

합성고분자 첨가제에 의한 마찰저항감소효과의 퇴화에 관한 연구

윤석만 · 최형진* · 김중보**

인하대 대학원 기계공학과, *인하대 고분자공학과, **인하대 기계공학과

The Degradation of the Effect of Drag Reduction in Synthetic Polymer Solution

Seok-Mann Yoon, Hyoung-Jin Choi* and Chong-Bo Kim**

Department of Mechanical Engineering, Graduate School, Inha University

*Department of Polymer Science and Engineering, Inha University

**Department of Mechanical Engineering, Inha University

요 약

고분자 첨가물의 퇴화는 시험용액의 고온상태에서 증가된다. 합성고분자용액의 퇴화에 대해 시간에 따른 온도와 고분자 농도의 영향을 알아보기 위해 60°C, 80°C의 온도와 100, 200, 400, 600 ppm의 다양한 고분자 농도에 따라 폐회로방식으로 실험적인 연구를 하였다. 퇴화효과는 기계적 퇴화보다 온도에 더 의존적임이 밝혀졌다. 마찰계수와 레이놀즈 수의 관계는 레이놀즈 수가 5만부터 15만까지의 범위에서 레이놀즈 수가 증가함에 따라 마찰계수가 감소하고, 저온에서 마찰은 Virk의 최대마찰저항감소 점근선에 접근한다는 것을 보인다. 일정한 유량과 온도에 대해, 높은 고분자 농도에서 퇴화효과가 더 작게 밝혀 졌다. 일정한 유량과 고분자 농도에 대해서는 퇴화율이 주로 온도에 영향받는 것으로 밝혀졌다. 80°C의 온도, 100 ppm의 고분자 농도에서 4시간후에 마찰저항 감소효과가 없어졌다. 그러나 열적 퇴화는 고분자 분자들간의 결합력을 증가시켜 주는 것으로 생각되는 계면활성제 같은 추가적인 물질을 이용하여 극복할 수 있을 것이다.

Abstract—Degradation of polymer additives is enhanced at higher temperature of the test solutions. The degradation of Co-polymer solution was investigated experimentally in a closed loop at the temperature of 60°C and 80°C with various polymer concentrations of 100, 200, 400, 600 ppm in order to see the effect of temperature and polymer concentration with time. The degradation effects were found to be more dependent on temperature than mechanical shear. The friction factor versus Reynolds number curves show that in the range of Reynolds number 50,000~150,000 the friction was decreased as Reynolds number increased and the friction of solution at low temperature approached to Virk's maximum drag reduction asymptote. For constant flowrates and temperatures the degradation effect was found to be less likely in higher polymer concentration. For constant flowrates and polymer concentrations the degradation rates are affected mainly by temperature. At the temperature of 80°C and polymer concentration of 100 ppm, drag reduction effect was disappeared after 4 hours. However, this thermal degradation could be avoided with additional materials such as surfactants which are supposed to enhance the bonding forces between polymer molecules.

1. 서 론

산업적으로 볼때, 관을 통한 유체수송의 예는 수없이 많다. 다량의 유체를 짧은 시간에 수송한다면, 유체는

난류상태로 유동하는 경우가 대부분인데 이는 층류인 경우보다 더 큰 마찰저항을 동반한다. 이런 이유로 수송 시 소요동력은 더욱 커지게 된다. 유체수송 시 도관에서 발생하는 항력을 줄일 수 있다면, 수송동력의 감소와 도

관 직경의 축소 등 에너지 절감 효과를 기대할 수 있는 것이다. 이에 대한 연구들이 진행되어왔는데, 리블렛(riblet)과 같은 수동적 장치(passive device)를 사용하는 경우와 유체에 첨가제(additives)를 사용함으로써 유체의 유동특성을 변화시켜 저항을 감소하는 방법 등이 그 대표적인 것이다. 특히 첨가제를 사용하는 것은 타 방법에 비하여 높은 마찰저항 감소효과를 갖는다. 이때, 첨가제로는 고분자(polymer), 계면활성제(surfactant), 섬유부유물(fiber suspension) 등이 사용되고 있다. 여기서 고분자 첨가제는 극소량으로도 높은 초기 마찰저항감소율을 나타내므로 관심의 대상이 되고 있다. B.A. Toms⁵⁾에 의해 선형고분자(linear polymer) 첨가 시 높은 마찰저항감소 효과가 있음이 알려진 후 다각적인 연구가 진행되고 있다. 이러한 저항감소 방법이 이용가능한 분야는 많은데, 원유 및 석탄 수송, 소방차의 방수능력 향상이나 잠수함과 같은 선박의 항행속도 상승, 홍수시 배수시스템과 지역냉난방 시스템에서의 열원수송 등이 있다.

근래에 들어 열병합발전의 효율성이 커지면서 지역난방 시스템의 이용도가 증가하고 있다. 광대한 지역의 열원수송을 위해 설치된 수송시스템의 동력을 줄이기 위하여 마찰저항감소방법이 사용된다면 그 기대효과는 더욱 크다 하겠다.

마찰저항감소를 목적으로 열원수송유체에 고분자를 사용하면, 극소량으로도 높은 마찰저항감소효과를 낼 수 있다는 장점이 있다. 여기서 한가지 문제점은 고분자가 여러가지 원인에서 분해를 일으켜 저항감소효과가 저하된다는 것이다.

이와같은 분해를 일으키는 원인에는 관벽과의 전단력이나 진동과 같은 역학적인 힘에 의한 것, 자외선과 같은 광학적 에너지에 의한 것, 산화작용 등 화학적 원인에 의한 것, 열에너지에 의한 것 등이 있다.

여기서 고분자를 첨가한 유체를 관을 통하여 장거리 수송을 시킬 경우에는 고분자 분해의 원인은 벽과의 마찰에 기인한 전단응력이다. 특히 열원을 수송하는 경우에는 열분해가 동반된다. Sellin⁶⁾은 이와같은 고분자 사슬의 분해에 의해, 고분자 용액의 저항감소효과의 상실을 가리키는 말로 퇴화(degradation)를 사용하였다.

U.S. Choi⁷⁾ 등은 Separan 용액을 사용, 7.2°C와 87.8°C의 온도조건에서 퇴화경향을 실험한 결과, 7.2°C에서는 30일 이상의 기간에서도 50% 이상의 저항감소효과를 보인 반면, 87.8°C에서는 약 8시간 만에 저항감소효과가 10% 내로 떨어짐을 관찰하였다. 고온의 열원수송유체에 난류마찰저항감소를 목적으로 고분자를 사용하는데 있어 나타나는 퇴화의 주된 원인은 기계적 전단보다 열이라고 할 수 있다. F. Durst⁸⁾ 등은 고분자 용액이 고온일수록 열적 퇴화가 급격하게 일어나는데, 특별한 안

정화첨가제(stabilizing additives)를 부가함으로써 열적 퇴화를 제거할 수 있음을 보고하였다. 고분자의 우수한 저항감소효과를 그대로 유지하면서 열을 수송할 수 있다면 지역냉난방시스템의 효율은 더욱 높아질 수 있을 것이다. 본 연구의 목적은 이제까지 마찰저항감소효과가 잘 알려진 고분자물질들에 비해 기계적퇴화에 강한 내구성을 보이는, 김남수⁹⁾ 등이 제시한 합성고분자(Copolymer)의 열적 퇴화에 관한 경향을 알아보며, 계면활성제 등을 부가하여 퇴화를 완화하는 방법을 제시하는 데 있다.

2. 이론적 배경

2-1. 마찰저항감소 기구(현상학적 접근)

고분자의 마찰저항감소의 기구를 설명하는 여러 이론들이 제안되어 왔으나, 아직까지 광범위하고 보편적으로 받아들일 수 있는 모델(model)은 나타나지 않았다. 일반적으로 마찰저항감소의 개시점(onset)은 고분자 시료와 실험의 기하학적 조건(testing geometry)의 차이에 따라 변하는데, 대개 마찰저항감소의 개시점은 고분자의 분자량이 높을수록 혹은 관의 직경이 작을수록, 더 낮은 Re수에서 발생한다.

어떤 경우에는 마찰저항감소의 개시점은 층류에서 난류로의 천이과정에서 발생하며, 구조가 다른 랜덤 코일(random coil)형과 강체 막대(rigid rod)형 고분자용액에서는 개시점이 서로 다르다. 또한 최대저항감소 현상은 주어진 고분자와 용매에 대한 흐름의 조건, 고분자량과 농도의 특별한 조합에 의해 더 이상 증가할 수 없는 최대마찰저항감소(최소마찰저항)의 경계점을 갖는다⁶⁾. 그러나 이와같이 실험적으로 설명된 최대마찰저항감소 현상이 절대적인 것은 아니다. 응집된 시스템(aggregating system)에서나 혹은 묽은 고분자용액중에 섬유부유물 등을 첨가함으로써 이보다 더욱 큰 마찰저항감소효과를 얻을 수 있다⁷⁾.

레이저 도플러 풍속계(Laser Doppler Anemometry)와 유동 가시화 기법(flow visualization)을 사용한 난류의 연구는 마찰저항감소 첨가제의 존재가 작은 규모(small scale)와 큰 규모(large scale)의 난류유동을 변화시키는 것을 보여준다. 일반적으로 관을 통한 난류유동은 세가지 영역으로 구분되는데 벽과 인접한 곳의 층류저층(laminar sublayer), 천이영역(transition zone, buffer layer) 그리고 관성층이다. 고분자의 첨가는 다른 두층 사이에 있는 천이영역지역의 두께를 증가시킨다⁸⁾.

또한, 저항감소첨가제는 streak과 burst 같은 보다 큰 규모의 난류구조를 변형시킨다. 염료(dyes)를 사용하여 점성저층에서 낮은 속도의 streak을 가시화한 연구⁹⁾에서

고분자첨가제가 streak간의 간격을 넓혀주고, burst의 진동수를 감소시킴을 보여준다. 고분자 첨가제는 이미 존재하는 난류구조를 변형시킬 뿐만 아니라 순수한 용매만의 유동에서는 발견할 수 없는 새로운 흐름구조를 생성한다.

마찰저항감소가 전적으로 벽근처에서의 현상인지 혹은 흐름의 다른 요소들이 포함되었는지에 관해서는 약간의 문제가 제기되는데, 관을 통한 난류유동의 여러부분에 고분자 용액들을 주입한 실험에서 McComb과 Rabie⁹⁾는 마찰저항감소가 벽으로부터의 고분자 용액의 거리에 역으로 관계됨을 발견하였다. 그러나 몇몇 다른 연구에서는 농축된 고분자 용액이 관의 중심부분에 직접 주입될 때 불균일한(heterogeneous) 마찰저항감소를 보였다¹⁰⁾.

이와같이 마찰저항감소의 여러가지 양상, 고분자 용액의 극히 묽은 특성과 정의되지 않은 난류유동의 성질 등은 문제를 어렵고 복잡하게 만든다. 따라서 마찰저항감소현상을 정확하게 설명하는 기구는 쉽게 얻어질 수 없다. 예측가능한 모델은 거시적 유체역학에서 관찰된 변화들과 분자적 관점에서의 변수들을 하나로 묶을 수 있어야 한다.

2-2. 고분자 용액의 퇴화

용액 중의 고분자는 물리적, 화학적 작용에 의하여 중합체사슬이 끊어지는데 이와같은 현상을 고분자의 분해라 한다. 또한 용액중에서도 이와같은 분해가 일어나게 되는데 노즐에서 일어나는 난류현상도 분해를 일으키고, 유동 중의 벽과의 전단력이나 초음파 진동과 같은 역학적 힘, 자외선과 같은 광학적 에너지, 열에 의한 분해, 화학적 분해 등이 있다. 이와 같은 고분자의 분해는 전적으로 사슬구조에 따라 다르다. 고분자 용액이 난류상태로 유동할 때 고분자의 분해가 일어난다는 사실은 실험적으로 잘 알려져 있다. Sellin¹¹⁾ 등은 용액 중의 고분자의 분해로 인하여 그 용액이 갖고 있는 저항감소효과의 저하를 가져오는 현상을 가르켜 퇴화(degradation)이라 하였다.

용액이 관을 통하여 유동할 때 나타나는 고분자의 분해는 주로 역학적 힘에 의한 것이다. 고분자에 가해진 응력은 두가지 형태로 완화된다고 한다. 하나는 비화학적 완화 과정으로 고분자 사슬이 주위 분자와의 비끄러짐(enthalpy relaxation)에 의한 것과 사슬의 구조(conformation)의 변화 과정으로 중합체 결합이 끊어지는 것이다. 이러한 두가지 과정은 서로 경쟁하게 된다. 고분자가 기계적인 힘을 받을 때 중합체결합이 끊어지기 위한 임계 조건은 하나의 고분자에 저장될 수 있는 탄성에너지 양과 고분자가 변형을 받은 상태가 지속되는 시간에 의존하며, 가해

진 에너지가 결합 해리 에너지(bond dissociation energy)보다 크게 될 때 결합은 끊어지게 된다. 이와같은 고분자의 기계적 퇴화는 고분자첨가제에 의해 발생하는 난류마찰저항 감소현상에 있어 저항감소값이 시간이 경과함에 따라 점진적으로 저하되는 원인이 되고 있다. 그러나 고온에서 관을 통한 유동의 경우에 있어 고분자용액에 나타나는 퇴화의 주원인은 열이다¹²⁾. 고분자는 열분해를 통해 주 사슬이 끊어지면서 라디칼 단편이나 다른 물질로 변화할 수 있다. 이와같은 작용은 급격한 저항감소효과의 상실로 나타난다.

2-3. 고분자와 계면활성제

고분자가 난류억제의 기능을 완수하기 위해서는 수 10만 이상의 분자량을 필요로 하지만, 그래도 쇄상분자가 난류 와동(turbulence vorticity)과 유체역학적으로 상호작용하는 경우에 직접적으로 관계를 가지는 것은 분자량 자체가 아니고 고분자의 랜덤 코일이 용매 중에서 나타나는 퍼짐(expansion)일 것이다. 고분자에 의한 난류억제가 유체 중에 대한 고분자의 퍼짐과 관계하고 있다는 것을 나타낸 Patterson¹³⁾의 연구에 나타나 있는데 그는 고분자의 퍼짐의 추이를 계면활성제(surfactant)를 사용해서 예측할 수 있었다. 즉, 계면활성제의 농도가 작은 영역에서는 고분자 쇄상에 산재하여 흡착한 비누 분자의 소수쇄 때문에 고분자의 랜덤 코일은 전체로서 소수성을 띠게되어 수축한다. 따라서 집도는 저하된다. 계면활성제의 농도가 증가함에 따라 고분자 사슬로의 흡착은 증대되고, 그 농도가 임계미셀농도(critical micelle concentration)에 이르게 되면 고분자-계면활성제 혼합 미셀이 되어 일종의 고분자 전해질의 모습이 되면서 퍼짐이 증대한다는 것이다. 본 연구에서는 Patterson¹³⁾ 등이 사용한 계면활성제가 미셀을 형성하지 않는 작은 농도에서 소수쇄가 합성고분자의 쇄상에 부착됨으로써 분자들간의 상호작용이 있을 것인한 전체 하에 그와 같은 작용이 퇴화에 미칠 영향을 실험적으로 관찰하였다. 산업적 응용 측면을 고려하여, 지금까지 실험적으로 사용되어진 농도보다 아주 작은 농도, 35°C에서의 임계미셀 농도(cmc)의 2~9% 범위에서 실험하였다.

2-4. 마찰저항

뉴턴유체와 비뉴턴유체의 관유동에서 일반적으로 Fanning의 마찰계수의 향으로 표현되는 평균속도와 압력강하(pressure drop)의 관계를 다음과 같은 식으로 사용한다.

$$f = \frac{\tau_w}{\frac{1}{2} \rho v^2} = \frac{D}{2\rho v^2} \frac{\Delta P}{L} \quad (1)$$

여기서, L 은 시험부(test section)의 길이, ΔP 는 시험부 두 지점 사이의 압력차(differential pressure), D 는 파이프 직경, ρ 는 유체의 밀도, V 는 유체의 관내 평균속도이다. 마찰계수는 기초적으로 무차원 압력구배와 완전히 발달된 비뉴턴 유체의 Re 수의 함수이다. 압력 변화값을 정확히 얻기 위해서는 완전히 발달된 유동지역 내에서 두 지점 사이의 압력 강하를 측정해야 한다. 뉴턴유체의 층류유동에서의 입구길이 L_e 는 Kays¹²⁾에 의해 정의된 다음 식과 같이 나타낼 수 있다.

$$\frac{L_e}{D} = \frac{Re}{20} \quad (2)$$

입구길이 L_e 의 최대값은 층류유동인 경우에 직경의 100배 정도이다. 뉴턴유체의 난류유동에 대한 유체역학적 입구 영역은 직경의 20배 정도로 극히 작은 값으로도 충분하지만, Cho와 Hartnett¹³⁾는 비뉴턴유체의 경우에는 L_e 의 값이 거의 직경의 110배에 해당한다고 보고하였다. 이런 이유로 본 연구에서는 시험부의 상단에 충분한 거리(120 D)를 두고 압력강하를 측정하였다.

완전히 발달한 층류영역에서 마찰계수는 다음 식과 같다.

$$f = \frac{16}{Re} \quad (3)$$

Prandtl이 완전히 발달한 난류영역에서 뉴턴유체에 적용했던 식은 다음과 같다.

$$f^{-1/2} = 4.0 \log_{10}(Re f^{1/2}) - 0.4 \quad (4)$$

난류유동에서 점탄성유체의 마찰계수는 뉴턴유체의 마찰계수보다 훨씬 작게 관찰되고 있다.

Virk⁹⁾는 마찰저항감소율은 한계가 있어, 고분자의 종류나 농도, 관의 직경 등에 상관없이 마찰저항이 최소가 되는 한계를 실험적으로 발견했는데, 이를 최대마찰저항감소점근선(maximum friction reduction asymptotes)이라고 정의하였다.

$$f^{-1/2} = 19.0 \log_{10}(Re_a f^{1/2}) - 32.4 \quad (5)$$

최대마찰저항감소점근선은 완전히 발달된 난류유동에서 겉보기점도(apparent viscosity)를 기초로 한 Re 수(Re_a)만의 함수가 된다.

3. 실험

3-1. 실험장치 및 재료

실험장치는 지역난방의 시스템과 같이 펌프를 사용한 순환회로로 구성하였다. Fig. 1은 실험에서 사용한 장치

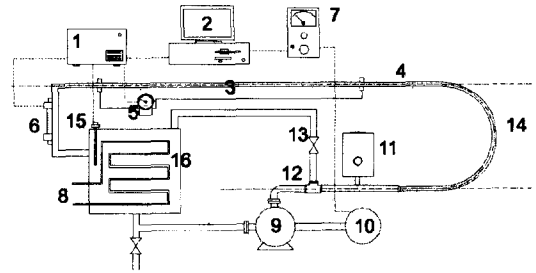


Fig. 1. Schematic diagram of drag reduction test loop. 1. data logger, 2. pc, 3. test section (3000 mm), 4. distance 120 D, 5. differential pressure transducer, 6. ultrasonic flowmeter, 7. variable speed motor controller, 8. heater, 9. pump, 10. motor, 11. surge tank, 12. flexible hose, 13. bypass valve, 14. U type bend tube, 15. thermocouple, 16. storage tank.

의 개략도이다. 시험부는 직경 9.8 mm 길이 3000 mm의 스테인리스 스틸(Stainless Steel) 인발관을 사용하였다 ($L/D = 306$).

시험부에서 충분한 난류유동을 얻기 위해서 시험부 상단으로부터 U자곡관의 하단까지 1176 mm(120 D)를 주었다. 이는 Cho와 Hartnett가 제시한 거리보다 긴 것으로서 충분하다고 판단된다. 펌프의 동력손실과 2차류의 영향을 감소하기 위해 U자 곡관을 사용하였다. 펌프는 산업적으로 많이 사용되고 있는 원심펌프를 사용하였는데 원심펌프에서의 고분자 용액의 퇴화는 이미 알려져 있다. 고온에서는 열에 의한 퇴화가 지배적이므로 모든 실험에 대해 같은 조건(초기 회전속도 800 rpm)을 유지함으로써 열에 의한 퇴화경향을 측정할 수 있었다. 펌프를 구동할 때 발생하는 진동과 유량의 맥동을 방지하기 위해 플렉시블호스(flexible hose)와 유동안정탱크를 사용하였다. 시험부 상단과 하단에 압력센서(sensor)를 설치하여 차압변환기(differential pressure transducer)를 통해 차압을 0~2 bar(0~5 volts)의 범위로 측정했다.

실험 중 온도는 전열기와 자동온도조절기를 사용하고, 탱크내에 열전대를 설치하여 온도를 일정하게 유지하였는데 탱크 내의 유량이 관내부의 유량보다 많고 유속 또한 빠르기 때문에 유체의 시험부 온도를 대신한 것이다. 유량측정은 초음파유량계(PORTAFLOW Mk II MICRONICS LIMITED, ENGLAND)를 보정하여 사용하였다. 유량 측정부위는 외경 25.4 mm 내경 23.0 mm의 동파이프를 사용하였다. 한편, 열전대와 차압변환기, 유량계에서 나오는 신호는 데이터 수집장치(data logger)로 A/D 변환하여 컴퓨터(pc)에 저장하였고 유량 신호는 펌프구동모터의 속도를 조절하는데 사용되었다. 마찰저항감소를 위해 사용된 고분자는 폴리아크릴아마이드계의 합성유기고분자로서 분자량 1400만에서

1500만의 수용성 고분자이다.

계면활성제는 Sodium Dodecyl Sulfate(C₁₂H₂₅O₄SNa; SDS)로서 분자량 288.4 g/mol 인 백색분말형태의 비누 (soap)이며, 임계미셀농도 cmc(critical micelle concentration)는 35°C에서 0.008 M 이다. 수용액에서 음이온으로 해리된다. 용매는 수도물을 사용하였다.

3-2. 실험조건 및 방법

3-2-1. 실험조건

온도에 따른 퇴화경향을 실험하기 위하여 60°C와 80°C의 두가지 경우에 대해 실험하였고 고분자 농도에 대한 퇴화경향을 측정하기 위해 100, 200, 400, 600 ppm으로 고분자 농도를 변화시켰다. 유속(Re수)을 변화시켜 마찰계수의 변화를 측정하였고, 고분자가 첨가된 경우와 물만의 경우를 비교하였고, 계면활성제가 용액 내에서 고분자와의 상호작용(interaction)에 의해 퇴화속도를 지연할 수 있음을 실험하기 위해 계면활성제를 첨가한 경우와 그렇지 않은 경우로 나누어 실험하였다. 또한 고분자의 양을 100 ppm으로 고정시키고 계면활성제의 양을 50, 100, 200 ppm으로 하여 실험하였다.

3-2-2. 실험방법

자석식 교반기(magnetic stirrer)를 이용하여 0.5%의 고농도 용액(stock solution)을 제조하였고 물만을 순환 회로에 넣고 실험조건인 온도에서 순환시키며 이때의 차압과 유량을 측정하고 난 뒤 장치를 멈추고 물로 중탕한 고농도 용액을 실험 농도까지 적량 첨가하여 탱크(tank) 내에서 섞어준 후 다시 순환시키며 유량을 일정하게 유지하며 시험부의 차압을 측정하였다.

Fig. 2는 본 실험에서 사용한 유량조절 방법의 도형도이다. 초음파유량계에서 나온 유량 신호를 데이터 수집 장치(data logger)를 통해 컴퓨터로 보내고, 기준치와 비교 처리하여 컴퓨터의 확장슬롯에 연결된 D/A 변환기를 통해 0-10 volts의 신호를 출력하여 펌프에 연결된 가변 속도 모터(variable speed motor)의 회전수를 변화시켜 유량을 조절하였다. 고분자를 투입한 직후는 매 4.9초 마다, 유동이 안정된 이후부터는 14.5초마다 유량을 조절하였다. 투입 직후부터 유동이 안정될 때까지 약 5분의 시간이 소요되었고 이 동안의 측정치들은 의미가 없다. 열전대와 차압변환기 그리고 유량 신호는 데이터 수집장치에서 A/D 변환하여 통신 케이블(RS-232C (9600 bps))을 통해 컴퓨터로 보내어 자료파일(file)에 14.5초 간격으로 저장하였다. 계면활성제를 투입한 경우는 자석 교반기를 사용하여 물에 미리 적량의 계면활성제를 완전히 용해시킨 후 거품을 제거하여 고분자를 투입하였다. 실험을 통해 물만의 경우와 계면활성제를

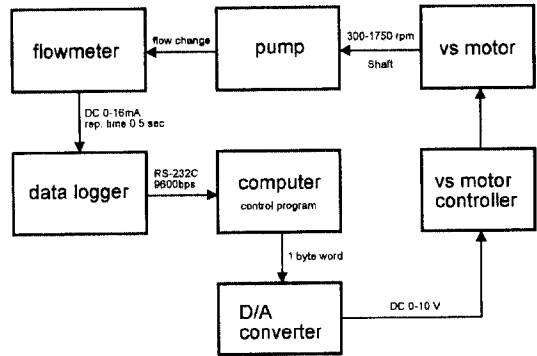


Fig. 2. Block diagram of flowrate control system.

용해시킨 경우의 압력차는 없었다. 실험시간은 고분자의 마찰저항감소율이 10%내로 떨어질 때를 기준으로 하였고, 고농도(600 ppm)의 경우는 50시간까지 실험하였다.

물만을 순환시킬때의 압력강하를 ΔP_w라하고 첨가제를 투입한 경우의 압력강하를 ΔP_p라 할때 마찰저항감소율 DR(%)는 다음과 같다.

$$DR(\%) = \left(1 - \frac{\Delta P_p}{\Delta P_w} \right) \times 100 \quad (6)$$

4. 실험결과 및 고찰

4-1. 유속과 온도에 따른 마찰계수의 변화

Fig. 3은 합성고분자 100 ppm 일때 온도 25°C, 60°C, 80°C에서의 Re수에 대한 마찰계수의 변화이다. 여기서 Re수는 점탄성 유체의 점성계수는 전단율에 따라 다르

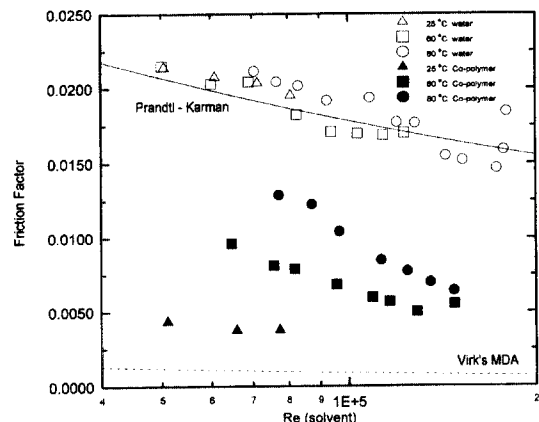


Fig. 3. Friction factor with various Re without/with 100 ppm Co-polymer, after 20 minute of circulation.

므로 일반적 방법으로 측정이 곤란하고, 또 사용된 용액이 매우 묽은 용액이므로 물을 기준으로 하였다. 물만을 순환시키며 측정된 결과들은 각 온도에서 대체로 Prandtl이 제시한 실험식을 만족하고 있다. 이것으로 실험장치의 신뢰성이 보장된다. 고분자를 첨가한 경우 물만의 경우와 마찬가지로 Re수가 커질수록 마찰계수는 작아지는 경향을 보이며, 같은 Re수에 대해 온도가 높을수록 마찰계수는 증가함을 나타내고 있다. 여기서 고분자를 투입한 경우의 측정치들은 실험방법 상 처음부터 균일한 용액이라 보기 어려우므로 충분한 시간(20분)이 경과한 시점에서 측정된 것이다.

4-2. 고분자 농도에 따른 퇴화경향의 비교

Fig. 4는 60°C, Re수 110,000일때 합성고분자의 농도를 200, 400, 600 ppm으로 변화시키며 퇴화경향을 비교한 것이다. 각각의 농도에서 모두 초기 저항감소율은 70% 정도를 보이고 있다. 상대적으로 저농도인 200 ppm과 400 ppm의 경우 12시간이 경과한 후에 저항감소효과가 거의 사라졌으나, 600 ppm의 경우는 20시간이 경과한 후에도 약 17%의 마찰저항감소율을 보이고 있다.

Fig. 5는 80°C, Re수 110,000일때 합성고분자의 농도를 100, 200, 400, 600 ppm으로 변화하며, 시간에 따른 퇴화경향을 비교한 것이다. 초기 저항감소율은 200,

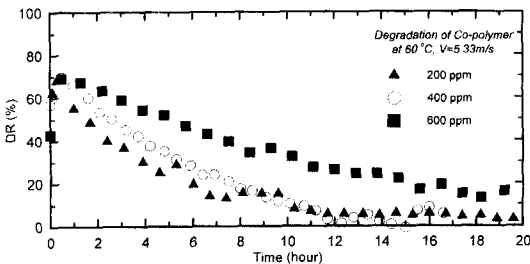


Fig. 4. Degradation at 60°C for various concentrations of Co-polymer (V=5.33 m/s, Re=110,000).

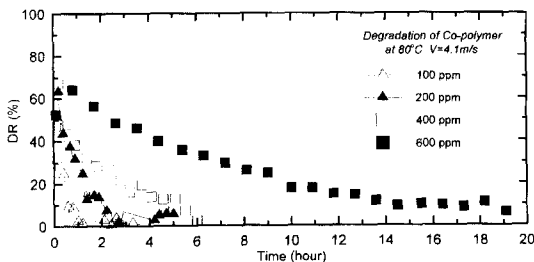


Fig. 5. Degradation at 80°C for various concentrations of Co-polymer (V=4.1 m/s, Re=110,000).

400, 600 ppm의 농도에서 약 70%, 100 ppm의 경우는 65%의 초기저항감소율을 보였다. 비교적 낮은 농도인 100, 200 ppm의 경우는 2시간 정도 경과 후에 저항감소효과를 거의 상실하였고, 400 ppm의 경우도 6시간 경과 후에 마찰저항감소효과가 거의 없어졌으나, 600 ppm의 경우 12시간이 지난 후 약 20%의 저항감소율을 보이고 있다.

이미 알려진 기계적 퇴화가 주 원인이 되는 상온에서의 퇴화경향과 마찬가지로 고온에서도 고분자의 농도를 증가시킴으로써 시간에 따른 퇴화경향을 완만하게 할 수 있음을 알 수 있다.

4-3. 동일 유속에서 온도에 따른 퇴화경향의 비교

Fig. 6은 평균유속 5 m/s인 경우 합성고분자 농도 100 ppm에서 60°C와 80°C에서 온도에 따른 퇴화경향을 비교한 것이다. 80°C의 경우 급격한 저항감소효과와 저하를 보여 60분 만에 저항감소효과가 거의 사라졌으나, 상대적으로 저온인 60°C의 경우는 비교적 완만한 곡선을 그리고 있다.

Fig. 7은 평균유속 5 m/s인 경우 합성고분자 농도 200 ppm으로 60°C와 80°C에서 온도에 따른 퇴화경향을 비교한 것이다. 80°C의 경우 3시간이 경과한 후 저항감소효과가 거의 사라졌으나 60°C의 경우는 약 33%에 달하는 마찰저항감소율을 보이고 있다.

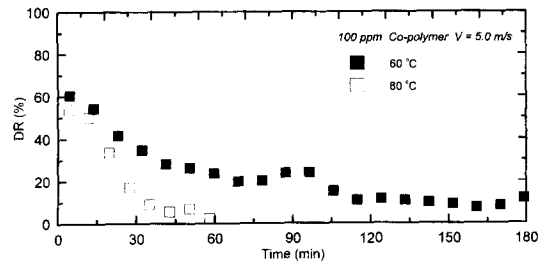


Fig. 6. Degradation with differential temperatures (at 100 ppm Co-polymer, V=5.0 m/s).

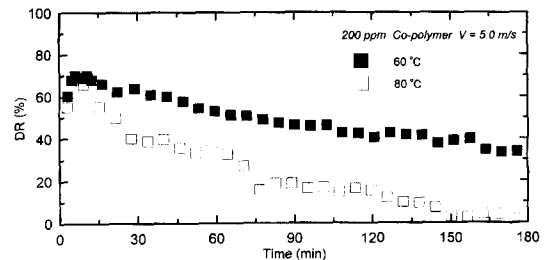


Fig. 7. Degradation with differential temperatures (at 200 ppm Co-polymer, V=5.0 m/s).

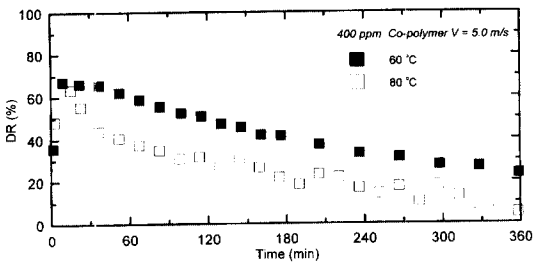


Fig. 8. Degradation with differential temperatures (at 400 ppm Co-polymer, V = 5.0 m/s).

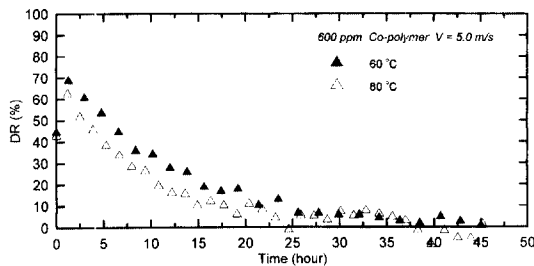


Fig. 9. Degradation with differential temperatures (at 600 ppm Co-polymer, V = 5.0 m/s).

Fig. 8은 합성고분자 농도 400 ppm의 경우이다. 80°C의 경우 6시간이 경과한 후 저항감소효과의 거의 사라졌으나 60°C의 경우는 약 22%에 달하는 마찰저항감소율을 보이고 있다.

Fig. 9는 합성고분자의 농도 600 ppm으로하여 50시간 동안의 퇴화경향을 실험한 것이다. 차이는 적으나 60°C의 경우가 80°C의 경우에 비해 완전한 퇴화 곡선을 그리고 있다. 25시간이 지난후에는 거의 일정한 하한값을 유지한다.

각 농도에 있어 초기 저항감소율도 고온 80°C에서 2~4%의 작은 값을 나타내고 있다.

4-4. 계면활성제를 부가한 경우의 퇴화경향의 비교

Fig. 10은 같은 농도 200 ppm의 경우에 합성고분자만을 사용한 경우와 합성고분자와 계면활성제(SDS)를 1:1의 비율로 사용하여 80°C에서의 퇴화 경향을 비교한 것이다. 계면활성제만의 농도는 100 ppm이다. 각 경우에 있어서 초기 저항감소율은 65%로 나타났다. 합성고분자만의 경우에 2시간 30분만에 저항감소효과가 거의 상실되었으나, 계면활성제를 소량 첨가한 경우는 퇴화경향이 완만하며 5시간이 경과한 후 15% 가량의 저항감소율을 보이고 있다. 이것은 60°C에서 합성고분자만을 사용한 경우와 비슷한 경향이다. Fig. 11은 400 ppm의 경우로서 200 ppm과 마찬가지로의 경향을 나타내고

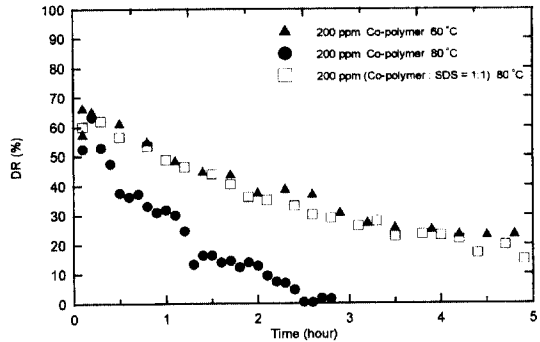


Fig. 10. The effect of surfactant with the ratio of 1:1 in comparison with Co-polymer (200 ppm solution, V = 4.1 m/s).

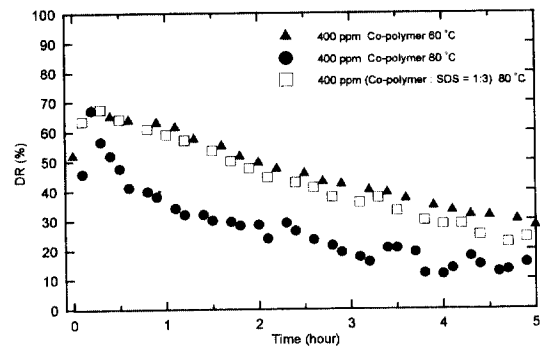


Fig. 11. The effect of surfactant with the ratio of 1:3 in comparison with Co-polymer (400 ppm solution, V = 4.1 m/s).

있다. 이것은 계면활성제를 사용함으로써 고온에서 퇴화를 지연할 수 있음을 보여준다. 계면활성제는 고분자의 분자와 상호작용(interaction)을 통해 고분자간의 결합과 퍼짐(expansion)에 영향을 주어 퇴화에 강하게만 들어주는 것으로 추측된다.

4-5. 계면활성제의 투입량에 따른 퇴화경향의 비교

Fig. 12는 80°C, Re수 110,000일때 고분자의 절대량을 100 ppm으로 일정하게 하고 계면활성제의 몰농도를 0.00017, 0.00035, 0.00069 M로 변화시켜 전체 용액의 농도를 150, 200, 400 ppm으로 하였을때 퇴화경향을 비교한 것이다. 사용한 계면활성제는 임계미셀농도가 35°C에서 0.008 M이다. 온도의 증가에 따라 임계미셀농도는 증가하는 편이므로 실험에서 사용한 계면활성제의 농도는 임계미셀농도의 약 2~9% 정도의 적은 양이다. 초기 저항감소율은 65% 정도를 유지하고 있고 전체적으로 계면활성제의 농도를 증가시킬수록 퇴화경향이 완만해짐을 볼 수 있다.

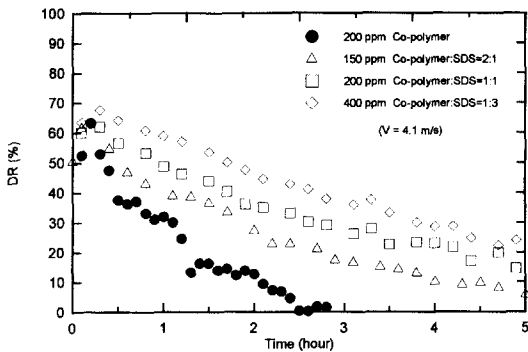


Fig. 12. Degradation effect for 100 ppm Co-polymer with various concentrations of surfactant at 80°C.

5. 결 론

본 연구를 통하여 폴리아크릴아마이드계의 합성유기 고분자(분자량 1400만~1500만) 저농도 수용액의 마찰 저항감소현상 및 온도에 대한 퇴화경향을 실험한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 고분자 수용액의 온도가 높을수록 Virk의 최소화항점근선에서 이탈한다. 이것은 고온일수록 최대저항감소효과가 적어짐을 의미한다.

2) 고분자의 농도가 같고 유속이 일정할 경우, 농도에 관계없이 높은 온도에서 합성고분자 용액의 퇴화는 빨리 진행된다.

3) 200, 400, 600 ppm의 용액에 대하여, 온도 조건에 관계없이 동일한 유속에서, 고분자 용액의 농도가 높을수록 퇴화경향은 완만하게 진행된다.

4) 온도 80°C, 고분자 600 ppm의 농도에서 초기 65% 이상의 저항감소율을 보인 후, 30%의 저항감소율을 나타낼 때까지 약 10시간이 경과되어 가장 좋은 결과를 얻었다.

5) 합성고분자 수용액의 열적 퇴화는 계면활성제(SDS)를 임계미셀농도의 2~9%의 저농도로 용매에 부가하여 완화할 수 있다. 이는 계면활성제 분자가 고분자들과의 상호작용으로 인해 용액 중의 고분자들의 수축과 퍼짐에 영향을 주는 것으로 판단되며, 80°C에서의 퇴화경향이 60°C에서의 퇴화경향 정도로 완화될 수 있다.

6) 용매에 부가한 계면활성제의 농도가 높을수록 퇴화경향은 완화됨을 알 수 있었다.

앞으로 추진되어야 할 연구방향은 열원을 수송할 수 있는 좋은 유체의 개발이다. 이와같은 첨단전송유체는 높은 저항감소율을 갖고, 그 효과가 지속성이 있어야 하며, 높은 온도나 낮은 온도에서도 그 성능을 유지해야 한다. 이러한 조건이 만족될 때 지역냉난방과 같은 광역 열

전달 유체수송 시스템의 효율은 더욱 커지게 될 것이다.

이를 위해서는 좋은 첨가제의 개발이 절실히 요구된다. 기계적, 열적 퇴화에 강해야 하고, 경제적이며 높은 저항감소율과 수송시 열손실을 줄일 수 있는 첨가제가 이상적일 것이다. 이에 근접하는 첨가제로는 고분자가 적절하다. 퇴화에 보다 강한 고분자를 선택한다면 매우 좋은 결과를 얻을 수 있을 것이다. 또한 최근들어 관심이 고조되고 있는 환경문제를 고려하여 생분해성 고분자 같은 첨가제에 대한 연구도 추진되어야 할 것이다.

특히 난방뿐만 아니라 냉방의 경우에는 저온열원을 수송할 때 고분자 첨가제의 문제점인 퇴화현상을 극대화할 수 있으며, 아이스슬러지(ice slush)를 사용하는 냉방시스템에는 더욱 적용할 가치가 있다. 아울러 현재까지 알려진 첨가제들의 단점을 보완하여 적응성을 높이는 방법의 연구도 중요할 것이다.

감사의 글

이 논문은 에너지기술개발지원센터의 1997년도 에너지기술학술진흥사업에 의한 지원으로 연구된 결과의 일부이며, 이에 관계자 여러분께 감사드립니다.

참고문헌

1. Toms, B.A.: "Some observations on the flow of linear polymer solutions through straight tubes at large Reynolds numbers", Proc. 1st Int. Congress on Rheology, 2, 135-141 (1948).
2. Sellin, R.H.J., Hoyt, J.W. and Scrivener O.: "The effect of drag reduction additives on fluid flows and their industrial applications. Part 1: Basic aspects" J. Hydraulic Res. 20-29 (1982).
3. Choi, U.S. and Kasza, K.E.: "Long-Term Degradation of Dilute Polyacrylamide Solutions in Turbulent Pipe Flow", 4th Int. Conference on Drag Reduction, Davos, Swizeland (1989).
4. Durst, F., Schmitt, K. and Brunn, P.O.: "The Critical Shear Stress and Degradation of Polymer Additives in Turbulent Pipe Flow", 4th Int. Conference on Drag Reduction, Davos, Swizeland (1989).
5. 김남수, 김중보, 김인석, 최형진: "합성고분자첨가제의 난류마찰저항 감소효과 연구", 공기조화. 냉동공학논문집, 5, 3, 공기조화. 냉동공학회, 207-216 (1983).
6. Virk, P.S., Mickley, H.S. and Smith, K.A.: "The Ultimate Asymtote and Mean Flow Structure in Tom's Phenomenon", Trans. ASME, J. Applied Mechanics, 37, 448-493 (1970).

7. Lee, W.K., Vaseleski, R.C. and Metzner, A.B.: "Turbulent drag reduction in polymeric solutions containing suspended fibers", *AIChE*, **20**, 128-133 (1974).
8. Virk, P.S.: "Drag Reduction Fundamentals", *AIChE J.*, **21**(4), 625 (1975).
9. McComb, W.D. and Rabie, L.H.: *AIChE J.*, **28**, 547 (1982).
10. Bewerdorff, H.W.: "Heterogene Widerstandsverminderung in Turbulenten Rohrstomungen", *Rheol. Acta*, **23**, 522 (1984).
11. Patterson, R.L. and Little, R.C.: "The Drag Reduction of Poly(ethylene oxide)-Carboxylate Soap Mixtures", *J. of Colloid and Interface Science*, **53**(1), 110-114 (1975).
12. Kays, W.M. and Crawford, M.E.: *Convective Heat Transfer*, 2nd Ed., McGraw-Hill, New York, (1980).
13. Cho, Y.I. and Hartnett, J.P.: "Non-Newtonian Fluids in Circular Pipe Flow", in *Advances in Heat Transfer*, **15**, pp. 59-141, Academic Press, New York, 1982.12. J. Golda, "Hydraulic Transport of Coal in Pipes with Drag Reducing Additives", *Chem. Eng. Commun.*, **43**, 53-67 (1985).
14. Morgan, S.E. and McCormick, C.L.: "Water Soluble Copolymers XXXII: Macromolecular Drag Reduction, A Review of Predictive Theories and The Effects of Polymer Structure", *Prog. Polym. Sci.*, **15**, 507-549 (1990).