

마이크로 광촉매 반응기의 VOC 제거에 관한 수치해석적 연구

염 민 규, 정 진, 김 창 념[†]

경희대학교 기계공학과, *경희대학교 테크노공학 대학(산학협력기술 연구원)

A Numerical Analysis of the Abatement VOC in a Photocatalytic Micro-reactor

Min-Qou Youm, Jin-Jeong, 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 July 13, 2006; revision received January 4, 2007)

ABSTRACT: This study has been numerically conducted to investigate the removal efficiency of Volatile Organic Compound (VOC) in photocatalytic micro-reactor. This study has placed emphasis on the improvements of the working condition of photocatalytic micro-reactor. The micro-reactor consists of 19 microchannels with a rectangular cross-section. For the validation of the current numerical study, a computation has been carried out to simulate an existing experimental study on the cylindrical reactor, which has shown a good agreement. The degradation characteristics with different inlet concentrations and velocities have been obtained. The current results can be used for the design of advanced photocatalytic micro-reactor.

Key words: Photocatalysis(광촉매), Volatile organic compound (VOC : 휘발성 유기화합물), Numerical analysis(수치해석), Micro-reactor(마이크로반응기)

기 호 설 명

그리스 문자

D_i : 화학종 i 의 확산계수 [m^2/s]

I : 빛의 세기 [mW/cm^2]

\vec{J}_i : 화학종 i 의 확산플럭스 [kg/m^2s]

m_i : 화학종 i 의 질량분율

p : 공기압력 [Pa]

R_i : 화학종 i 의 반응률 [kg/m^3s]

t : 시간 [s]

u_i : 속도성분 [m/s]

\vec{V} : 속도벡터 [m/s]

μ : 점성계수 [$kg/m \cdot s$]

ρ : 공기밀도 [kg/m^3]

1. 서 론

휘발성 유기화합물(Volatile Organic Compound, 이하 VOC)은 크게 순수한 탄화수소로 구성된 비할로겐 화합물과 수소원자가 할로겐 원자(염소, 불소, 브롬 등)로 일부 혹은 전부 치환된 할로겐화 화합물을 모두 통칭한다. 도장공정, 합성수지 제조공정, 인쇄공정, 유기용제 및 세정공정 등의 산업환경이나 실내공간에서 다양하게 배출되고 있는 VOC는 이동성이 강하고 악취를 유발할 뿐만 아니라 마취성이 강하며 잠재적인 독성 및 발암

[†] Corresponding author

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

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

성을 가진다.⁽¹⁾

이러한 VOC를 처리하기 위해 현재 사용되고 있는 후처리기술로는 열소각법, 촉매소각법, 흡착법, 생물여과법, 광촉매기술 등이 있지만 각각의 장단점으로 인해 사용상의 한계가 있다. 열소각법이나 촉매소각법은 고농도의 VOC도 제거할 수 있지만 비용이 많이 들고 CO₂, NO_x 등의 2차 오염물질을 발생시킨다. 흡착법은 운전시 발생되는 폐수나 소모된 흡착제를 처리해야 하는 문제점이 있다. 그리고 생물여과법은 운전비가 적게 들고 2차 오염물의 발생이 거의 없지만 처리용량에 비해서 시스템이 너무 큰 단점이 있다. 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 적합하다는 단점이 있다.⁽²⁾

광촉매의 성능을 향상시키기 위한 연구로는 귀금속 첨가, 복합화, 전이금속 도핑 등이 많이 수행되고 있다. 그리고 이러한 연구에 수반되어야 할 사항이 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 설계하는 것이 중요하다. 반응기의 형상에 따른 UV 조사량, 농도분포, 압력강하 등에 관한 검토는 요구되는 성능을 발휘하는 반응기의 최적의 설계에서 필수적으로 고려되어야 한다.

광촉매 반응기 중의 하나인 마이크로 반응기는

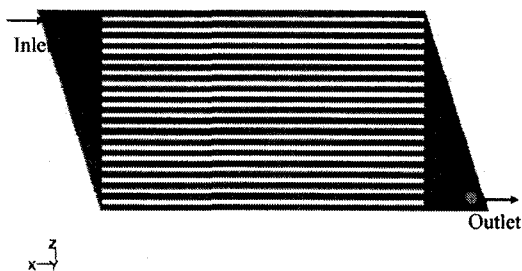


Fig. 1 Schematic diagram of the element of reactor.

반응기 내에서 종류흐름, 짧은 분자 확산거리, 높은 비표면적, 그리고 높은 물질전달 특성을 갖는 것으로 알려져 있다.⁽²⁾ 특히 마이크로 광촉매 반응에서 거의 균일한 광조사가 가능하며 대형 반응기에 비하여 반응기 전체에 광조사를 더 강하게 할 수 있다는 장점이 있다. 본 연구에서는 이러한 특징을 갖는 마이크로 광촉매 반응기에서의 입구농도와 입구속도에 따른 반응기의 전환율과 분해량이 수치해석방법으로 연구되었다. 여기에서 우선 기존의 광촉매 반응기에 관한 실험연구를 모사하여 본 수치해석방법의 타당성을 검증한 후에 마이크로 광촉매 반응기의 성능을 예측하였다.

2. 반응기 형상 및 계산모델 선정

마이크로 반응기는 Fig. 1에 제시되어 있는 바와 같이 300 μm \times 300 μm 의 정사각형 단면을 갖는 19개의 채널로 구성되어 있으며 각 채널의 길이는 3 mm이다. 입구에서 오염된 공기가 유입되어 각 채널로 분배된다. 오염된 공기가 채널을 통과할 때에 광촉매 반응이 일어나며 출구를 통하여 배출된다. Fig. 2에서 보인 바와 같이 각 채널의 위에서 아래 방향으로 자외선이 조사되고 옆면과 바닥면에 TiO₂가 코팅되어 있다.

19개의 채널은 각각 동일한 형상과 반응조건을 가지므로 본 연구에서는 1개의 채널에 대하여 수치해석을 수행하였다.

3. 지배방정식 및 경계조건

3.1 지배방정식

공기영역에서 유동 및 농도변화를 기술하는 3

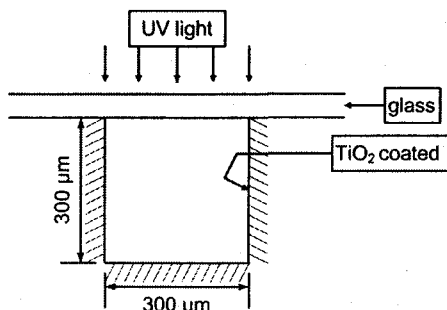


Fig. 2 Cross-section of each channel.

차원 정상상태의 지배방정식들은 연속방정식, 운동량방정식, 그리고 화학종 보존방정식이다.

연속방정식

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \vec{V}) = 0 \quad (1)$$

운동량방정식

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

화학종 보존방정식

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

여기서,

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

3.2 경계조건

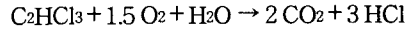
광촉매 반응에 사용되는 UV-light는 발열량이 미미하고, 광촉매 반응은 상온에서도 잘 일어나기 때문에 연속흐름식인 광촉매 필터의 계산영역은 등온(300 K)인 것으로 가정하였다. 자외선의 파장은 365 nm이고 각 채널의 크기가 매우 작으므로 반응면에서 자외선의 세기는 5 mW/cm²로 균일하다고 가정하였다.

100 ppm, 200 ppm, 300 ppm 농도의 TCE(Tri-chloroethylene)를 함유한 공기는 채널의 입구에서

Table 1 Conditions for numerical analysis

Temperature	300 K
Inlet	$V_{inlet} = 0.002 \text{ m/s}, 0.004 \text{ m/s},$ $0.006 \text{ m/s}, 0.008 \text{ m/s},$ 0.01 m/s
	$C_{C_2HCl_3} = 100 \text{ ppm}, 200 \text{ ppm},$ 300 ppm
UV intensity	$I = 5 \text{ mW/cm}^2$
TiO ₂ coated wall	L-H equation

0.002 m/s, 0.004 m/s, 0.006 m/s, 0.008 m/s, 0.01 m/s의 균일한 속도로 유입되고 채널을 통과할 때에 벽면에 코팅된 광촉매에 의해 TCE가 일부 분해된 후에 출구로 빠져나간다. 여기서, 광반응으로 분해되는 TCE의 반응식(stoichiometry)은 다음과 같다.



TCE와 TiO₂의 반응면에서는 Wang이 제시한 다음의 Langmuir-Hinshelwood 반응속도식⁽³⁾을 사용하였다.

$$r = k_0 I^\alpha \left(\frac{K_1 C_r}{1 + K_1 C_r + K_2 C_w} \right) \left(\frac{K_4 C_r}{1 + K_3 C_r + K_4 C_w} \right) \quad (4)$$

여기서, C_r 은 TCE의 농도이고, C_w 은 H₂O의 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⁽³⁾에서 구해진 아래의 값들이 수치해석에 적용되었다.

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

$$\alpha = 0.61$$

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

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

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

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

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

Table 2 Material properties of reactants and products⁽⁵⁾

	Formula	Molar mass (kg/kmol)	Diffusion coefficient (m ² /s)
Trichloroethylene	C ₂ HCl ₃	131.4	8.79×10^{-06}
Water vapor	H ₂ O	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}

4. 수치해석방법

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. Fig. 3에 제시되어 있는 바와 같이 본 수치계산에서는 3차원 정렬격자(structured grid)가 이용되었으며, 180,000개의 격자가 사용되었다. 수치계산에서 격자 의존성을 시험하기 위하여 채널에 대하여 86,700, 180,000, 200,000개의 서로 다른 격자를 사용하여 계산을 수행하였고 결과가 출구의 평균 TCE 농도에서 유효숫자 3째 자리까지 일치하였다. 따라서, 본 수치해석에 사용된 격자의 크기에 따른 영향은 무시할 만하며, 본 연구결과는 180,000개의 격자에 대한 것이다. 해의 수렴판정에서 TCE 농도의 scaled residual이 10^{-9} 일 때 수렴한 것으로 간주하였다.

5. 본 수치계산방법의 검증

광촉매 필터에서 TCE의 제거에 관한 수치해석 결과를 검증하기 위하여 트리클로로에탄(Trichloroethane, TCEA)의 제거에 관한 Wang의 실험적 연구⁽⁴⁾를 모사하였다.

Wang은 Fig. 4와 같은 원통형 광촉매 반응기를 사용하였다. TiO_2 를 길이 45 cm, 안지름 3.7 cm인 원통의 내면에 코팅하고, 원통의 중심에 바깥지름이 3 cm인 UV-light를 설치하였다. 그리고 바깥 원통과 안쪽 원통(UV-light) 사이의 공간으로 TCEA가 혼합된 공기를 흐르게 하였다. 그는 이러한 실험장치에서 습도, 산소의 농도, TCEA의 농도, 그리고 자외선의 세기에 따른 출구 TCEA

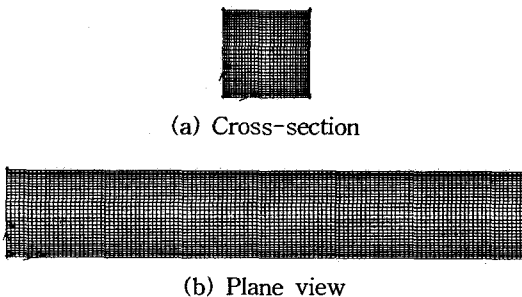


Fig. 3 Three dimensional computational grid.

의 농도를 측정하여 TiO_2 에 의한 TCEA의 광반응속도식을 구하였다. 본 연구의 검증단계에서는 Wang⁽⁴⁾의 실험조건과 동일한 조건에 대하여 수치계산을 수행하였으며, 여기에서 Wang이 제시한 반응속도는 식(4)와 유사한 형태를 갖지만 반응률 상수 k_0 , Langmuir 흡착상수인 K_1, K_2, K_3, K_4 들은 본 논문에서 제시된 값과 다르며 참고 문헌⁽⁴⁾에 자세히 제시되어 있다.

Wang의 연구에서는 광촉매가 코팅된 표면에서 자외선의 세기는 전체적으로 균일한 1.3 mW/cm^2 로 측정되었다. 그리고 $15 \mu\text{m}$ 의 TCEA를 포함한 공기는 364 ml/min 의 유량으로 입구로 유입된다. 이러한 그의 실험에서 광촉매 반응에 의한 TCEA의 전환율은 약 56%였다. 광촉매 반응에 대한 수치해석 결과의 신뢰성을 검증하기 위하여 Wang의 실험과 동일한 형상과 조건으로 수치해석을 수행한 결과 57.2%의 TCEA 전환율을 획득하였다. 이것은 Wang의 실험 결과와 상당히 유사한 것으로 본 수치해석에 의한 광촉매 반응의 모사가 신뢰할 만한 것으로 판단된다.

6. 결과 및 고찰

Fig. 5은 입구농도와 입구속도에 변화에 대한 위치에 따른 농도분포이다. 출구 쪽으로 갈수록 농도는 지수 감소하는 형태로 감소한다. 이는 출구 쪽으로 갈수록 반응률이 작아지는 것을 나타낸다.

입구의 속도가 0.002 m/s 일 때 출구농도가 가장 낮아지는데 이는 속도가 느릴수록 반응이 일어나는 시간이 증가하기 때문이다.

Fig. 6는 입구농도와 입구속도에 따른 출구 평균 농도이다. 입구농도가 증가할수록 또 입구속도가 빠를수록 출구농도가 커지는 현상이 제시되어 있다.

Fig. 7은 입구농도와 입구속도에 따른 전환율의

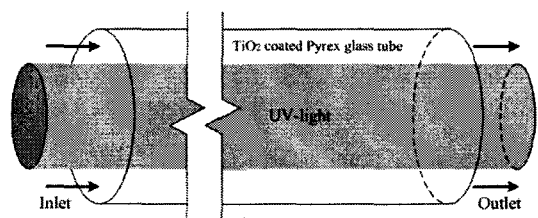
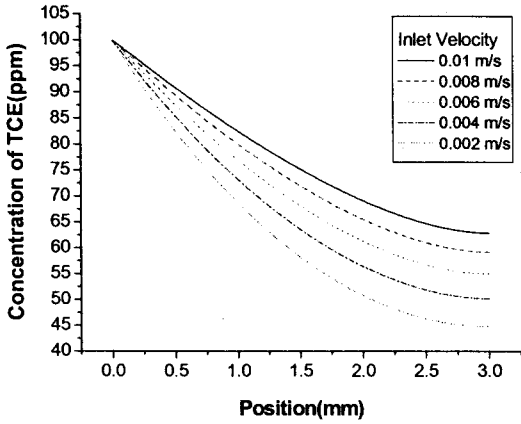
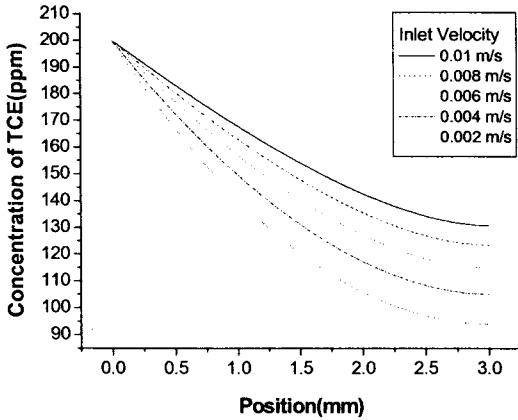


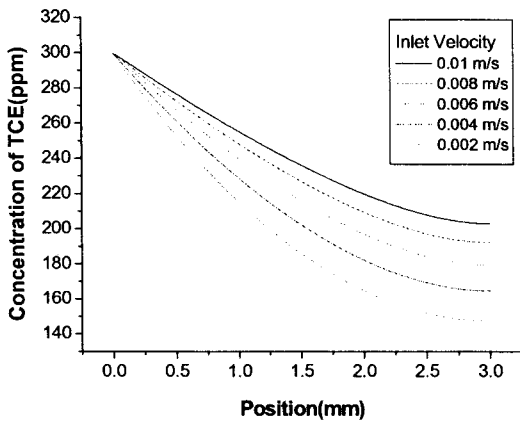
Fig. 4 Schematic diagram of cylindrical reactor.



(a) Inlet concentration of 100 ppm



(b) Inlet concentration of 200 ppm



(c) Inlet concentration of 300 ppm

Fig. 5 The concentration distribution with the position.

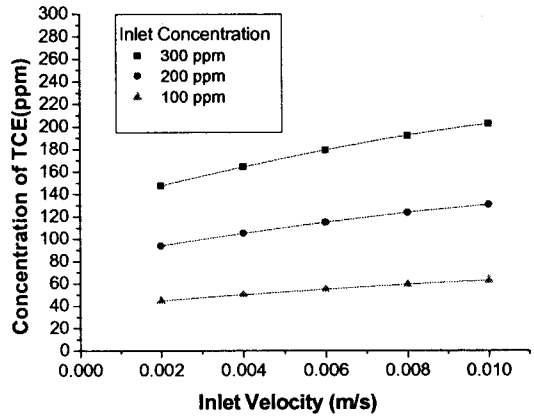


Fig. 6 Concentrations of TCE with different inlet velocities.

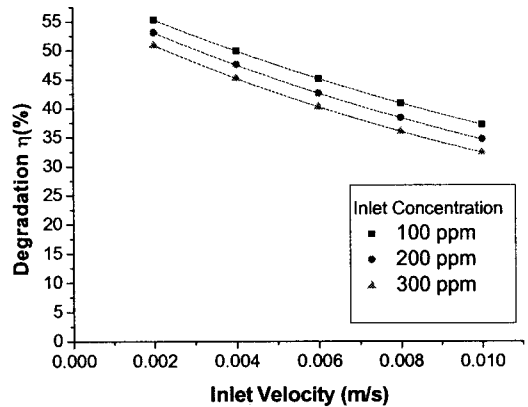


Fig. 7 Removal efficiency of VOC with different inlet velocities.

그래프이다. 전환율은 유입된 TCEA의 질량유량에 대한 TCEA의 유입과 유출 질량유량의 차이를 의미하며 다음의 식(5)에 의하여 계산되었다.

$$\eta [\%] = \frac{\dot{m}_{i,in} - \dot{m}_{i,out}}{\dot{m}_{i,in}} \times 100 \quad (5)$$

여기서,

$$\dot{m}_{i,in} = C_{i,in} V_{in} A_c$$

$$\dot{m}_{i,out} = C_{i,out} V_{out} A_c$$

입구농도와 입구속도가 작을수록 전환율이 크고

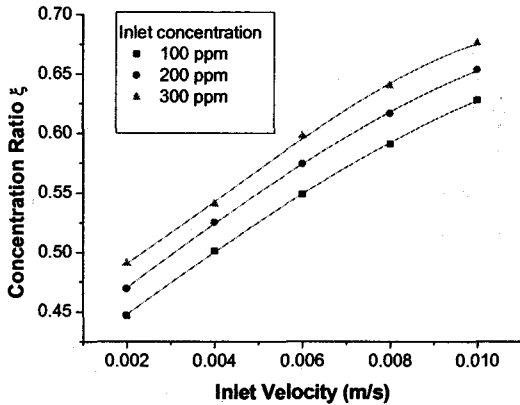


Fig. 8 Concentrations ratio of VOC with different inlet velocities.

입구속도가 증가함에 따라 전환율은 지수 감소하는 형태로 나타난다.

Fig. 8은 입구농도와 입구속도에 따른 분해량의 그래프이다. 분해량은 다음의 식(6)에 의하여 계산되었다.

$$\xi = \frac{m_{i,out}}{m_{i,in}} \quad (6)$$

분해량은 입구속도가 빠를수록, 그리고 고농도일수록 커진다. 이는 고농도, 고속일수록 분해되는 절대량이 커지기 때문이다.

Fig. 7과 Fig. 8로부터 전환율은 저농도와 저속일 때 크고 분해량은 고농도와 고속일 때 크다는 것을 알 수 있다.

7. 결 론

본 연구에서는 CFD(Computational Fluid Dynamics)를 이용한 수치해석으로 마이크로 광촉매 반응기의 VOC의 제거성능을 검토하였다. 본 연

구의 신뢰성을 검증하기 위하여 원통형 반응기의 실험연구에 대한 수치해석을 수행하였으며 실험 결과와 상당히 근접한 해석의 결과를 얻었다. 마이크로 반응기에 대한 수치해석의 결과에서 입구농도가 작거나 입구속도가 작을 때 전환율이 크게 나타났다. 반면에 분해량은 고농도와 고속일 때 커지므로 분해량에 따른 적절한 입구농도와 속도조절이 필요하다.

본 연구결과는 향후 광촉매 필터의 최적형상설계와 운전조건에 대하여 유용한 기초자료가 될 것이다.

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. 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.
4. 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.
5. Perry, R. H. and Green, D., 1984, Chemical Engineer's Handbook, 6th ed., McGraw-Hill, New York.