

광촉매 마이크로 반응기의 내부 형상에 따른 VOC 분해특성에 관한 수치해석적 연구

용정권[†] · 김창녕* · 염민규**

A numerical analysis of the degradation of VOC in the photocatalytic microreactors with different inner geometries.

Jung Kwon Yong[†], Chang Nyung Kim*, Min-Qou Youm**

Key Words: Microreactor, Photocatalyst, TiO₂, Numerical analysis

Abstract

A numerical analysis was carried out to investigate the degradation of Volatile Organic Compounds (VOC) in photocatalytic microreactors with different inner geometries. Two different cases of microreactor were considered, namely, one microreactor has bump on the channel and the other has no bump on the channel. The removal efficiency of VOC has been calculated by the Langmuir-Hinshelwood reaction rate equation that was obtained from the experimental results. From the numerical calculations, it was observed that the conversion ratio of VOC for the microchannel with bump is about 4.5% greater than the microchannel without bump. And the mass transfer characteristics in the microreactor are also shown in numerical results. These results can be used effectively for the photocatalytic numerical analysis.

기호설명

A_c : 단면적 [m²]

D_i : 화학종 i 의 확산계수 [m²/s]

I : 빛의 세기 [mW/cm²]

\vec{J}_i : 화학종 i 의 확산플럭스 [kg/m²·s]

μM : 몰농도 [μ mol/l]

m_i : 화학종 i 의 질량 [kg]

p : 공기압력 [Pa]

R_i : 화학종 i 의 반응률 [kg/m³·s]

t : 시간 [s]

u_i : 속도성분 [m/s]

\vec{V} : 속도벡터 [m/s]

w_i : 화학종 i 의 질량분율

그리스 문자

μ : 점성계수 [kg/m·s]

ρ : 공기밀도 [kg/m³]

ρ_i : 화학종 i 의 밀도 [kg/m³]

η : 전환율 [%]

1. 서론

[†] 경희대학교 기계공학과

E-mail : yjk1148@khu.ac.kr

TEL : (031)201-2578 FAX : 031-202-9715

* 경희대학교 기계공학과

** 경희대학교 기계공학과

제네바 협정(1979년)에서 휘발성유기화합물(Volatile Organic Compounds: VOC)은 질소화합물과 공존하면 햇빛의 작용으로 오염물질을 생성할 수 있는 모든 탄화수소화합물이라 정의되었다.

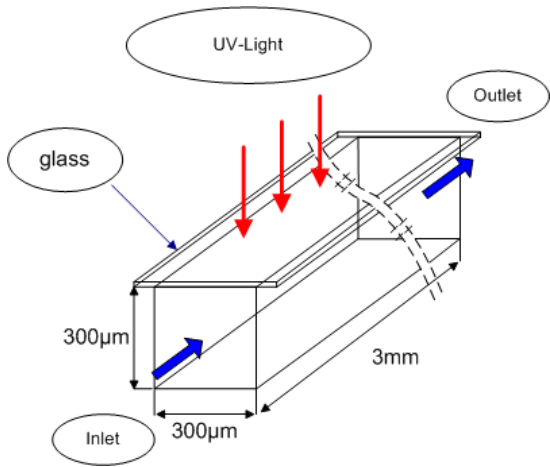


Fig. 1 Geometry of microreactor with no bump.

VOC는 사람에게 직접적으로 신경계 장애를 일으킬 수 있고 암을 유발할 수 있는 해로운 물질이며 오존을 파괴하는 원인물질로도 작용한다. 또한 대기 중으로 쉽게 휘발하여 악취를 초래하는 물질이다. 방출된 VOC를 제거하는 방법에는 열소각법, 촉매소각법, 흡착법, 생물여과법이 있다. 하지만 이러한 제거기술들은 여러 면에서 완전하게 만족스럽지 못하다. 열소각법이나 촉매소각법은 높은 제거효율을 나타내지만 비용이 많이 들고, 흡착법은 2차 오염원을 만들며, 생물여과법은 효율이 한정되어 있다.⁽¹⁾

최근에 빛을 에너지원으로 하여 촉매 반응을 일으켜 처리하기 어려운 유기화합물을 분해하는 반도체 물질이 주목받고 있다. 반도체 물질 중에 하나인 산화티탄늄(Titanium dioxide, TiO_2)는 밴드 갭 에너지가 3.0~3.2 eV이고 파장이 385 nm보다 짧은 자외선에서도 쉽게 여기(excited)된다.⁽²⁾ TiO_2 는 높은 광반응성, 광화학적 안정, 그리고 상대적으로 가격 경쟁력 때문에 촉매물질로 폭넓게 쓰이고 있다.⁽³⁾ TiO_2 와 같이 빛을 에너지원으로 하는 촉매물질을 이용하여 VOC, 각종 세균 등을 제거하는 방법을 광촉매라고 한다.

광촉매 반응기 중의 하나인 마이크로 반응기는 반응기 내에서 층류흐름, 짧은 분자 확산 거리, 높은 비표면적 그리고 높은 열전달과 물질전달 특성을 갖는 것으로 알려져 있다.⁽⁴⁾⁽⁵⁾ 미량의 기체가 사용되는 실험이나 공정에서 미소한 농도조절이 필요한 상황에서 마이크로 반응기는 유용하게 사용된다.

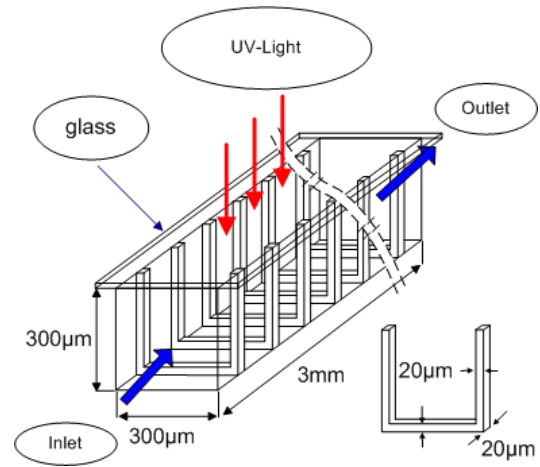


Fig. 2 Geometry of microreactor with bump.

본 연구에서는 본 연구에서는 이러한 특징을 갖는 마이크로 광촉매 반응기의 내부 형상에 따른 VOC 분해특성을 수치해석적 방법으로 평가하였다. 상용 CFD(Computational Fluid Dynamics) 코드인 FLUENT를 이용하여 광촉매 반응기의 형상과 운전조건에 따른 VOC의 분해특성을 비교 분석하였다.

2. 반응기의 형상

본 연구에서 VOC의 제거 성능을 평가할 마이크로 반응기의 형상들을 Fig. 1과 Fig. 2에 나타내었다. bump가 설치되지 않은 마이크로 반응기는 Fig. 1에 제시되어 있는 바와 같이 길이가 3mm이고 $300 \mu m \times 300 \mu m$ 의 정사각형 단면을 갖는 채널 형상이다. Fig. 2의 광촉매 반응기는 유체가 흐르는 채널 내부에 유리 벽면을 제외한 각 벽면에 높이가 $20 \mu m$ 이고 채널의 길이 방향으로 두께가 $20 \mu m$ 인 bump가 설치되어 있다. 각 bump 사이의 거리는 $280 \mu m$ 이고 입구와 출구로부터 첫 bump와의 거리는 $140 \mu m$ 이다. 그러므로 총 10개의 bump가 설치되어 있다. 각 채널의 상단은 유리로 되어 있어서 UV-light가 채널 안의 표면으로 조사된다. bump를 비롯하여 각 채널의 옆면과 바닥면에는 TiO_2 가 모두 코팅되어 있다. 트리클로로에탄(Trichloroethane, TCEA)과 혼합된 공기는 입구로부터 유입되어 채널을 통과할 때 광촉매 반응이 일어나며 출구를 통하여 배출된다.

Table 1 Conditions for numerical analysis

Temperature	300 K
Inlet	$V_{\text{inlet}} = 0.002 \text{ m/s}, 0.006 \text{ m/s}, 0.01 \text{ m/s}$ $C_{\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}_3} = 100 \text{ ppm}, 200 \text{ ppm}, 300 \text{ ppm}$
UV Intensity	$I = 5 \text{ mW/cm}^2$
TiO ₂ coated wall	L-H equation

3. 지배방정식 및 경계조건

3.1 지배방정식

정상상태에서 연속방정식과 운동량 방정식은 다음과 같다.

연속방정식

$$\nabla \cdot (\rho \vec{V}) = 0 \quad (1)$$

운동량 방정식

$$\nabla \cdot (\rho u_i \vec{V}) = -\frac{\partial p}{\partial x_i} + \nabla \cdot (\mu \nabla u_i) + \rho g \quad (2)$$

화학종의 보존 방정식을 만족시키기 위해 다음과 같은 방정식을 사용하였다.

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho w_i) + \nabla \cdot (\rho \vec{V} w_i) = -\nabla \cdot \vec{J}_i + R_i \quad (3)$$

여기서,

$$\vec{J}_i = -\rho D_i \nabla w_i \quad (\text{for laminar}) \quad (4)$$

식 (3)과 같은 방정식은 n-1개의 화학종으로부터 해를 구하게 된다. n은 계산영역 안에 있는 화학종의 총 개수이다. n번째 화학종의 질량분율은 다음과 같은 식에서 얻어진다.

$$w_n = 1 - \sum_{i=1}^{n-1} w_i \quad (5)$$

Table 2 Properties of reactants and products⁽⁶⁾

Material	Formula	Molar mass (kg/kmol)	Diffusion coefficient (m ² /s)
Trichloroethylene	C ₂ H ₃ Cl ₃	133.42	8.53×10 ⁻⁰⁶
Water vapor	H ₂ O	18.016	2.64×10 ⁻⁰⁵
Oxygen	O ₂	32	2.07×10 ⁻⁰⁵
Carbon dioxide	CO ₂	44.01	1.64×10 ⁻⁰⁵
Hydrogen chloride	HCl	36.47	1.85×10 ⁻⁰⁵

계산의 오차를 줄이기 위해 n번째 화학종은 보통 가장 큰 질량분율을 가지는 화학종으로 선택한다. 이 연구에서는 N₂가 n번째 화학종이다.

3.2 경계조건

광촉매 반응에 사용되는 UV-light는 발열량이 미미하고, 광촉매 반응은 상온에서도 잘 일어나기 때문에 각 채널의 계산영역은 등온 (300K)인 것으로 가정하였다. 자외선의 파장은 365 nm이고 각 채널의 크기가 매우 작으므로 자외선의 세기는 5 mW/cm²으로 균일하다고 가정하였다.

20%의 산소, 154.4 μM의 H₂O 그리고 100~300 ppm인 TCEA를 함유한 공기는 채널의 입구에서 0.002 m/s, 0.006 m/s, 0.01 m/s의 균일한 속도로 유입되고 채널을 통과할 때에 벽면에 코팅된 광촉매에 의해 TCEA가 일부 분해된 후에 출구로 빠져나간다. 여기서, 광반응으로 분해되는 TCEA의 반응식(stoichiometry)은 다음과 같다.



TCEA와 TiO₂의 반응면에서는 Wang이 제시한 다음의 Langmuir-Hinshelwood 반응률식⁽⁷⁾을 사용하였다.

$$r = k_0 I^a \left(\frac{K_1 C_r}{1 + K_1 C_r + K_2 C_w} \right) \left(\frac{K_3 C_o}{1 + K_3 C_o} \right) \quad (7)$$

여기서, C_r 은 TCEA의 농도(μM), C_w 은 H₂O의 농도(μM), 그리고 C_o 는 O₂의 농도 (μM)이다. 그리고, k_0 는 빛의 세기에 무관한 반응률 상수, a는 지수상수, K_1 , K_2 , K_3 는 Langmuir 흡착상수

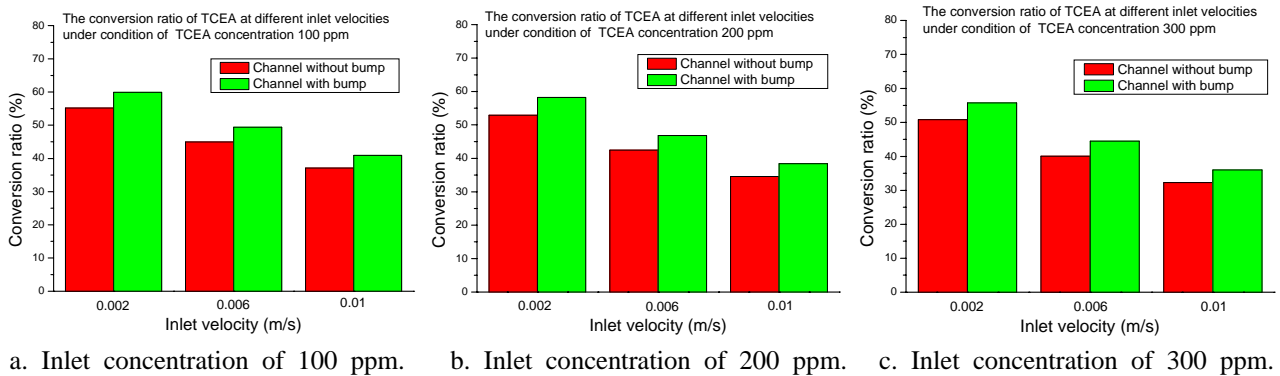


Fig. 3 The conversion ratio of TCEA at different inlet velocities under different conditions of TCEA concentration.

로 Wang의 실험에서 구해진 아래의 값들이 수치 해석에 적용되었다.

$$\begin{aligned}
 k_0 &= 3.40356 \mu\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}(\text{mW}/\text{cm}^2) \alpha \\
 \alpha &= 0.478027 \\
 K_1 &= 0.046950 \mu\text{M}^{-1} \\
 K_2 &= 0.000266 \mu\text{M}^{-1} \\
 K_3 &= 0.832225 \mu\text{M}^{-1}
 \end{aligned}$$

채널 내의 여러 조건은 Table 1에 제시되어 있으며, 반응물질과 생성물질의 물성치는 Table 2에 나타나 있다.

4. 수치해석

유체유동 및 농도를 해석하기 위해 유한체적법 기반의 사용 CFD 코드인 FLUENT 6.2를 사용하였다. 계산영역의 유체는 3차원 정상상태, 비압축성, 층류유동으로 가정하였고, simple 알고리즘과 이산화 방식에는 QUICK 방식을 사용하였다. 수치계산에 사용된 격자 형태는 3차원 정렬격자 (structured grid)이다. bump가 없는 채널에 대하여 86,700, 180,000, 200,000개의 서로 다른 격자를 사용하여 계산을 수행하였고 결과가 출구의 평균 TCEA 농도에서 유효숫자 3째 자리까지 일치하였다. bump가 있는 채널에 대하여는 250,000, 174,000개의 서로 다른 격자를 사용하여 계산을 수행하였고 이 결과 또한 출구의 평균 TCEA 농도에서 유효숫자 3째 자리까지 일치하였다. 따라서, 본 수치해석에 사용된 격자의 크기에 따른 영향은 무시할 만하며, 본 연구결과는 bump가 설

치되지 않은 채널은 180,000개의 격자, bump가 설치된 채널은 174,000개의 격자에 대한 것이다. 해의 수렴판정에서 TCEA 농도의 scaled residual 이 10^{-9} 일 때 수렴한 것으로 간주하였다.

5. 결과 및 고찰

농도와 속도에 따른 TCEA의 전환율을 Fig. 3에 나타내었다. 전환율은 유입된 TCEA의 질량유량에 대한 TCEA의 유입과 유출 질량유량의 차이를 의미하며 다음 식 (8)에 의하여 계산되었다.

$$\eta[\%] = \frac{\dot{m}_{i,in} - \dot{m}_{i,out}}{\dot{m}_{i,in}} \times 100 \quad (8)$$

여기서,

$$\begin{aligned}
 \dot{m}_{i,in} &= \rho_{i,in} V_{in} A_c \\
 \dot{m}_{i,out} &= \rho_{i,out} V_{out} A_c
 \end{aligned} \quad (9)$$

입구속도가 작을수록 전환율이 상승되는 것을 수치계산으로 얻었다. 입구속도가 작을수록 채널 내에서 TCEA의 분해 반응이 일어나는 시간이 증가되므로 더 큰 전환율을 얻었다고 예상된다. 그리고 입구농도가 낮을수록 더 큰 전환율을 얻었는데 Wang의 실험에서도 입구농도가 낮을수록 큰 전환율을 얻었다.⁽⁷⁾ 따라서, 광촉매 마이크로 반응기는 저농도와 저속으로 운전할 때 효율적이라고 할 수 있다.

또한 모든 수치계산에 대하여 bump가 있는 채

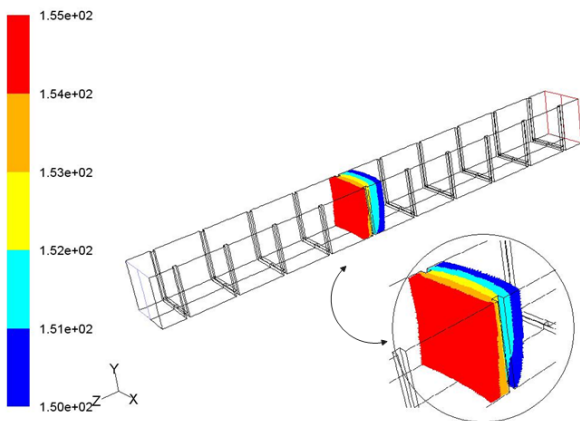


Fig. 4 Contour of the TCEA concentration between 151~155 ppm under conditions of inlet concentration of TCEA 200 ppm and inlet velocity 0.01 m/s

널의 TCEA 전환율이 bump가 없는 채널의 TCEA 전환율보다 더 높은 값이 나타났다. bump가 있는 채널에서 bump가 없는 채널보다 평균 4.5%의 전환율의 상승이 수치계산으로 얻어졌다. TCEA의 전환율이 상승된 요인 중의 하나는 bump가 있는 채널의 비표면적이 bump가 없는 채널의 비표면적보다 큰 것 때문인 것으로 예상된다. 그리고 TiO₂가 코팅된 bump와 표면이 만나는 corner 부분에서 더 활발한 TCEA의 분해가 일어나 결국 TCEA의 전환율 상승을 얻게 된 것으로 예상된다.

입구속도가 0.01 m/s이고 입구 TCEA 농도가 200 ppm일 때 bump가 있는 마이크로채널 내에 TCEA의 농도 151~155 ppm의 분포형상을 Fig. 4에 나타내었다. 입구속도가 0.01 m/s일 때 유체는 약 0.3 초 만에 채널을 통과하게 된다. 상대적으로 채널을 빠른 시간에 통과하지만 TCEA의 농도가 채널의 단면적 형태로 분포되어 있는 것을 Fig. 4에서 확인할 수 있다. 마이크로 반응기의 짧은 분자 확산 거리와 높은 물질전달 특성을 수치계산에서도 얻을 수 있음을 확인하였다.

6. 결론

본 연구에서는 CFD(Computational Fluid Dynamics)를 이용한 수치해석으로 마이크로반응기의 내부 형상에 따른 VOC 분해특성에 대해 연구하

였다. 마이크로반응기의 높은 물질전달 특성이 수치계산 상에서도 얻어졌고 bump가 있는 채널에서 TCEA의 전환율이 bump가 없는 채널에서보다 평균 4.5% 크게 나왔다. 본 연구결과는 향후 광촉매 수치해석 분야에 유용한 자료가 될 것이다.

참고문헌

- (1) Wang, K. H., Tsai, H. H., Hsieh, Y. H., 1998, "The kinetics of photocatalytic degradation of trichloroethylene in gas phase over TiO₂ supported on glass bead," *Applied Catalysis B: Environmental*, Vol. 17, pp. 313~320.
- (2) Sakata, T., Kawai, T., Gratzel, M. (ed.), "Energy resources through photochemistry and catalysis," *Academic press*.
- (3) Choi, B. C., Kim, H. T., 2005, "The study of the photocatalytic degradation for microreactor," *Journal of Energy Engineering*, Vol. 14, No. 2, pp.105~111.
- (4) Jesen, K. F., 2001, "Microreaction engineering—is small better?," *Chemical Engineering Science*, Vol. 53, pp. 293~303.
- (5) Pennemann, H., Hessel, V., Lowe, H., 2004, "Chemical microprocess technology—from laboratory-scale to production," *Chemical Engineering Science*, Vol. 59, pp. 4789~4794.
- (6) Perry, R. H., Green, D., 1984, "Chemical Engineer's Handbook," 6th ed., *McGraw-Hill*, New York
- (7) Wang, K. H., Hsieh, Y. H., Chao, P. W., Cgang, C. Y., 2002, "The photocatalytic degradation of trichloroethane by chemical vapor deposition method prepared titanium dioxide catalyst," *Journal of Hazardous Materials*, Vol. B95, pp. 161-174.