied pressure of mercury [atm]  
 r : radius of spherical pore [ $\text{\AA}$ ]  
 R<sub>i</sub> : ranges of radius of spherical pore [ $\text{\AA}$ ]  
 RN : random number between 0.0 and 1.0  
 S<sub>dup</sub> : duplicated surface area between cylindrical pore and spherical pore [ $\text{\AA}^2$ ]  
 V<sub>dup</sub> : duplicated volume between cylindrical pore and spherical pore [ $\text{\AA}^3$ ]  
 $\gamma$  : surface tension of mercury [480 dyn/cm]  
 $\theta$  : contact angle of mercury [ $140^\circ$ ]  
 $\mu$  : mean diameter [ $\text{\AA}$ ]  
 $\sigma$  : standard deviation

### 참고문헌

1. Dullien, F. A. L.: "Porous Media Fluid Transport and Pore Structure", Academic Press, London (1979).
2. Glaves, C. L., Davis, P. J., Moore, K. A., Smith, D. M. and Hsieh, P.: *J. Colloid Interface Sci.*, **133**, 377 (1989).
3. Yanuka, M.: *J. Colloid Interface Sci.*, **127**, 48(1989).
4. Ritter, H. L. and Drake, L. C.: *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, **17**, 782(1945).
5. Washburn, E. W.: *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, **7**, 115(1921).
6. Androutsopoulos, G. P. and Mann, R.: *Chem. Eng. Sci.*, **34**, 1203(1979).
7. Park, C. Y. and Ihm, S. K.: *AIChE J.*, **36**, 1641 (1990).
8. Conner, W. C., Lane, A. M., Ng, K. M. and Goldblatt: *J. of Catalysis*, **83**, 336(1983).
9. Mayagoitia, V., Javier Cruz, M. and Rojas, F.: *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **85**, 2071(1989).
10. Javier Cruz, M., Mayagoitia, V. and Rojas, F.: *ibid.*, 2079(1989).