

## 계면활성제 용액의 마찰감소 Break-down 현상에 관한 연구

박종성, 노태호, 김종엽, 윤형기\*, 서항석\*, 김명수\*\*

충남대학교 고분자공학과, \*한국에너지기술연구소, \*\*한국표준과학연구원

### Studies on the break-down of friction reduction of surfactant solutions

J. Park, T. Roh, C. Kim, H.-K. Yoon\*, H.-S. Suh\* and M. Kim\*\*

Chungnam Nat. Univ., \*KIER, \*\*KSRl

#### 서 언

마찰감소현상(drag reduction phenomena)이란 ppm단위의 미량의 고분자 또는 계면활성제를 첨가한 용액이 관내부를 난류로 흐를 때 벽면에서의 마찰이 현저히 감소되는 현상이다. 현재까지 TransAlaska Pipeline의 원유수송에서 마찰감소현상을 이용한 에너지 절약시스템이 실용화 되었으며, 이 외에도 다방면에서 이를 응용하고자 하는 연구가 진행되고 있다. 대단위 건물이나 지역냉난방시스템의 열수송 유체를 순환시키는데 있어서 마찰감소유체를 사용하면 열손실 및 유체순환에 소요되는 비용을 수십 퍼센트 줄일 수 있을 것으로 예상하고 있다. 마찰감소유체로 고분자 용액을 사용하는 경우에는 장기간 사용함에 따라 열 및 기계적 에너지에 의하여 용액내의 고분자사슬이 끊어지는 현상이 가장 큰 문제점 중의 하나로 지적되고 있다[Roh 등, 1995]. 그러나 계면활성제용액의 경우에는 전단율이 큰 경우에도 고분자와 같이 화학결합이 끊어지는 것이 아니라 이들이 형성한 응집체인 micelle만이 깨어지기 때문에 벽에서의 전단응력을 일정값 이하에서만 조절하면 퇴화의 문제가 거의 없는 것으로 알려져 왔다. 또한 micelle이 깨어지면 열전달이 용이하여져서 필요한 경우 전단율을 조절함으로써 micelle을 적절히 생성 혹은 깨뜨리므로써 열전달을 억제시키거나 필요한 경우 난류에서의 큰 값을 거의 그대로 갖게 할 수 있는 장점이 있다.

본 연구에서는 마찰감소유체를 이용한 열수송시스템의 개발을 위한 기초자료로서 이용하고자 냉난방시스템에서 사용가능한 계면활성제용액을 대상으로 마찰감소 특성을 분석하고 관 내에서의 저하현상을 검토하였다. 본 연구의 결과 계면활성제 용액도 장기간 사용에 따라 어떤 시점에서 급격한 퇴화현상(break-down)이 생길 수 있음을 알 수 있었다.

#### 실 험

계면활성제로는 Hoechst사의 HABON-G를 후처리없이 사용하였으며 용매는 1차 증류수를 사용하였다. 마찰감소측정용 실험용액의 경우에는 먼저 진한 용액을 뭉칠 것을 고려하여 농도에 맞게 준비하고 완전 용해를 위해 하루 가량 방치 후 증류수를 천천히 첨가한 뒤 교반하여 실험할 용액을 제조하였다. 저하현상실험용액은 위와 같은 방법을 사용하였으나 실험장치안의 용액량을 정확히 10 liter로 하기 위하여 200 ml의 진한 계면활성제 용액을 8 liter의 증류수에 희석하였다. 이 희석된 8.2 liter의 용액을 실험장치에 충전하여 장치안의 1.8 liter 증류수와 섞여져 원하는 농도의 용액이 되도록 하였다. Break-down된 용액의 효과를 회복시키기 위한 EDTA·2Na는 원하는 당량의 200 ml용액으로 제조하여 완전용해를 시키기 위해 10분간 교반하였다.

마찰감소실험은 Roh 등[1995]에서 사용한 한 방향 흐름장치에서 실시하였다. 장치는 대략적으로 유체가 흐르는 스테인레스스틸관과 이 관의 양쪽에 원통형 스테인레스스틸 저장용기로 구성하고 여기에 온도가 조절되는 저장용기와 관사이의 연결부분, 질소분배를 이용한 가압장치, 유량측정부, 차압력계, 데이터획득장치(data logger), 컴퓨터 등을 부착 또는 연결하여 제작하였다.

실험관은 0.425cm 내경의 총길이 5.15m의 스테인레스스틸관을 사용하였다. 압력손실을 측정하기 위하여 압력탭을 스테인레스스틸을 절삭 및 용접하여 가공하고 3m관의 양쪽에 1m관을 절삭가공한 압력탭과 같이 연결하였다. 1m관은 압력 측정전에 완전발달류를 얻기 위해 부착하였다. (이는  $L/D > 200$ 으로서 층류에서도 완전발달류를 형성하기에 충분하다.) 또한 1/2인치 관에서 1/4인치 관으로 축소되는 과정에서 생기는 연신유동(extensional flow)은 계면활성제 사슬응집체의 파괴를 유발하므로 이를 최소화하기 위하여는 나팔관형의 관경감소기(reducer)를 절삭가공하여 연결시켰다. 고온실험에서 열손실을 최소화하기 위해 관의 외부는 아티론 단열재로 1차 단열한 후 온도조절기의 제어를 받는 열선을 부착하고, 다시 아티론 단열재로 단열하여 유체가 긴 관을 지나는 동안 온도가 강하하는 것을 막아 일정온도를 유지하도록 하였다. 실험관의 입구와 출구에서의 유체온도는 K-형 thermocouple로 측정하였다. 제조된 용액을 실험장치에 채우기 위하여 peristaltic pump(Master Flex, Cole Parmer Co.)를 이용하였다. Peristaltic pump를 사용한 이유는 shear rate가 크지 않게 용액을 밀어줄 수 있으므로 펌프에 의한 계면활성제 사슬응집체의 파괴를 최소화하기 위함이었다.

압력손실을 측정하기 위하여는 Smar사의 full scale 14,000 mmH<sub>2</sub>O의 차압력계 LD-301을 설치하고, 이를 Molytek data logger에 연결시켰다. 또한 용액의 온도, 저장용기내의 압력, 압력센서 등도 data logger에 연결시키고 이를 컴퓨터에서 연속적으로 저장 및 monitor할 수 있게 하였다. 지하현상실험은 마찰감소 실험장치를 변형하여 peristaltic pump에 의하여 연속순환이 가능하도록 한 순환장치에서 실시하였다.

지하현상실험의 대상으로는 60°C, 10 liter의 200 ppm HABON-G 용액을 기준용액으로 설정하고, 여기에 EDTA • 2Na를 동당량 첨가한 용액을 선택하였다. 또한 EDTA • 2Na첨가시기에 따른 효과를 보기 위한 실험도 하였다. 용액의 마찰감소 효과가 완전히 없어질 때까지 순환실험을 하였다.

본 연구에서 제작한 장치의 타당성을 검증하고 계면활성제의 지하현상을 정량화하기 위한 기준자료를 설정하기 위하여 용매인 증류수 및 50-2000 ppm의 HABON-G용액을 대상으로 층류 및 난류영역에서 마찰 계수를 측정하였다. 용액의 온도는 섭씨 20-60°C 범위로 설정하여 실험하였다. 회복제인 EDTA • 2Na를 첨가한 200 ppm HABON-G 용액에 대하여도 마찰감소 실험을 실시하였다. 본 실험이 지하현상을 정량화하기 위한 기준자료이므로 한 번 관을 지난 용액은 다시 사용하지 않았다. 본 실험 결과 계면활성제 용액의 마찰감소 현상은 문헌에 보고된 바와 잘 일치 하였다.

Break-down된 용액내의 micelle의 상태를 알아보기 위하여 광산란 장치를 이용하여 micelle의 크기를 용액제조직후, break-down된 직후, break-down된 용액을 장시간 방치한 후, EDTA용액을 첨가한 후 등에서 측정하였다.

## 결과 및 토론

그림 1에는 전형적인 실험결과를 도시 하였다. 40도에서 % friction reduction (% FR)은 실험초기부터 7시간 경과시 까지 거의 일정한 값을 갖다가 갑자기 감소하여 거의 0으로 된다. 본 연구에서는 이러한 현상을 마찰감소의 break-down

이라고 명명하였다. 60도의 실험결과에서는 초기부터 % FR이 감소하다가 일정한 값을 가진 후 40도의 경우와 같이 break-down 현상을 보인다. 이때 break-down 되는 시간은 40도의 경우보다 짧게 나타났다. 현재까지 계면활성제 용액은 거의 퇴화되지 않는 것으로 대부분 보고하고 있으나, 본 연구의 결과 계면활성제 용액도 궁극적으로는 퇴화될 수 있음을 볼 수 있었다. 이러한 결과는 최근 Matthys [1995], Zakin[1996] 등의 연구결과와 일치하는 것으로서 앞으로 계면활성제 용액을 지역냉난방시스템에 적용할 때 신중히 고려하여야 할 문제로 판단된다. 따라서 본 연구에서는 이러한 break-down현상에 대하여 체계적으로 연구하여 농도, 온도, Reynolds수의 변화에 따른 효과를 검토하였다. 그림 2, 3에는 각각 농도, Reynolds수의 변화에 따른 break-down 시간의 변화를 도시하였다. 농도가 높을수록, Reynolds수가 작을수록 break-down현상은 늦게 나타난다. 그림 3에는 실험에서 사용한 용액의 부피에 따른 break-down 시간의 변화를 도시하였다. 용액의 부피가 작을수록 break-down은 짧은 시간에 나타나며, 용액의 부피가 지수적으로 증가함에 따라 break-down 시간은 거의 선형적으로 증가한다. 즉 난류에서의 체류시간이 길수록 짧은시간에 break-down된다.

Break-down된 용액은 갈색의 반투명 액체로 변화였고, EDTA.2Na를 첨가하면 마찰감소능력을 회복하였으나 계속적으로 사용하면 짧은 시간 후에 다시 break-down되었다. Break-down현상을 규명하기 위하여 이를 전후하여 micelle의 크기를 광산란법으로 측정하였다. Micelle의 크기는 fresh용액의 경우 120nm 정도의 크기를 갖고 있었으나 break-down된 후에는 용액내에서 micelle의 크기를 측정할 수 없었다. 즉 용액내에는 계면활성제가 micelle로 존재하지 않는 것으로 나타났다. 따라서 계면활성제용액의 마찰감소 break-down 현상과 고분자 용액의 자동산화(autoxidation) 또는 기계적인 퇴화와는 근본적으로 다른 현상임을 알 수 있었다. 현재까지 이러한 break-down현상의 원인은 아직 규명되지 않았으며 이를 규명하기 위하여는 물리화학적인 연구를 계속 하여야 할 것이다. 또한 이러한 현상을 고려할 때 계면활성제용액을 마찰감소유체로 개발하여 사용하기 위하여는 scale up된 장치에서의 실험적인 연구가 필요함을 알 수 있다.

## 인용문헌

- Roh et al., 1995, Polymer Degradation and Stability, accepted for publication.  
 Lu, B. and Matthys, E.F., 1995, Proc. 62nd Annu. Soc. Rheol. Mtg., Sacramento.  
 Zakin, J.L., 1996, Private communication.

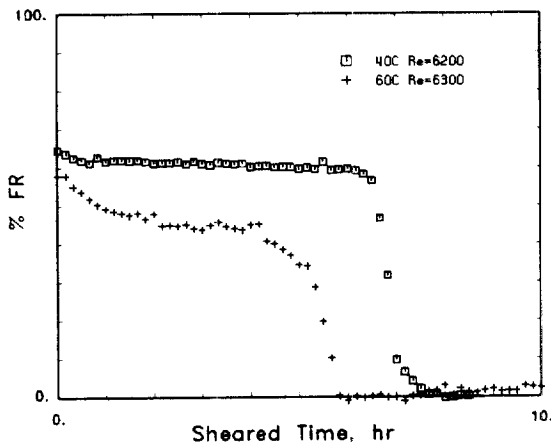


Fig. 1. % Friction reduction vs. sheared time: Temperature effect.

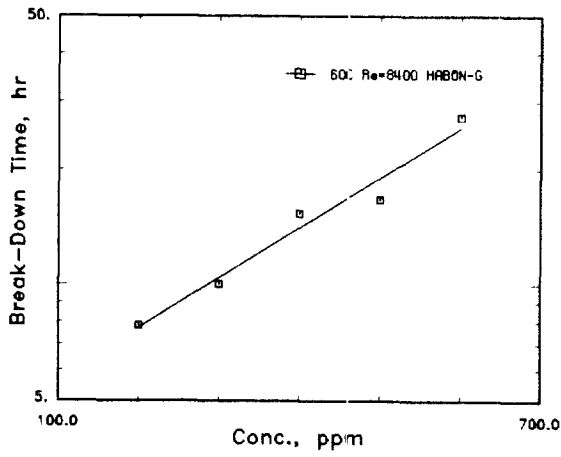


Fig. 2. Break-down time as a function of concentration.

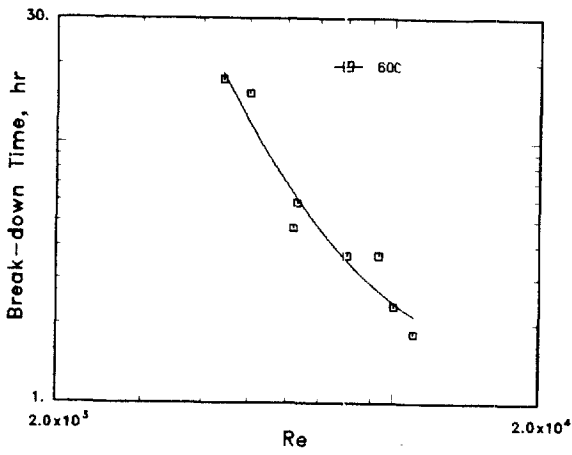


Fig. 3. Break-down time as a function of Reynolds number.

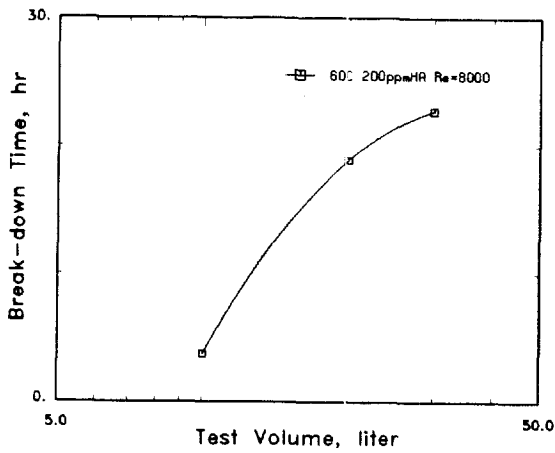


Fig. 4. Break-down time as a function of test volume.