

광촉매 필터형상에 따른 휘발성 유기화합물의 제거에 관한 수치해석적 연구

류 무 성, 김 창 념*

경희대학교 기계공학과 대학원, *경희대학교 테크노공학대학

A Numerical Analysis of the Abatement of VOC with Different Photocatalytic Honeycomb Filters

Moo Sung Ryu, Chang Nyung Kim*

Department of Mechanical Engineering, Graduate School, Kyunghee University, Yongin 449-701, Korea

**College of Advanced Technology, Kyunghee University, Yongin 449-701, Korea*

(Received June 16, 2003; revision received October 30, 2003)

ABSTRACT: This study has been numerically conducted to investigate the removal efficiency of Volatile Organic Compound (VOC) for different photocatalytic honeycomb filters. Recently, the photocatalysis is being applied to air-cleaner, air-conditioner and vacuum-cleaner with the capability of air-purification, sterilization and antibiosis. However, photocatalysis is less efficient than other methods for removing VOC except in the case of low concentration. So far most of studies have focused on an improvement of the photocatalytic materials, but this study have placed emphasis on the improvements of shape of photocatalytic honeycomb filter. UV irradiation, concentration profile and pressure drop have been investigated for different cross sections of filters and for different filter lengths. Light intensity is dropped sharply with increasing distance from the UV-lamp, and becomes very low in the middle of the filters. Since photocatalytic reaction rate is a function of light intensity, VOC concentration gradient might be small in the middle of long filters. Thus, most of reaction have risen within only three times of dimensionless axial distance. These results can be used effectively for the design of advanced photocatalytic honeycomb filters.

Key words: Photocatalysis(광촉매), Volatile organic compound(VOC : 휘발성 유기화합물), Numerical analysis(수치해석), Honeycomb filter(벌집형 필터)

기 호 설 명

A_c : 단면적 [cm^2]

D_i : 화학종 i 의 확산계수 [m^2/s]

F : 형상계수

I : 빛의 세기 [mW/cm^2]

\vec{J}_i : 화학종 i 의 확산플럭스 [$\text{kg}/\text{m}^2\text{s}$]

l : 필터의 길이 [cm]

l^* : 필터의 무차원 길이

m_i : 화학종 i 의 질량분율

p : 공기압력 [Pa]

R_i : 화학종 i 의 반응률 [$\text{kg}/\text{m}^3\text{s}$]

† Corresponding author

Tel.: +82-31-201-2578; fax: +82-31-202-8106

E-mail address: cnkim@khu.ac.kr

- r_i : 화학종 i 의 반응속도 [$\mu\text{mol}/\text{m}^2\text{s}$]
 t : 시간 [s]
 u_i : 속도성분 [m/s]
 \vec{V} : 속도벡터 [m/s]

그리스 문자

- μ : 점성계수 [$\text{kg}/\text{m}\cdot\text{s}$]
 ρ : 공기밀도 [kg/m^3]
 ρ_{ref} : 반사율

하첨자

- 0 : 광원
 ad : 인접한 면
 op : 마주보는 면

1. 서 론

휘발성 유기화합물(Volatile Organic Compound, 이하 VOC)은 크게 순수한 탄화수소로 구성된 비할로젠 화합물과 수소원자가 할로젠 원자(염소, 불소, 브롬 등)로 일부 혹은 전부 치환된 할로젠 화합물을 모두 통칭한다. 도장공정, 합성수지 제조공정, 인쇄공정, 유기용제 및 세정공정 등의 산업환경이나 실내공간에서 다양하게 배출/사용되고 있는 VOC는 이동성이 강하고 악취를 유발할 뿐만 아니라 마취성이 강하여 잠재적인 독성 및 발암성을 가진다.⁽¹⁾

이러한 VOC를 처리하기 위해 현재 사용되고 있는 기술에는 연소법, 농축법, 흡착법, Biofilter 기술, 막분리법, 자외선 산화법, 코로나 분해법, 플라즈마 기술 및 광촉매 분해기술 등이 있다. 특히,

광촉매 분해기술은 385 nm 이하의 자외선을 흡수하여 표면에서 생긴 전자에 의한 환원반응과 정공에 의한 산화반응으로 유해물질을 제거하는 방법으로 최근에 주목받고 있는 분야이다. 광촉매는 한번의 설치로 반영구적으로 사용할 수 있고 인체에 무해하며 유지비용이 적게 든다는 장점이 있으나 다른 방법에 비해 제거효율이 낮아 저농도의 VOC 제거에만 적당하다는 단점이 있다.

광촉매의 성능을 향상시키기 위한 연구로는 귀금속 첨가, 복합화, 전이금속 도핑 등이 많이 수행되고 있다.⁽²⁾ 그리고, 이러한 연구에 수반되어야 할 것이 반응기의 형상에 관한 것이다. 동일한 광촉매를 사용할 경우에도 운전조건이나 반응기의 형상에 따라 광촉매 반응기의 성능은 크게 달라질 수 있으며, 최소한의 체적에서 요구되는 성능을 발휘할 수 있는 반응기의 형상을 찾는 것이야말로 광촉매 반응기 설계상의 주된 목표라 할 수 있다. 반응기의 형상에 따른 UV 조사량, 농도 분포, 압력강하 등에 관한 검토는 요구되는 성능을 발휘하는 반응기의 최적형상의 설계에서 필수적으로 고려되어야 한다.

현재 생산되고 있는 광촉매를 이용한 공기청정기에서는 대부분 벌집형태의 광촉매 필터를 채용하고 있다. 이는 다른 형태의 광촉매 반응기에 비해 벌집형태의 필터가 비교적 낮은 압력강하와 높은 VOC의 제거성능을 보이기 때문이다. 따라서, 본 연구에서는 동일한 단면적을 갖는 광촉매 필터들에 대하여 단면형상과 길이에 따른 필터의 성능을 수치해석적 방법으로 검토하였다.

2. 필터의 형상 및 계산모델의 선정

본 연구에서 고려한 벌집형 광촉매 필터에서 하나의 요소에 해당하는 형상을 Fig.1에 나타내었

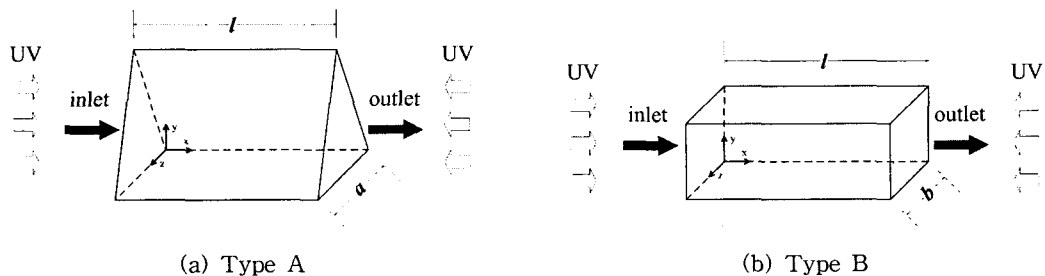


Fig. 1 Schematic diagram of elements of filters.

Table 1 Schematic scales for different types of filter

Type	l^* [-]	$a(b)$ [cm]	l [cm]	Volume [cm ³]
A ₄	4	0.500	1.316	0.142
A ₆	6	0.500	1.974	0.214
A ₈	8	0.500	2.632	0.285
B ₄	4	0.329	1.316	0.142
B ₆	6	0.329	1.974	0.214
B ₈	8	0.329	2.632	0.285

다. 그리고, 필터의 길이에 따른 성능을 평가하기 위해 필터의 무차원 길이를 다음과 같이 정의하였다.

$$l^* = \frac{l}{\sqrt{A_c}} \quad (1)$$

필터의 단면형상에 따라 정삼각단면을 갖는 A형, 정사각단면을 갖는 B형으로 구분하였는데 모든 필터에 대하여 단면적은 0.108 cm²로 일정하다. 그리고, 무차원 길이(l^*)에 따라 A₄, A₆, A₈ 및 B₄, B₆, B₈으로 구분한 6가지 형상의 필터의 제원을 Table 1에 상세히 나타내었다.

필터의 내부에는 이산화티타늄(Degussa P-25 TiO₂)이 코팅되어 있고, 입구와 출구 측에서 UV-light가 조사된다. 트리클로로에틸렌(Trichloroethylene, 이하 TCE)이 혼합된 공기는 좌측의 입구로 유입되어 우측의 출구로 빠져나간다.

상술한 6가지 형상의 필터에 동일한 조건을 부여하여 필터의 형상에 따른 VOC의 제거성능을 해석하였다.

3. 지배방정식 및 경계조건

3.1 지배방정식

공기영역에서 유동 및 농도변화를 기술하는 3차원 정상상태의 지배방정식들은 연속방정식, 운동량방정식, 그리고 화학종 보존방정식이다.

연속방정식

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \vec{V}) = 0 \quad (2)$$

운동량방정식

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho u_i) + \nabla \cdot (\rho u_i \vec{V}) = -\frac{\partial p}{\partial x_i} + \nabla \cdot (\mu \nabla u_i) \quad (3)$$

화학종 보존방정식

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho m_i) + \nabla \cdot (\rho \vec{V} m_i) = -\nabla \cdot \vec{J}_i + R_i \quad (4)$$

여기서,

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

그리고, 반응면에 조사되는 자외선의 세기를 계산하기 위해 Hossain의 복사모델^(3,4)을 응용하여 정삼각, 정사각 단면을 갖는 광촉매 필터에 대하여 식(5), 식(6)과 같은 복사량에 관한 상관식을 사용하였다. Hossain의 복사모델은 광원으로부터의 직접조사량과 주위 벽면으로부터의 일차 반사량만을 고려하여 수광측 자외선의 세기를 계산하는 방법이다.

정삼각단면

$$IdA = \int_{A_0} I_0 dF\{dA; dA_0\} dA_0 + 2\rho_{ref} \int_{A'_{ad}} IdF\{dA'_{ad}; dA\} dA'_{ad} \quad (5)$$

정사각단면

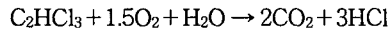
$$IdA = \int_{A_0} I_0 dF\{dA; dA_0\} dA_0 + 2\rho_{ref} \int_{A'_{ad}} IdF\{dA'_{ad}; dA\} dA'_{ad} + \rho_{ref} \int_{A'_{op}} IdF\{dA'_{op}; dA\} dA'_{op} \quad (6)$$

3.2 경계조건

광촉매 반응에 사용되는 UV-light는 발열량이 미미하고, 광촉매 반응은 상온에서도 잘 일어나기 때문에 연속흐름식인 광촉매 필터의 계산영역은 등온(300 K)인 것으로 가정하였다. 자외선의 파

장은 365 nm이고 입구와 출구에서 자외선의 세기는 5 mW/cm^2 이다. TiO_2 가 코팅된 벽면은 빛을 투과시키지 않으며 반사율은 0.4이다.

입구로 100 ppm 농도의 TCE를 함유한 공기는 0.01 m/s 의 균일한 속도로 유입되어 벽면에 코팅된 광촉매에 의해 TCE가 일부 분해되어 출구로 빠져나간다. 여기서, 광반응으로 분해되는 TCE의 반응식(stoichiometry)은 다음과 같다.



TCE와 TiO_2 의 반응면에서는 Wang이 제시한 다음의 Langmuir-Hinshelwood 반응속도식⁽⁶⁾을 사용하였다.

$$r = k_0 I^\alpha \left(\frac{K_1 C_r}{1 + K_1 C_r + K_2 C_w} \right) \left(\frac{K_4 C_r}{1 + K_3 C_r + K_4 C_w} \right) \quad (7)$$

여기서, C_r 은 TCE의 농도이고, C_w 은 H_2O 의 농도이다. 그리고, k_0 는 빛의 강도에 무관한 반응률 상수, α 는 지수상수, K_1, K_2, K_3, K_4 는 Langmuir 흡착상수로 Wang의 실험⁽⁶⁾에서 구해진 다음과 같은 각 상수들의 값이 수치해석에 적용되었다.

$$k_0 = 2.9178 \mu\text{mol/m}^2 \cdot \text{s} \cdot (\text{mW/cm}^2)^\alpha$$

$$\alpha = 0.61$$

$$K_1 = 0.1074 \mu\text{M}^{-1}$$

$$K_2 = 0.0005 \mu\text{M}^{-1}$$

$$K_3 = 0.2281 \mu\text{M}^{-1}$$

$$K_4 = 0.3955 \mu\text{M}^{-1}$$

필터 내의 여러 경계조건은 Table 2에 나타나 있으며, 반응물질과 생성물질의 물성치는 Table 3에 나타나 있다.

4. 수치해석 방법

유체유동 및 농도를 해석하기 위해 유한체적법 기반의 상용 CFD 코드인 FLUENT 6.0을 사용하였다. 계산영역의 유체는 3차원, 정상, 비압축성, 층류유동으로 가정하였고, SIMPLE 알고리즘과 상류차분방식을 사용하였다. 본 수치계산에서는

Table 2 Boundary conditions

Temperature	300 K
Inlet	$V_{\text{inlet}} = 0.01 \text{ m/s}$
	$C_{\text{C}_2\text{HCl}_3} = 100 \text{ ppm}$
	$I_{\text{inlet}} = 5 \text{ mW/cm}^2$
Outlet	$I_{\text{outlet}} = 5 \text{ mW/cm}^2$
TiO_2 coated wall	L-H equation $\rho_{\text{ref}} = 0.4$

Table 3 Material properties of reactants and products⁽⁷⁾

Formula	Molar mass (kg/kmol)	Diffusion coefficient (m^2/s)
Trichloroethylene	C_2HCl_3 131.4	8.79×10^{-06}
Water vapor	H_2O 18.016	2.67×10^{-05}
Oxygen	O_2 32	2.10×10^{-05}
Carbon dioxide	CO_2 44.01	1.66×10^{-05}
Hydrogen chloride	HCl 36.47	1.87×10^{-05}

3차원 정렬격자(structured grid)가 이용되었으며, 반응기 모델 A₄형에는 96000개, A₆형에는 144000개, A₈형에는 192000개, B₄형에는 72000개, B₆형에는 108000개, 그리고 B₈형에는 144000개의 격자가 사용되었다. 해의 수렴판정에서 TCE 농도의 scaled residual이 10^{-12} 일 때 수렴한 것으로 간주하였다.

5. 결과 및 토의

필터의 입구와 출구에서 5 mW/cm^2 의 세기로 측방향에 평행하게 자외선이 조사될 때 입구로부터의 거리에 따른 반응면에서의 평균 자외선의 세기를 Fig. 2에 나타내었다. 광원에서 멀어질수록 자외선의 세기는 급격히 감소하고 입·출구로부터의 거리가 약 0.3 cm 이상인 위치에서 자외선은 0.5 mW/cm^2 이하의 세기로 조사된다. 단면의 형상에 따른 조도를 살펴보면 Type A에 비해 Type B에서 다소 높은 자외선의 세기를 보이고 있어, 빛은 삼각단면의 필터보다 사각단면의 필터에서 다소 깊숙이 침투함을 알 수 있다. 광원에서 가장 멀리 떨어진 위치는 필터의 중심인 $l/2$ 이고, 이곳에서의 자외선의 세기는 상당히 낮다. 특히, $l^* = 8$ 인 Type A₈과 Type B₈의 중심에서

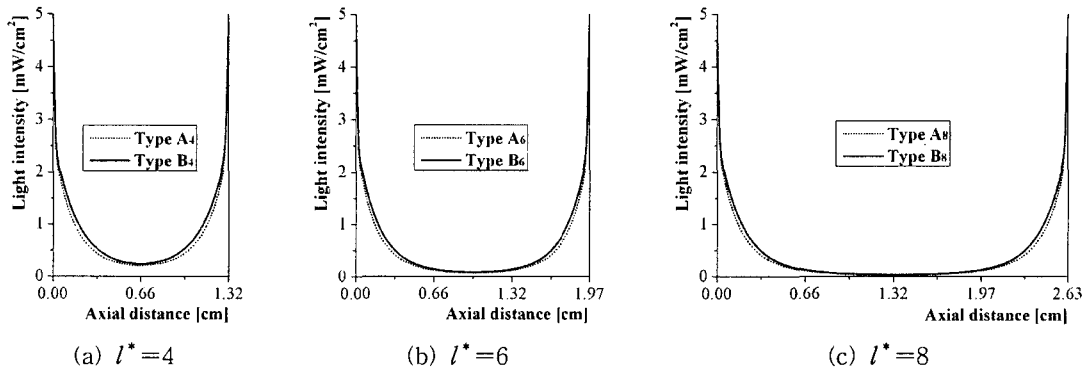


Fig. 2 Light intensity for different filters with axial distance.

자외선의 세기는 거의 0에 가깝다.

광촉매 필터에서 TCE의 제거에 관한 수치해석을 수행하기에 앞서 TCE와 유사한 성분의 VOC 물질인 트리클로로에탄(Trichloroethane, TCEA)의 제거에 관한 Wang의 실험적 연구⁽⁶⁾를 바탕으로 수치계산을 수행하였다. 그 결과 실제 실험에서 얻은 전환율과 수치해석에서 도출된 전환율은 약 6%의 오차범위 내에서 일치하였고, 이는 본 수치해석의 타당성을 입증한다고 하겠다.

격자 의존성을 시험하기 위하여 Type A₆에 대하여 86,700개의 격자를 사용하여 추가적으로 계

산을 수행하였는데, 그 결과를 기존의 144,000개의 격자에 대한 결과와 비교하였을 때 출구의 평균 TCE 농도에서 유효숫자 3째 자리까지 일치하였다. 따라서, 본 수치해석에 사용된 격자의 크기에 따른 영향은 무시할 만하며, 본 연구에서 사용된 격자계는 적절히 선택되었다고 여겨진다.

필터의 형상에 따른 출구 단면에서의 TCE 농도분포를 Fig. 3에 나타내었다. I^* 가 증가함에 따라 출구로 배출되는 공기의 TCE 농도는 낮아지고 있으며, 사각단면을 갖는 Type B에 비해 삼각단면을 갖는 Type A의 출구에서 TCE의 농도

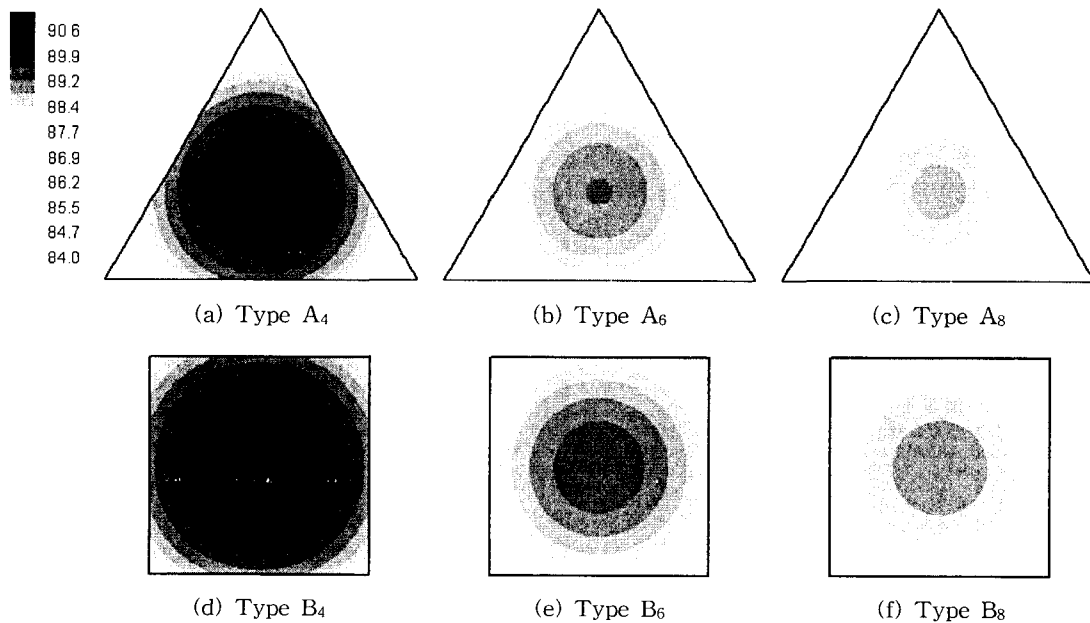


Fig. 3 Concentrations of TCE at the outlet (unit: ppm).

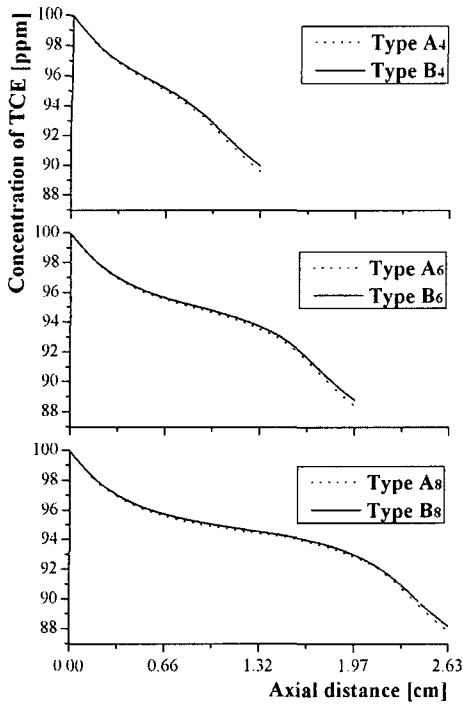


Fig. 4 Concentrations of TCE for different filters with axial distance.

는 비교적 낮다. 필터의 모서리 부근에서는 유체와 접촉하는 반응면이 넓고 유속도 낮아 상대적으로 반응이 빨리 진행되어 상당히 낮은 농도층이 형성되었다.

필터의 형상에 따른 필터 내 유체의 평균 TCE 농도분포를 Fig. 4에 나타내었다. 입구 및 출구 부근에서는 TCE의 농도가 급격히 감소하는데, 이는 광촉매 반응의 반응속도가 빛의 강도의 함수이기 때문이다. 자외선의 조사량이 매우 약한 Type A₈과 Type B₈의 중앙부분에서는 광촉매 반응이 매우 약하게 일어나고 있다.

Table 4 Removal efficiency of VOC for different filters

	Removal efficiency (%)
Type A ₄	10.37
Type A ₆	11.53
Type A ₈	12.16
Type B ₄	10.00
Type B ₆	11.16
Type B ₈	11.80

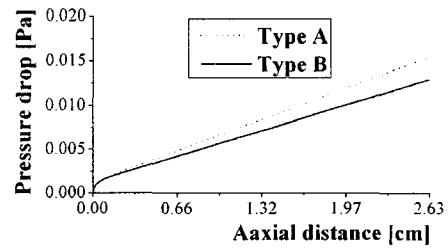


Fig. 5 Pressure drop with axial distance.

필터의 형상에 따른 TCE의 제거율을 Table 4에 나타내었다. 100 ppm 농도의 TCE를 포함한 공기가 Type A₆를 통과한 경우에 TCE의 제거율은 약 12%로 나타났다. 그러나, Type A₆를 3단으로 적층한 경우에 대한 추가적인 연구에서는 약 31%의 전환율을 획득할 수 있었다. Type A₄와 Type A₈의 결과를 비교해 보면, 필터의 길이를 두 배로 증가시켰지만 VOC 제거율의 증가량은 2%를 넘지 못하는 것을 알 수 있다. 또한 Type A와 Type B는 동일한 체적을 갖지만, 반응면적의 차이로 인해 VOC의 제거성능은 Type A에서 다소 높게 나타났다.

필터 내부의 압력강하는 Fig. 5에 나타내었다. 압력강하가 크게 일어나는 입구영역 이후에서는 입구로부터의 거리에 비례하여 압력강하가 선형적으로 증가하고 있다. 또한, Type B보다 Type A에서 유체와 반응면의 접촉면적이 크기 때문에 Type A에서 압력강하는 더 크게 발생하고 있다.

6. 결론

본 연구에서는 광촉매(TiO₂) 필터의 형상에 따른 UV 조사량과 VOC(TCE)의 제거에 대해 수치해석적으로 검토하였다. 필터에서의 UV 조사량과 압력강하의 측면에서는 사각단면의 필터가 바람직하지만, 반응면적의 차이로 인해 삼각단면의 필터가 다소 높은 VOC의 제거성능을 보였다. 그리고, 입구와 출구로부터 l^* 이 3 이상인 지점에는 자외선의 세기가 0에 가깝기 때문에 광촉매 반응은 거의 일어나지 않는다. 따라서 이 이상으로 필터의 길이를 크게 하여도 증가하는 필터의 체적과 압력강하에 비해 VOC의 제거량은 그다지 증가하지 않을 것으로 예상된다. 이러한 결과는 광촉매를 사용한 필터의 최적형상 설계에 참고자료로 활용될 수 있을 것이다.

후 기

본 연구는 2003년 학술진흥재단의 지원(KRF-2001-E20000-4)에 의하여 수행되었음을 밝히며, 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. Shah, J. J. and Singh, H. B., 1988, Distribution of volatile organic chemicals in outdoor and indoor air: a national VOCs data base, *Environ. Sci. Technol.*, Vol. 22, No. 12, pp. 1381-1388.
2. Yoo, S. H., 1999, The trend of technology and patent of photocatalysis, KINITI.
3. Hossain, M. M. and Raupp, G. B., 1998, Radiation field modeling in a photocatalytic monolith reactor, *Chem. Eng. Sci.*, Vol. 53, Iss. 22, pp. 3771-3780.
4. Hossain, M. M. and Raupp, G. B., 1999, Polychromatic radiation field model for a honeycomb monolith photocatalytic reactor, *Chem. Eng. Sci.*, Vol. 54, Iss. 15-16, pp. 3027-3034.
5. Wang, K. H., Tsai, H. H. and Hsieh, Y. H., 1998, The kinetics of photocatalytic degradation of trichloroethylene in gas phase over TiO₂ supported on glass bead, *App. Catal.*, Vol. 17, Iss. 4, pp. 313-320.
6. Wang, K. H., Hsieh, Y. H., Chao, P. W. and Cgang, C. Y., 2002, The photocatalytic degradation of trichloroethane by chemical vapor deposition method prepared titanium dioxide catalyst, *J. Hazardous Materials*, Vol. 95, Iss. 1-2, pp. 161-174.
7. Perry, R. H. and Green, D., 1984, *Chemical Engineer's Handbook*, 6th ed., McGraw-Hill, New York.