

마이크로 DMFC 에서 CO₂ degassing 과정의 직접 수치 해석

신승원[†] · 심정익* · 위완석* · 조성원*

Direct Numerical Analysis of CO₂ degassing process in μ DMFC

Seungwon Shin, Jungik Shim, Wanseok Wi, and Sungwon Jo

Key Words : numerical simulation(수치해석), DMFC(직접 메탄올 연료전지), degassing(가스 제거), LCRM(Level Contour Reconstruction Method)

Abstract

Recently, increasing demand on not only lighter but also extremely mobile battery make micro fuel cell device very attractive alternative. By reducing the size of fuel cell, surface tension becomes dominant factor with minor gravitational effect. Therefore, it is very difficult to detach the CO₂ bubble generating on a cathode side in μ DMFC(micro direct methanol fuel cell). The degassing of a CO₂ bubble has drawn quite attention especially for μ DMFC due to its considerable effect on overall machine performance. Our attention has been paid to the dynamic behavior of immiscible bubble attached to the one side of the wall on 2D rectangular channel subject to external shear flow. We use Level Contour Reconstruction Method (LCRM) which is simplified version of front tracking method to track the bubble interface motion. Effects of Reynolds number, Weber number, advancing/receding contact angle and property ratio on bubble detachment characteristic has been numerically identified.

기호설명

P: 압력항 [Pa]
g: 중력항 [m/s^2]
 σ : 표면장력 [N/m]
 ρ : 밀도 [kg/m^3]
 μ : 점성계수 [Ns/m^2]
u: 속도 벡터[m/s]

하첨자

L: 액체
G: 기체

1. 서론

최근 환경친화적인 미래의 전지로 평가 받고 있는 연료전지는 기존의 리튬-이온 전지와 달리 환경오염을 일으키지 않고, 충전시간이 필요 없을 뿐만 아니라 기존 전지에 비해 매우 큰 효율을 가진다. 현재 연료전지의 상업화를 위해서 반응 촉매의 사용과 반응 시간 등의 문제점에 대해서 어느 정도 해결책이 제시되는 등 많은 진전이 있었으나, 휴대용 디지털 기기의 동력원으로 사용하기 위해 연료전지의 크기를 작게 하면서 새로운 문제가 발생되었다. 전지의 크기가 작아지면서 표면장력의 영향이 증가되고, 중력의 영향이 감소하여 불순물로 생성된 이산화탄소가 연료극에서 떨어지지 않아 전기 생산을 방해하고 유통흐름을 저하시키게 된다. 이는 압력을 관내에

[†] 신승원, 홍익대학교 기계시스템디자인공학과
E-mail : sshin@hongik.ac.kr
TEL : (02)320-3038 FAX : (02)322-7003

* 홍익대학교 기계시스템디자인공학과

축적시켜 연료전지에 치명적인 작용을 한다. 또한 이로 인하여 메탄올이 이온 교환막을 투과해 공기극에서 반응해 버리는 크로스오버 문제를 더욱 악화시키기도 한다. 따라서 마이크로 직접 연료전지 내에서 발생된 이산화탄소의 효율적 제거는 상용화에 앞서 매우 중요한 문제이다.

기존 연료전지의 이산화탄소 제거에 관한 연구로는 표면장력을 최소화하며 소수성 기체를 제거할 수 있는 평판을 개발한 Meng⁽¹⁾⁻⁽²⁾등이 있으며, 메탄올과 물의 혼합물에 공기를 주입하는 방법을 개발한 Shukla⁽³⁾에 의한 연구 등이 있다. 그러나 아직까지 마이크로 메탄올 직접 연료전지에서 발생한 이산화탄소의 제거에 직접 연관된 연구는 찾아보기 힘들다.

한편, Kang⁽⁴⁾⁻⁽⁵⁾등은 Lattice Boltzman방법을 사용하여 중력이 작용하는 관내에서 접촉각과 Bond 수, 액적 크기, 밀도의 변화에 따른 액적의 벽면 분리현상을 파악하였고 그에 따른 한계 Bond 수를 제시하였다. 또한 Zhang⁽⁶⁾등은 front-tracking 방법을 이용하여 Reynolds 수와 Capillary 수를 변화시켜 액적운동의 비선형적 영향을 연구했다. 그러나 벽면에서의 기포분리에 관한 수치해석 연구는 극히 미미한 상태이다.

따라서 본 연구는 채널에 생성된 “기포”의 분리 과정에서의 Weber 수, Reynolds 수, 입구속도, 접촉각, 물성치의 영향을 직접 수치해석 방법을 통해 확인해 보고자 한다

2. 수치 해석 방법

본 연구에 사용된 질량보존 및 운동량보존 방정식은 다음과 같다.

$$\nabla \cdot \mathbf{u} = 0 \quad (1)$$

$$\rho \left[\frac{\partial \mathbf{u}}{\partial t} + \mathbf{u} \cdot \nabla \mathbf{u} \right] = -\nabla P + \rho \mathbf{g} + \nabla \cdot \mu (\nabla \mathbf{u} + \nabla \mathbf{u}^T) + \int_A \sigma \kappa \mathbf{n} \delta(\mathbf{x} - \mathbf{x}_f) dA \quad (2)$$

위 식에서 계면에서의 표면장력의 영향은 유한한 두께를 가지는 delta function 형태로 표현되었다.

시간에 따른 계면의 변화는 front-tracking의 변형된 형태의 하나인 Level Contour Reconstruction Method(LCRM)⁽⁷⁾⁻⁽⁸⁾를 이용하였다. 유동장 해석을 위해 고정된 격자(Eulerian) 위에 계면의 이동을 추적하기 위해 계면상에 추가적으로 구성된 이산화된 격자(Lagrangian)를 사용하는 front-tracking 방법⁽⁹⁾은 매우 정확한 계면의 추적이 가능하지만 경계면에서의 기하학적 형상 계산 및 계면의 분리/융합을 위해 이웃한 점들이 서로 논리적 연결성을 가지고 있어야 한다. 그러나 LCRM의 경우 이산화된 격자 사이에 논리적 연결성은 제거하고 물리적 연결성만을 유지하여, 기존 front-tracking 방법의 정확성은 유지하면서 그 적용이 매우 단순해질 뿐만 아니라 3차원 유동에서 액체의 융합과 분리 과정의 처리가 자동적이게 된다.

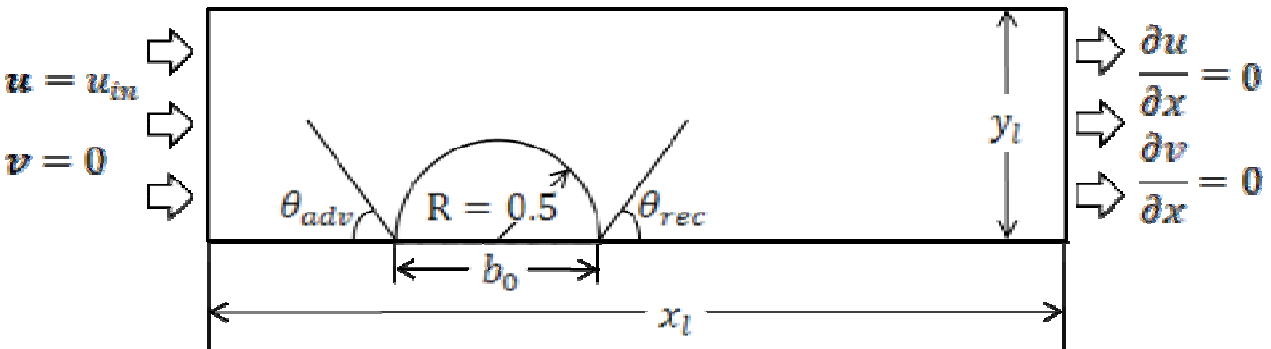


Fig. 1 Simulation geometry

물질의 상태량은 한 상에서는 0의 값을 갖고 다른 상에서는 1의 값을 갖는 Heaviside 함수 $I(\mathbf{x}, t)$ 를 이용하여 다음과 같이 표현한다.

$$b(\mathbf{x}, t) = b_1 + (b_2 - b_1)I(\mathbf{x}, t) \quad (3)$$

여기서 $I(\mathbf{x}, t)$ 는 다음 방정식을 이용하여 계산한다.

$$\nabla^2 I = \nabla \cdot \int_{\gamma(t)} \mathbf{n} \delta(\mathbf{x} - \mathbf{x}_f) ds \quad (4)$$

여기서 \mathbf{n} 은 표면에서의 단위 수직 방향벡터, \mathbf{x}_f 는 표면의 위치 좌표를 나타낸다. 상계면은 다음 식을 통해 직접 추적된다.

$$\frac{d\mathbf{x}_f}{dt} = V_f \quad (5)$$

여기서 V_f 는 상계면에서 보간된 속도이다.

Navier-Stokes 방정식은 Chorin⁽¹⁰⁾의 projection method를 사용하여 시간에 따라 적분한다. 지배 방정식 (2)는 다음과 같이 이산화된다.

$$\frac{\mathbf{u}^{n+1} - \mathbf{u}^n}{\Delta t} = \frac{1}{\rho} (\mathbf{A}^n + \mathbf{F}^n) - \frac{1}{\rho} \nabla P \quad (6)$$

여기서 확산항과 대류항 및 중력항을 \mathbf{A} 항으로, 표면장력의 항은 \mathbf{F} 항으로 표현하였다.

운동량 방정식은 우선 다음과 같이 두 개의 항으로 분리된다.

$$\frac{\tilde{\mathbf{u}} - \mathbf{u}^n}{\Delta t} = \frac{1}{\rho} (\mathbf{A}^n + \mathbf{F}^n) \quad (7)$$

$$\frac{\mathbf{u}^{n+1} - \tilde{\mathbf{u}}}{\Delta t} = -\frac{1}{\rho} \nabla P \quad (8)$$

여기서 $\tilde{\mathbf{u}}$ 는 압력항의 영향을 생략한 경우의 새로운 속도항이고 식(7)을 통해 다음 같이 계산된다.

$$\tilde{\mathbf{u}} = \mathbf{u}^n + \frac{\Delta t}{\rho} (\mathbf{A}^n + \mathbf{F}^n) \quad (9)$$

압력항은 식 (8)에 divergence를 취하고 질량보존 방정식을 적용함으로 얻을 수 있다. 이는 압력

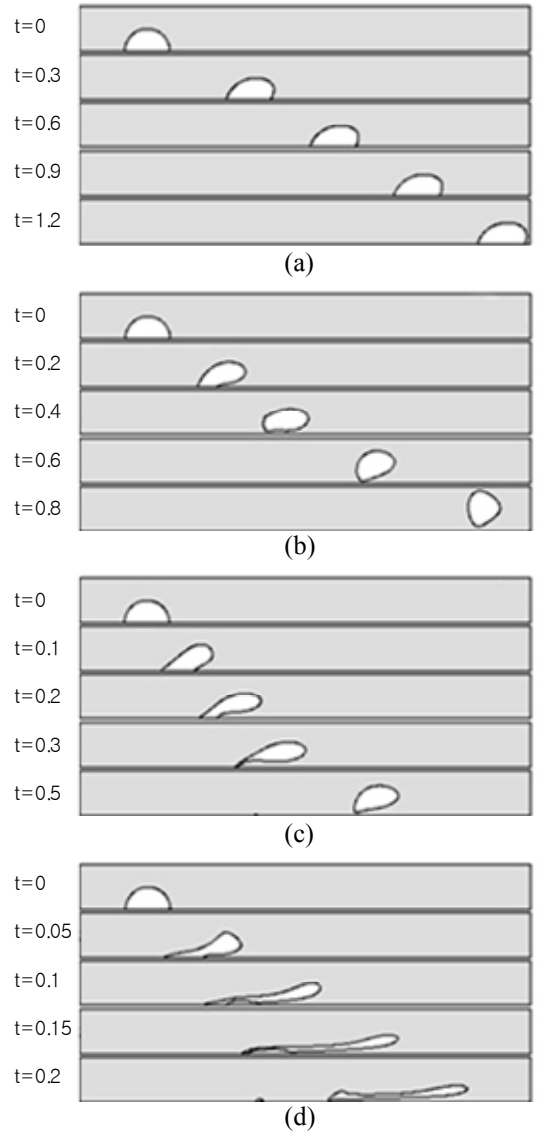


Fig. 2 Interface plot (a) reference case ($Re=100$, $We=5$, $V_{in}^*=1.0$, $\theta_{adv}=\theta_{rec}=90^\circ$, $\rho_G/\rho_L=0.01$, $\mu_G/\mu_L=0.1$) (b) decreased receding angle from reference case ($\theta_{rec}=60^\circ$) (c) increased weber number from reference case ($We=10$) (d) increased inlet velocity from reference case ($V_{in}^*=3.0$)

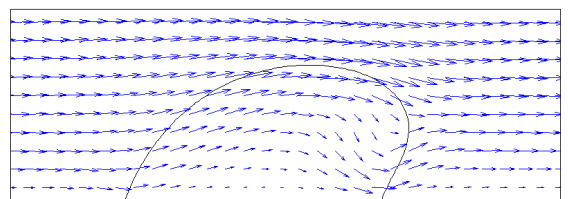


Fig. 3 Velocity distribution of reference case at $t=0.9$

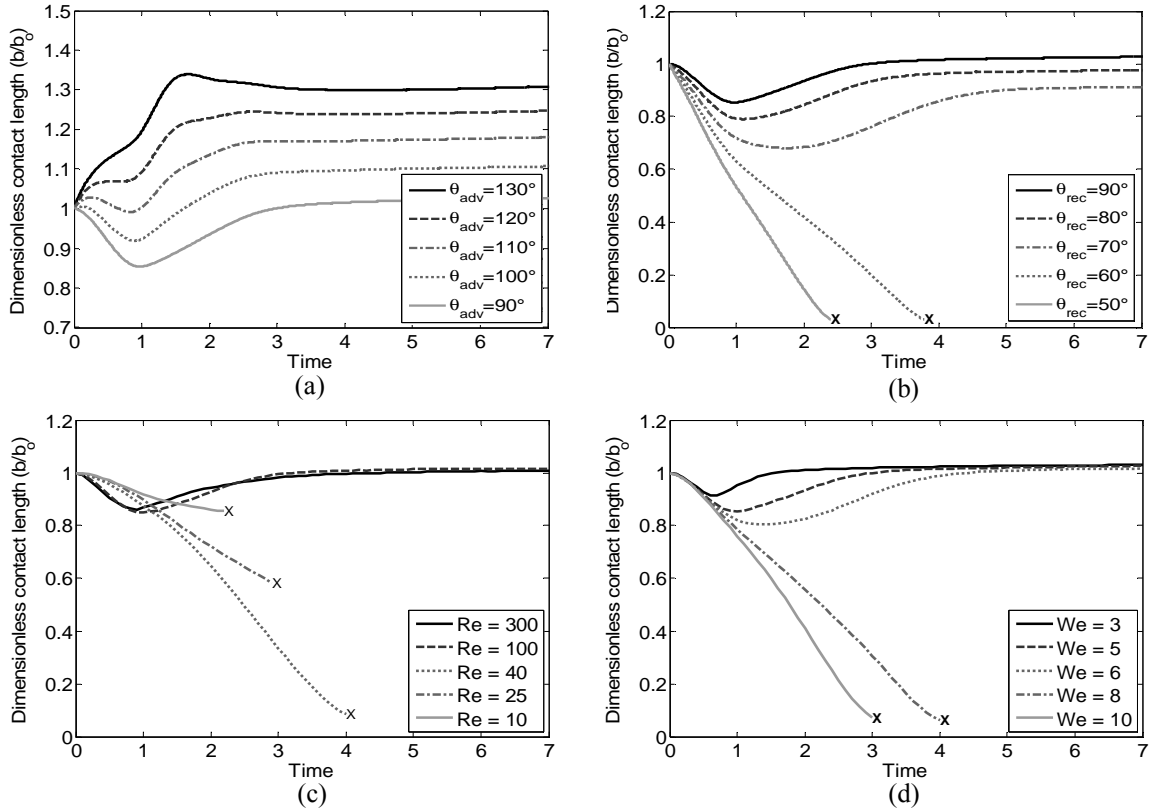


Fig. 4 Dimensionless contact length vs. time at different (a) θ_{adv} (b) θ_{rec} (c) Re (d) We

에 대한 Poisson 방정식을 만든다.

$$\nabla \cdot \left(\frac{\nabla P}{\rho} \right) = \frac{\nabla \cdot \tilde{\mathbf{u}}}{\Delta t} \quad (10)$$

Pre-conditioner로 Choleski decomposition이 사용된 BICGSTAB(Bi-conjugate gradient stabilized) 반복 수렴법이 압력장의 계산에 사용되었다.

다음 시간에서의 속도는 식(8)을 이용하여 아래와 같이 구할 수 있다.

$$\mathbf{u}^{n+1} = \tilde{\mathbf{u}} - \frac{\Delta t}{\rho} \nabla P \quad (11)$$

벽면에서의 점착조건을 적용시키면 접촉면에서는 무한한 크기의 전단응력을 받게 된다 이를 해결하기 위해서, 벽면에서의 상 경계면의 운동은 아래와 같은 Navier-Slip condition을 이용하여 해석하였다.

$$U_w = \lambda \frac{du}{dy} \quad (12)$$

여기서 U_w 는 접촉면의 속도를 나타내고, λ 는 slip factor이고, 격자의 크기가 사용되었다. LCRM은 상계면을 직접 추적하므로 접촉면에서의 정확한 정보의 이용이 가능하다. 따라서 접촉점(또는 면) 및 접촉각을 정확히 파악하여 접촉각이 정해진 전진각(θ_{adv})보다 큰 경우 전진각으로 고정하고 후진각(θ_{rec})보다 작은 경우 후진각으로 고정하였다. 접촉각이 전진각과 후진각 사이에 존재할 경우 자유롭게 움직이도록 하여 동적 접촉각의 영향을 고려하였다.

3. 결과 및 토의

지배 방정식을 초기 기포의 지름(D)과 속도 \sqrt{gD} 를 각각 길이스케일과 속도스케일로 선택하고, 액체의 물성치를 이용하여 무차원화하였다. 무차원 결과 다음과 같은 지배변수들을 파악하였다.

$$Re = \frac{\rho D \sqrt{gD}}{\mu}, \quad We = \frac{\rho g D^2}{\sigma}, \quad V_{in}^* = \frac{u_{in}}{\sqrt{gD}}$$

본 연구에서는 무차원 지름이 1인 기포를 초기 반구의 형태로 입구근처에 배치하였다. 채널의 높이는 기포의 지름과 같고 길이는 기포의 움직임이 충분히 관찰될 수 있을 정도의 길이인 지름의 10배 정도를 선택하였다. 자세한 계산 영역을 그림 1에 나타내었다. 위아래 벽면은 점착 조건을 사용하였고, 출구는 개방조건을 사용하였다. 격자의 수는 30×300 로 설정하였고 이밖에 실험의 변수가 되는 Reynolds 수, Weber 수, 접촉각, 물성치 비, 입구속도 등을 변화시켜서 그 차이점을 관찰하였다.

각 변수들의 영향을 구체적으로 파악하기 위해 밀도비는 0.01, 점도비는 0.1, Reynolds 수는 100, Weber 수는 5, 기포반지름은 0.5, 전진각, 후진각을 모두 90° , 그리고 입구속도는 1.0인 경우를 기준 조건으로 정하였다. 이 경우 기포의 시간에 따른 변화를 그림 2 (a)에 보였다. 또한 $t = 0.9$ 에서의 속도장을 그림 3에 나타내었다.

그림 4 (a), (b)는 전진각과 후진각의 변화에 따른 바닥면에서 기포의 무차원 접촉길이를 시간에 따라 나타낸 그림이다. 그림에서 보여지듯 기포의 분리 과정에서 전진각 보다 후진각의 영향이 더 큰 것을 확인하였다. 그림 4 (a)를 보면 전진각이 증가할수록 기포가 바닥에 더 밀착되고, 그림 4 (b)에서는 후진각이 60° 이하인 경우에 기포가 분리되는 것을 확인하였다.

Reynolds 수 및 Weber 수의 기포 분리과정에서의 영향은 그림 4 (c), (d)에 나타내었다. Weber 수가 증가할수록 기포의 분리과정이 빨리 진행되는 것에 비해 Reynolds 수는 그 값이 작아질수록 기포분리 과정에 대한 영향이 증가했다. 물성치 변화는 그림 5 (a), (b)에서 관찰할 수 있다. 이를 통해 밀도비와 점도비의 변화는 기포 분리 과정에 거의 영향을 주지 않는다는 것을 확인할 수 있었다. 점도비 변화의 경우 접촉면적의 변화과정에서 시간적 차이가 약간 있었으나 밀도비 변화의 경우 그 변화과정이 거의 같음을 알 수 있다. 입구 속도의 변화에 따른 기포 접촉 면적의 변화를 그림 5 (c)에 나타내었다. 입구 무차원 속도가 1.5정도에

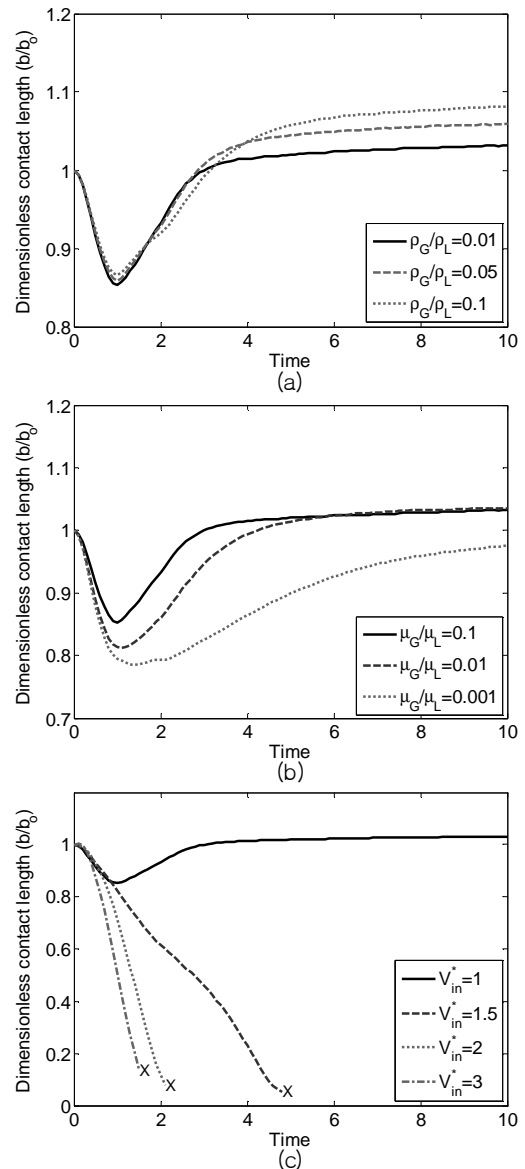


Fig. 5 Dimensionless contact length vs. time at different (a) ρ_G/ρ_L (b) μ_G/μ_L (c) V_{in}^*

서 처음으로 기포분리가 일어났고 속도가 증가할수록 그 영향이 커짐을 확인하였다.

4. 결론

본 연구는 최근 들어 미래의 에너지 문제를 해결하기 위한 하나의 대안으로 각광받고 있는 연료전지를 주제로 하여, 이중에서도 마이크로 메탄올 직접 연료전지(μ DMFC)의 성능에 큰 비중을 차지하는 기포 제거에 초점을 두어 간단한 형태의 모

델을 통해 주요한 지배 변수들의 기포분리과정에 대한 영향을 수치적으로 해석하였다.

Reynolds 수는 증가할수록 기포 제거가 어렵고 이동속도가 느려지는 것이 관찰되었고, Weber 수를 증가시킬수록 기포 제거가 효과적으로 이루어짐을 알 수 있었다. Reynolds 수가 커질수록 외부 유체의 점성력의 영향이 작아져 기포분리과정에 대한 영향이 감소하였기 때문이고, Weber 수의 증가함에 따라 표면 장력의 영향이 작아짐으로 기포 제거가 원활히 이루어졌다.

접촉각은 전진각보다는 후진각의 변화가 기포 제거 여부에 크게 영향을 주었다. 물성치의 변화에 대한 결과의 차이는 거의 없었다. 마지막으로 입구 속도를 증가시킬수록 기포 제거가 더 원활히 일어남을 확인하였다.

본 연구는 2차원 관내 유동에 국한된 경우로 좀더 정확한 현상의 파악을 위해 3차원에서의 확장이 반드시 필요하다. 또한, 변수 선택 시 좀더 실제 디자인 조건에 적합한 값들의 선택이 필요하고, 현재 이에 대한 연구가 진행 중이다.

참고문헌

- (1) D. S. Meng *et al.*, "A distributed breather for micro direct methanol fuel cell", *Proc. IEEE Int. Conf. Micro Electro Mechanical Systems (Kyoto January)*, pp 534-537
- (2) D.D. Meng *et al.*, 2006, "A degassing plate with hydrophobic bubble capture and distributed venting for microfluidic devices", *J. Micromech. Microeng.* Vol 16, pp 419-525
- (3) A.K. Shukla *et al.*, 2002, "A solid-polymer electrolyte direct methanol fuel cell with a mixed reactant and air anode", *J. Power Sources.* Vol 111, pp 43-51
- (4) Q. Kang *et al.*, 2002, "Displacement of a two-dimensional immiscible droplet in a channel", *Physics of fluids.* Vol 14, pp 3203-3214
- (5) Q. Kang *et al.*, 2005, "Displacement of a three-dimensional immiscible droplet in a duct", *J. Fluid Mech.* Vol 545, pp 41-66
- (6) J. Zhang *et al.*, 2006, "Nonlinear dynamics of a two-dimensional viscous drop under shear flow", *Phys of fluids.* Vol 18, pp 072106
- (7) S. Shin *et al.*, 2005, "Accurate representation of surface tension using the level contour reconstruction method", *J. Comput. Phys.* Vol 203, pp 493-516

- (8) S. Shin and D. Juric, "Modeling three-dimensional multiphase flow using a level contour reconstruction method for front tracking without connectivity", *J. Comput. Phys.* Vol 180, pp 427-470
- (9) G. Tryggvason *et al.*, 2001, "A front tracking method for the computations of multiphase flow", *J. Comput. Phys.* Vol 169, pp 708-759
- (10) J. Chorin, 1968, "Numerical solution for the Navier-Stokes equations", *Math, Comput.* Vol 22, pp 745-762