

가스 크로마토그래피 컬럼의 유동특성에 대한 수치적 연구

김 태 안^{1*}, 김 윤 제²A NUMERICAL STUDY ON THE FLOW CHARACTERISTICS
OF GAS CHROMATOGRAPHIC COLUMN

T.-A. Kim and Youn J. Kim

Gas Chromatography (GC) is a wisely technique used for the separation and analysis of liquid and gas sample. Separation of the sample vapors is achieved via their differential migration through a capillary column with an insert carrier gas. The identity and quantity of each vapor in the mixer can be determined from its retention time in the column and a particular property of the gas, such as thermal conductivity, which can be related to the concentration of sample vapor in the carrier gas. Therefore, the flow characteristics in the spiral gas chromatographic column are numerically investigated in this study. Especially, different pressure drop between the front and the rear of GC column with various flow rates is estimated. the governing equations are derived from making using of three-dimensional Navier-Stokes equation with incompressible and laminar model due to the nature of low Reynolds number flow. Using a commercial code, FLUENT, the pressure and flow fields in GC column are calculated with various flow rates. The characteristics of thermal cycling which is one of the most important factors affecting the column efficiency and analysis time is also estimated. Furthermore, numerical analyses are also carried out by using commercial code, ANSYS, with various values of power, which is applied to the heating element located at lower GC column.

Key Words: 가스 크로마토그래피(Gas Chromatography), 나선형 컬럼(Spiral Column), 열 사이클링(Thermal Cycling)

1. 서 론

가스 크로마토그래피 (Gas chromatography, GC)는 액체 혹은 기체 시료의 분석과 분리에 널리 사용되는 기술이다. 일반적인 GC는 이송가스 공급기, 시료 주입 시스템, 분리 컬럼, 온도 조절을 할 수 있는 건조실, 출력 감지기와 데이터 처리 장치 등으로 구성되기 때문에 부피가 매우 크다. 시료 증기는 모세관을 통한 이동 경로를 이용하여 분리할 수 있다. 시료는 헬륨이나 수소와 같은 이송가스가 포함된 컬럼을 통해 주입되고 지나간다. 분리 컬럼은 특별한 분배상수 (partition coefficient)에 의해 증기 성분을 흡수하고 방출할 수 있는 고정상 (stationary phase)의 액체로 코팅된다. 컬럼으로부터 나온 출구 기체 유동은 열전도계수 (thermal conductivity)와 같이 이

송 기체에서 샘플 증기의 농도와 관계있는 기체의 특별한 물성치를 측정하는 감지기를 통과한다. 혼합된 각 증기의 성분과 양은 컬럼 내부에서 정체된 시간으로 결정된다[1].

휴대성, 빠른 응답성, 작은 사공간 (dead volume), 작은 동력 소비와 저렴한 가격과 같은 잠재된 능력 때문에 GC 시스템의 소형화에 대한 관심은 매우 크다. 만약 신속하고 민감하며 선택적인 포켓 타입의 GC가 구현된다면 광범위 하게 적용할 수 있다. 예로 이러한 시스템은 화학적 및 생물학적인 전쟁약품이나 폭발물에 대한 감지 시스템으로 적용할 수 있다. 실리콘 미세 가공법을 이용하여 소형 GC를 개발하기 위한 연구가 진행되고 있지만 완전한 소형 GC 시스템은 아직까지 실용화되지 못하고 있다[2-4].

GC 시스템의 효율은 컬럼의 효율에 의해 좌우되며, 컬럼의 효율에 영향을 미치는 주요한 두 가지 요소는 용질 (solute)의 확산과 분석 시간이다. 용질의 확산은 이론적인 평판의 수 혹은 이론적인 평판에 상응하는 높이에 의해 결정된다. 이론적인 평판의 수는 가스의 속도, 용질의 확산계수, 분

1 성균관대학교 대학원

2 성균관대학교 기계공학부

* Corresponding author E-mail: yjkim@skku.edu

배상수 (partition coefficient), 컬럼의 기하학적 형상, 고정상 두께, 그리고 컬럼 길이의 함수이다. 이론적인 평판 수에 대한 컬럼의 기하학적 형상의 영향에 대한 연구가 해석적 방법과 시뮬레이션을 이용하여 많이 연구되고 있다[5]. 분석 시간은 시료가 컬럼 내부에 정체된 시간에 관계된다. 정체 시간에 영향을 미치는 가장 중요한 요소는 컬럼의 온도이다. 정체 시간은 고정상 (V_g)의 단위 질량당 정체 체적에 비례하고 고정상은 다음 식과 같이 컬럼의 온도에 관계된다.

$$\ln V_g = -\frac{\Delta H_p}{RT} + const \quad (1)$$

여기서 ΔH_p 는 용질의 몰당 증발열이고, T 는 컬럼의 온도이다. 식 (1)에서와 같이 컬럼의 온도가 증가하면 정체 시간은 감소한다. 컬럼의 온도는 또한 GC의 분해능에도 영향을 미친다. 만약 기체 시료가 넓은 범위의 비등점을 가진 성분으로 구성된 혼합물이라면, 이러한 혼합물에 포함된 정확한 성분을 분리하거나 분석하는 것이 어렵다.

본 연구에서는 가스 크로마토그래픽 컬럼 내부의 유동장과 열 사이클링에 대한 특성을 고찰하기 위해 silicon/glass로 구성된 폭 100- μm , 길이 350- μm , 길이 20-mm인 나선형 GC 컬럼을 모델링 하였다. 먼저 입구 유량 변화에 따른 GC 컬럼 전후의 압력손실 값을 고찰하였으며, 작동유체로는 공기와 질소를 사용하여 수치해석을 수행하였다. 또한 Poiseuille 방정식을 이용하여 이론적인 계산 값과 수치해석 결과를 비교하였으며, 컬럼의 성능과 효율을 평가하기 위해 다양한 열원에 변화에 따른 열 사이클링 시간을 계산하였다.

2. 수치적 방법

2.1 지배방정식

GC 컬럼 내부의 유동특성을 고찰하기 위해 사용한 3차원 정상상태 지배방정식은 다음과 같다.

$$\frac{\partial}{\partial x_i} (\rho U_i) = 0 \quad (2)$$

$$\frac{\partial}{\partial x_i} (\rho \overline{u_i u_i} - \tau_{ij}) = -\frac{\partial p}{\partial x_i} \quad (3)$$

여기서 x_i 는 직교 좌표계 ($i=1,2,3$)이고, $\overline{u_i}$ 는 x_i 방향의 속도, ρ 는 밀도이다. τ_{ij} 는 점성항으로 다음과 같다.

$$\tau_{ij} = \mu \left(\frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \right) - \frac{2}{3} \mu \frac{\partial u_k}{\partial x_k} \delta_{ij} - \overline{\rho u_i u_j} \quad (4)$$

여기서 u_i 는 x_i 방향 속도의 점동 성분이고, μ 는 점성계수, δ_{ij} 는 Kronecker delta 함수, μ_t 는 와점성계수 (eddy viscosity coefficient)이다.

GC 컬럼의 열 사이클링을 고찰하기 위해 사용된 에너지 방정식은 다음과 같다.

$$\frac{\partial}{\partial x_i} (\rho u_i h - F_{h,i} - u \tau_{ij}) = 0 \quad (6)$$

유량과 압력과의 관계에 대한 수치해석 결과와 이론적 결과를 비교하기 위해 단면이 직사각형인 직관에서 사용하는 다음과 같은 Poiseuille 방정식을 이용하였다.

$$Q = \frac{d^3 H}{12\mu} \left(-\frac{dp}{dx} \right) \left[1 - \frac{192d}{\pi^5 H} \sum_{i=1,3,5}^{\infty} \frac{\tanh \frac{i\pi H}{2d}}{i^5} \right] \quad (5)$$

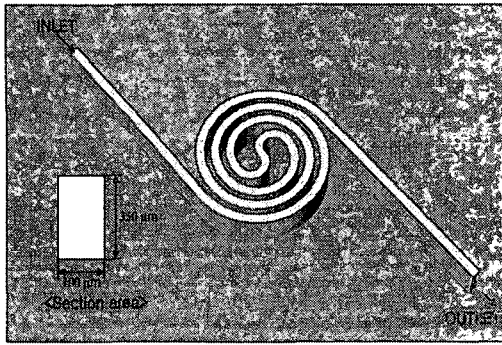
여기서 Q 는 체적유량, H 과 d 는 각각 컬럼의 높이와 폭을 나타낸다.

2.2 해석모델 및 격자계

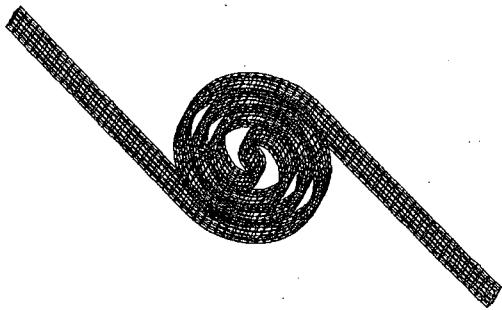
Fig. 1은 GC 컬럼의 내부 유동을 해석하기 위한 3차원 모델과 격자계를 나타낸 것이다. GC 컬럼의 형상은 나선형 형태로 폭 100- μm , 길이 350- μm , 길이 20-mm의 크기를 갖는다.

GC 컬럼 내부의 유동 특성을 고찰하기 위해 Fig. 1(b)에 나타난 바와 같이 FLUENT를 이용하여 700,000개의 정렬격자를 사용하여 3차원 격자계를 구성하였으며 grid quality는 0.2이다. 작동유체로는 25°C의 공기와 질소를 사용하였다. GC 컬럼 전·후의 압력차를 고찰하기 위해 입구 유량을 0~1.4 SCCM ($Re=1.82\sim 12.75$)으로 변화시켜 가면서 수치해석을 수행하였다. 입·출구 길이는 유동이 완전 발달되고 안정하게 만들기 위해 수력직경의 20배인 3 mm로 하였다.

Fig. 2는 ANSYS를 이용하여 열 사이클링 특성을 평가하기 위해 사용된 GC 컬럼의 단면과 격자계를 나타낸 것이다. 컬럼이 길이 방향에 대해 동일한 단면을 가지고 있기 때문에 2차원으로 해석을 수행하였다. 하부면에 100~500 mW의 범위에서 열원을 공급할 경우 시간 변화에 따른 GC 컬럼의 열전달 현상을 해석하였다.



(a) Drawing of the GC column



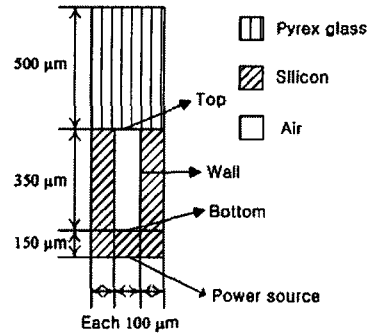
(b) Three-dimensional grid system

Fig. 1 Model and grid systems of the GC column.

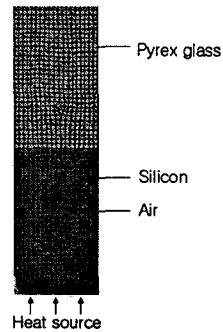
상부면 재료는 pyrex glass로 두께가 500 μm이며, 폭이 300 μm이다. 하부면은 두께가 150 μm이고 폭이 100 μm이며, 벽면은 두께가 100 μm이고 폭이 350 μm이다. 하부면과 벽면은 모두 실리콘으로 이루어졌으며, 컬럼의 내부는 초기 온도가 25℃인 공기로 채워져 있다. 컬럼 내부에서는 유동이 없고 공기는 정지해 있는 것으로 가정을 하였다. 따라서 컬럼 표면에서 자연대류 계수가 필요하게 된다. 하지만 레이놀즈수가 너무 작기 때문에 일반적으로 잘 알려진 수치 및

Table. 1 Material and fluid properties

Material	Density [kg/m ³]	Specific Heat [J/kgK]	Thermal Conductivity [W/mK]
Pyrex Glass	2225	835	1.4
Silicon	2330	700	131
Air (25℃)	1.1614	1007	26.3
Air (80℃)	0.995	1009	30
N ₂ (25℃)	1.1233	1041	25.9
N ₂ (80℃)	0.9625	1042	29.3



(a) Cross-sectional area of the GC column



(b) Two-dimensional grid system

Fig. 2 Cross-sectional view of the GC column.

수평 표면에 대한 자연대류 계수를 GC 컬럼에 적용할 수 없다. 따라서 본연구에서는 자연대류 계수 값을 상부면 2 W/m²K, 벽면 0.8 W/m²K, 그리고 하부면 0.1 W/m²K로 각각 사용하였다[6].

컬럼의 열 사이클링 특성을 고려하기 위해, 1분간만 컬럼 하부면에 열원을 공급하고 그 이후에는 9분간 열원을 공급하지 않은 상태로 수치해석을 수행하였다. 사용된 격자는 1,249개의 node와 1,167개의 element이며, 본 연구에 사용된 물성치는 Table. 1에 나타내었다.

3. 결과 및 고찰

3.1 유동해석

Fig. 3-4는 유입 유량이 1.4 SCCM일 경우, 컬럼 내부의 속도와 압력 분포를 도시한 것이다. 속도분포를 살펴보면 입구에서 빠르게 속도가 증가하는 것을 볼 수 있으며, 이후 컬럼 단면의 중심에서 속도가 가장 빠르고 벽면으로 갈수록 속도가 줄어드는 포물선 형태로 완전 발달된 유동을

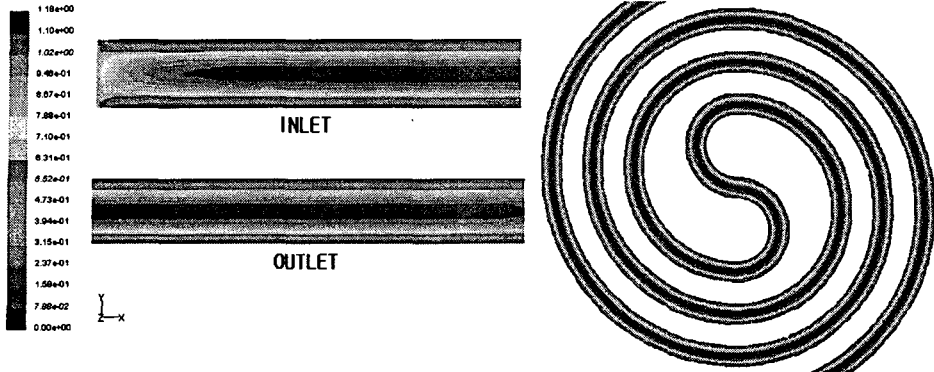


Fig. 3 Velocity distribution of air (inlet flow rate=1.4 SCCM, z=175 μ m)

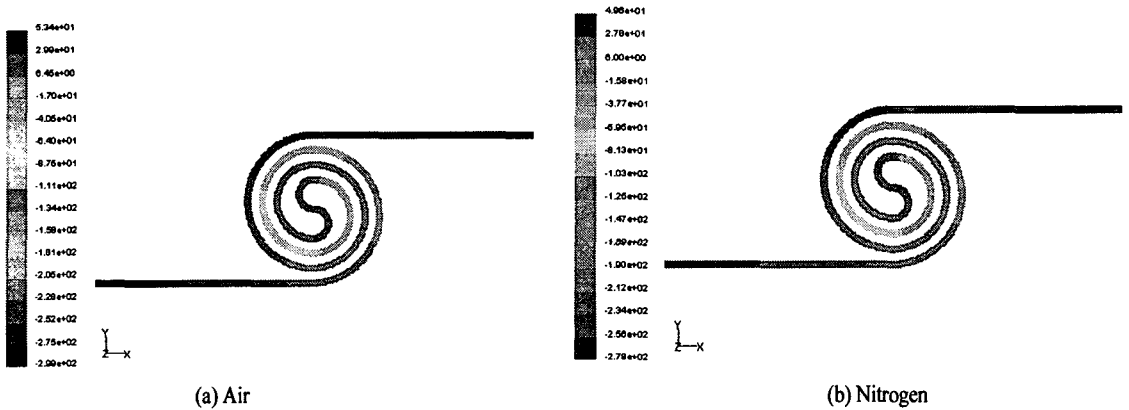


Fig. 4 Pressure distribution of two differential gases (inlet flow rate=1.4 SCCM, z=175 μ m).

나타내는 것을 알 수 있다. 또한 나선형 형태를 갖는 컬럼의 중앙 부분에서 기하학적인 회전에 의해 발생할 수 있는 속도 변화가 없는 것을 관찰할 수 있으며, 직관의 경우와 거의 동일한 속도를 갖는 것을 알 수 있다. 이는 저 레이놀즈수에 의해 발생한 결과로 판단된다. 따라서 이론적 해석에 사용된 식 (5)를 사용하는 것이 타당한 것으로 판단된다. 압력분포를 살펴보면 입구에서 압력이 가장 크며, 컬럼을 통해 유동이 진행함에 따라 선형적으로 감소하는 것을 알 수 있다.

두 종류의 작동유체에 대해 입구유량 변화에 대한 GC 컬럼 내부의 압력강하 값을 고찰하였다. Fig. 5는 체적 유량 변화에 따른 GC 컬럼 전후의 압력강하 값을 이론적 방법과 수치적 방법을 이용하여 구한 결과를 비교한 것이다. 체적 유량이 증가함에 따라 GC 컬럼 전후의 압력차는 선형적으로 증가하는 것을 볼 수 있다. 공기와 질소의 압력강하 값을 살펴보면, 공기의 압력강하 값이 질소보다 약간 큰 것을 알 수 있다. 이는 동일한 온도에서 공기의 점성이 질소

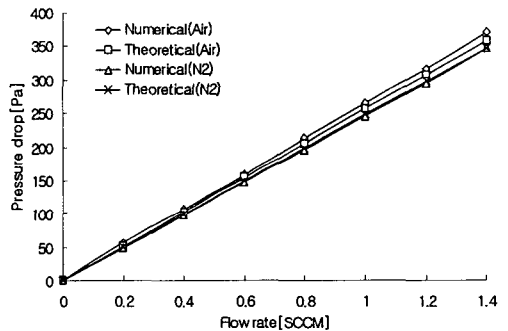


Fig. 5 Pressure drop with various volumetric flow rates.

보다 높기 때문에 발생한 결과이다. 또한 공기의 경우, 유량이 증가할수록 수치적 결과와 이론적인 결과의 차이가 점점 커지는 것을 볼 수 있다. 반면 질소의 경우는 유량 증가에 관계없이 거의 유사한 것을 볼 수 있다.

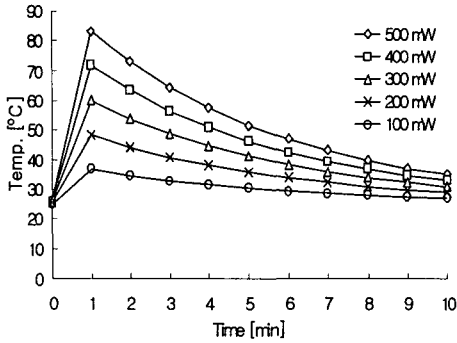


Fig. 6 Thermal cycling of the GC column

3.2 열 사이클링

컬럼의 효율과 분석 시간에 영향을 주는 요소 중 가장 중요한 요소는 컬럼의 온도이다. silicon/glass 컬럼의 열 사이클링 특징을 ANSYS를 이용하여 고찰하였다.

Fig. 6은 Fig. 3에 나타낸 것과 같이 Silicon/glass 컬럼 하부에 열원을 100~500 mW로 공급하였을 경우 온도변화를 나타낸 것이다. 처음 60초간 동력을 공급하고 이후 동력을 공급하지 않았다. 결과를 살펴보면 동력 공급량이 증가할수록 60초까지의 온도 기울기가 증가하는 것을 볼 수 있다. 또한 silicon/glass 컬럼이 가열 이전의 온도로 냉각되어 되돌아가는데 걸리는 시간이 9분 이상 소요되는 것을 알 수 있으며, 동력 공급량이 많을수록 냉각시간을 많이 필요로 하는 것을 알 수 있다. 이러한 silicon/glass 컬럼의 열적 특성은 silicon/glass의 열용량 (heat capacity) 크기 때문에 발생한 결과이며, 이러한 결과로부터 초기 GC 시스템을 사용한 후 다시 사용하기 위해 많은 시간을 기다려야 한다는 것을 알 수 있다.

만약 GC 컬럼이 열 사이클링을 하는 동안 균일한 온도

분포를 갖지 않는다면, 고정된 면이 컬럼의 온도에 매우 큰 영향을 받기 때문에 결과적으로 피크 (peak) 영역이 넓어지게 되며 이는 GC 컬럼이 시료 기체를 분석하거나 분리하는데 있어 정확성이 떨어지는 결과를 가져온다. 컬럼의 온도 분포는 컬럼 물질의 열전도도와 열원의 위치에 매우 밀접하게 관련된다. 만약 열원이 상부면에 위치한다면, glass의 열전도도가 작기 때문에 glass로부터의 열전달은 이루어지지 않으며, 이는 시료 기체의 피크 값을 얻지 못하는 결과를 가져온다.

Fig. 7은 silicon의 하부면을 열원으로 하여 100~500 mW의 동력을 1분간 공급한 후의 silicon/glass 컬럼 단면의 온도분포를 나타낸 것이다. 동력 공급량이 증가할수록 컬럼 내부, silicon 및 glass의 온도가 증가하는 것을 알 수 있다. 컬럼 내부의 경우 컬럼의 깊이나 폭에 관계없이 거의 동일한 온도 값을 갖는 것을 볼 수 있다. 이러한 결과는 silicon의 우수한 열전도도와 glass의 열용량이 크기 때문에 발생한 결과이다. 또한 하부면과 상부면의 온도차를 비교하면 최대 변화 값이 0.152°C를 넘지 않는 것을 볼 수 있다. 이러한 결과로부터 silicon/glass GC 컬럼이 짧은 해석 시간과 우수한 분석 능력을 가진 것으로 판단된다.

4. 결론

소형 GC를 개발하기 위해 silicon/glass 컬럼을 모델링하고 컬럼 내부의 유동 특성 및 열 사이클링을 FLUENT와 ANSYS를 이용하여 평가하였다. GC 컬럼은 직사각형 단면 (폭 100- μ m, 깊이 350- μ m)을 가지고 길이가 20 mm인 나선형 형태이다. 수치해석 결과를 살펴보면, 유입 체적유량이 증가할수록 GC 컬럼 전후의 압력차가 선형적으로 증가하는 것을 알 수 있으며, Poiseuille 방정식을 이용한 이론적인 결과와 거의 유

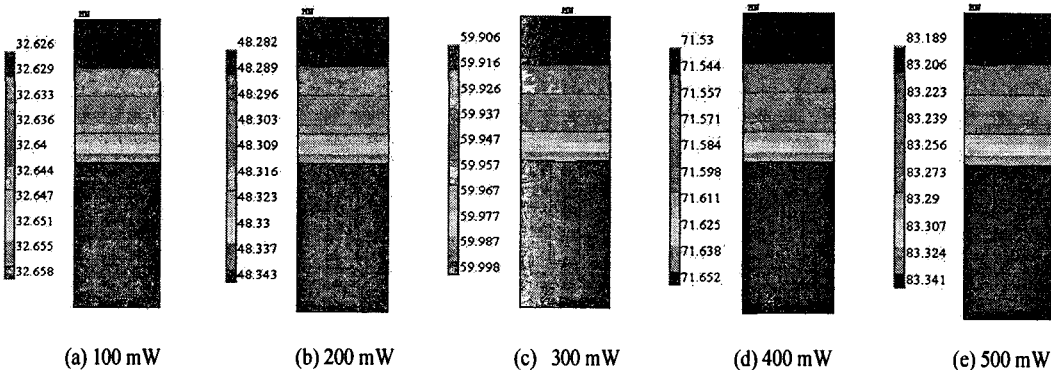


Fig. 7 Temperature distribution in the cross section of a silicon/glass GC column.

사한 결과를 갖는 것을 알 수 있다. 또한 컬럼의 중심부에 기하학적인 회전이 있음에도 불구하고 저 레이놀즈수 유동으로 인해 직관과 거의 동일한 속도분포를 갖는 것을 알 수 있다.

열 사이클링 특성을 고찰하기 위해 시간에 따른 GC 컬럼 내부의 온도분포를 해석하였다. 해석결과로부터 공급 동력이 증가함에 따라 silicon의 우수한 전도도로 인하여 컬럼 내부의 온도는 빠르게 증가하지만 컬럼의 냉각 시간이 9분 이상 소요되는 것을 알 수 있으며, 결과적으로 한 번 GC 시스템을 사용한 후 다시 사용하기 위해 긴 시간이 필요하다는 것을 나타낸다.

컬럼의 온도분포는 컬럼 물질의 열전도도와 열원의 위치와 밀접한 관련이 있다. Silicon이 우수한 열전도도를 갖기 때문에 컬럼 내부의 상부면과 하부면 사이의 온도차가 거의 없는 것을 알 수 있으며, glass의 상부면과의 최대 온도차가 0.152℃보다 작은 것을 알 수 있다.

Silicon/glass 컬럼은 큰 열용량으로 인해, 우수한 분석 효율과 짧은 분석 시간을 갖는 반면 열 사이클링 시간이 9분 이상으로 매우 긴 것을 알 수 있다.

참고문헌

- [1] Madou, M. 1997, *Fundamental of Microfabrication*, CRC, New York.
- [2] Terry, S.C., Jerman, J.H. & Angell, J.B., 1979, "Gas chromatographic air analyzer fabricated on a silicon wafer," *IEEE Trans. Electron Devices*, Vol.25, p.1880-1886.
- [3] Burns, M.W., 1992, "Silicon micromachining and high speed gas chromatography," *Int. Conf. on Electrons, Control, Instrumentation and Automation*," p.1640-1644.
- [4] Reston, R.R. & Kolesar, E.S., 1994, "Silicon micro-machined gas chromatography system used to separate and detect ammonia and nitrogen dioxide," *J. Microelectromech. Syst.*, Vol.3, p.134-164.
- [5] Wong, C.C., Zoeller, T.L., Adkins, D.R. & Shadid, J.N., 2000, "Investigation of gas flow in long and narrow channel," *Proc. ASME FEDSM*□□00.
- [6] Nor, H.S., Hesketh, P.J. & Frye-Mason, G.C., 2002, "Parylene gas chromatographic column for rapid thermal cycling," *J. Microelectromech. Syst.*, Vol.1, p.718-725.