

마이크로채널 탈수소 화학반응기에서 수소화붕소나트륨 수용액의 계면마찰에 대한 실험연구

최석현* · 황승식* · 이희준*†

* 국민대학교 기계시스템공학부

Experimental Study of Interfacial Friction in NaBH₄ Solution in Microchannel Dehydrogenation Reactor

Seok Hyun Choi*, Sueng Sik Hwang* and Hee Joon Lee*†

* Dept. of Mechanical Systems Engineering, Kookmin Univ.

(Received July 2, 2013 ; Revised October 16, 2013 ; Accepted November 21, 2013)

Key Words: Chemical Reactor(화학반응기), Dehydrogenation(탈수소반응), Microchannel(마이크로채널), Sodium Borohydride(수소화붕소나트륨), Two-phase Frictional Multiplier(이상마찰승수)

초록: 수소화붕소나트륨은 수소 에너지를 저장 및 공급할 수 있는 안정된 금속 물질이다. 본 논문에서는 탈수소 화학반응기 유로 설계를 위해 수력학적 직경 461 μm 를 가지는 마이크로채널에서 수소화붕소나트륨 수용액의 탈수소 화학반응이 일어날 때 수용액과 수소 기체 간의 이상유동 계면마찰에 대하여 실험연구를 수행하였다. 화학반응기 마이크로채널은 직사각 단면으로 높이 300 μm , 너비 1 mm, 길이 50 mm 로 실리콘 웨이퍼에 공정되었으며, 가수분해 촉진을 위해 루테늄을 촉매로서 100 nm 두께로 채널 표면에 증착하였다. 가시화 결과 Re 수 30 이하에서 기포유동 양상이 관측되었다. 이상마찰승수는 기포율에 선형적으로 비례하며, 탈수소 화학반응기를 설계할 때 계면마찰에 영향을 미치는 수용액의 초기농도, 촉매 화학반응률, 체류시간을 고려해야 된다.

Abstract: Sodium borohydride (NaBH₄) is considered as a secure metal hydride for hydrogen storage and supply. In this study, the interfacial friction of two-phase flow in the dehydrogenation of aqueous NaBH₄ solution in a microchannel with a hydraulic diameter of 461 μm is investigated for designing a dehydrogenation chemical reactor flow passage. Because hydrogen gas is generated by the hydrolysis of NaBH₄ in the presence of a ruthenium catalyst, two different flow phases (aqueous NaBH₄ solution and hydrogen gas) exist in the channel. For experimental studies, a microchannel was fabricated on a silicon wafer substrate, and 100-nm ruthenium catalyst was deposited on three sides of the channel surface. A bubbly flow pattern was observed. The experimental results indicate that the two-phase multiplier increases linearly with the void fraction, which depends on the initial concentration, reaction rate, and flow residence time.

- 기호설명 -

A : 면적 [m^2]
 C : 농도 [mol/m^3]
 D : 채널 수력학적 직경 [m]
 f : 마찰계수
 k : 1 차 화학반응률 [1/min]

L : 채널 길이 [m]
 M : 분자량 [g/mol]
 \dot{m} : 질량유량 [kg/s]
 p : 압력 [Pa]
 Q : 유량 [m^3/s]
 R : 이상기체가스상수
 Re : Reynolds 수
 T : 온도 [K]
 t : 시간 time [s]
 v : 속도 [m/s]

† Corresponding Author, joellee@kookmin.ac.kr

© 2014 The Korean Society of Mechanical Engineers

그리스문자

α	: 채널 출구에서의 기포율
β	: 종횡비
Δ	: 차이
μ	: 점성계수 [Pa s]
φ^2	: 이상마찰승수
ρ	: 밀도 [kg/m ³]
θ	: 채널 경사도 [rad]

첨자

0	: 초기
ac	: 가속
f	: 액체
fr	: 마찰
g	: 기체
gr	: 중력
H_2	: 수소
$NaBH_4$: 수소화붕소나트륨
res	: 체류
sp	: 단상
$Total$: 수용액 전체
tp	: 이상

1. 서 론

전 세계적으로, 환경문제는 인류가 해결해야 할 가장 큰 과제로 대두되었으며, 그 중 지구 온난화에 대한 문제 해결이 시급하다. 지구 온난화의 주원인은 화석연료를 사용하는 에너지 장치의 이산화탄소 배출이며, 이에 대한 해결안으로서 수소를 화석연료 대체에너지 저장매체로 이용하는 연구가 최근 활발히 수행되고 있다. 따라서, 수소 에너지에 대한 제반적인 기초연구의 필요성이 대두되었으며, 경제적인 수소가스 생산 및 안정적인 수소 보관매체의 과생연구가 요구되고 있다. 수소 보관시 부피를 줄이기 위하여 고압의 액화상태로 저장할 경우 수소의 발화에너지가 매우 작아 아주 미세한 정전기에도 쉽게 발화되어, 이에 대한 안정성 문제가 야기된다.

수소를 보관할 수 있는 저장매체는 크게 고체 및 액체의 보관 물질로 나뉜다. 고체 보관 물질들 중 메탈하이드라이드(Metal-hydride) 저장매체의 경우, 무게가 무거우며 수소를 저장하거나 분리할 때 화학반응물이 매우 느려 상용화에 대한 제약이 따른다.⁽¹⁾ 또 다른 대안의 고체 보관 물질인 카본 나노튜브 재료(Carbon-based nano-structured material)

에 수소를 보관하는 방법은 불확실도가 높을 뿐만 아니라, 현재 연구 또한 초기 단계에 머무르고 있다.⁽²⁾ 최근, 수소화붕소나트륨($NaBH_4$)이 수소 저장매체로 관심을 받고 있는데, 그 이유는 이론적인 수소 저장능이 10.8 wt.%이며, 물에 녹인 수용액이 그 자체로 안정되어 촉매 가수분해로 인해 탈수소 반응을 쉽게 일으키기 때문이다.⁽³⁾

하지만, 최근 수소 에너지 저장매체로 수소화붕소나트륨에 대한 연구는 주로 가수분해, 촉매, 합성과 같은 화학적 특성에 주로 초점을 맞추고 있다. Hung 등⁽⁴⁾은 수용액 온도에 따른 루테튬 촉매를 이용한 수소화붕소나트륨 수용액의 가수분해 반응속도론(Kinetics)에 대하여 연구하였다. 30 °C 이하에서 1 차반응(First order reaction)이 수소화붕소나트륨 탈수소반응을 잘 묘사하는 것을 보고하였다. Retnamma 등⁽³⁾은 수소화붕소나트륨 가수분해 반응속도론에 대하여 논문 리뷰를 한 결과 루테튬 촉매 하에 탈수소반응에 필요한 활성화 에너지(Activation energy)는 47 ~ 56 kJ/mol 이라고 보고하였다. 문헌조사를 통해 수소화붕소나트륨에서 수소 발생에 대한 화학반응에 대한 연구는 쉽게 찾아볼 수 있으나, 체계적으로 화학반응기 유로를 설계하기 위한 기계공학적 설계에 대한 연구는 찾기 힘들다.

촉매반응이 일어나는 화학반응기의 성능(크기 및 수소 생성량)을 높이기 위해서 가능한 많은 촉매 면적에 작동유체를 노출시켜야 하며, 이를 위해 단위 부피당 표면적이 큰 마이크로채널이나 채널내부에 금속촉매 파우더를 다공성매질로 채널표면에 코팅하는 연구가 최근 활발히 진행되고 있다. Moharana 등⁽⁵⁾은 에탄올에서 수소를 생산할 수 있는 마이크로 장치에 대한 최근 이슈에 대하여 논문을 리뷰하였다. 리뷰 결과 화학반응기 등의 에너지 장치 크기와 무게를 줄이기 위해 비표면적이 큰 마이크로채널에 대한 중요성을 강조하였다. Kolb⁽⁶⁾는 최신 논문을 통해 촉매 화학반응기, 개질기 등에 마이크로채널 및 마이크로 구조물에 대하여 연구가 활발히 진행되고 있는 것을 보고하였다. 이처럼 최근 작고 경량화된 에너지 장치를 위해 비표면적이 큰 마이크로채널의 중요성이 강조되고 있지만, 수소화붕소나트륨 탈수소 화학반응기에 마이크로채널을 이용한 연구는 전무한 실정이다. 또한, 루테튬 촉매 하에 수소화붕소나트륨 수용액과 수소 기체 상이 화학반응기에 공존하면서 화학반응기 채널에 의한 벽면마찰뿐 아니라, 두 상간의 계면마찰(Interfacial friction)이 화학반응기 설계

에 중요한 변수로 작용한다. 이러한 두 상간의 계면마찰에 대한 연구는 주로 비등과 응축이 발생하는 이상유동(Two-phase flow)에서 연구가 많이 진행되어 왔으나, 수소화붕소나트륨 탈수소반응에 의한 마이크로채널 내부의 계면마찰에 대한 연구는 현재까지 존재하지 않는다.

본 논문에서는 작고 효율적인 탈수소 화학반응기 유로 설계를 위하여 100 nm 두께의 루테늄이 촉매로서 증착된 수력학적 직경 461 μm 인 마이크로채널에서 수소화붕소나트륨 수용액의 촉매반응에 의한 가수분해가 일어날 때 마이크로채널 압력강하 계측 및 가시화 연구를 수행하였다. 가시화를 통하여 수소화붕소나트륨 수용액 및 수소 기체의 유동양상(Flow regime)과 계면마찰을 정량화할 수 있는 이상마찰승수(Two-phase frictional multiplier)를 실험적으로 제시하였다.

2. 이론

이상유동 압력강하는 두 상간의 마찰에 의한 계면마찰(Δp_{fr}), 채널 입출구에서 밀도 차이에 의해 발생하는 가속압력강하(Δp_{ac}) 그리고 채널이 수평이 아닐 경우 기체의 부력에 의한 중력압력강하(Δp_{gr})의 합으로 아래와 같이 나타낼 수 있다.⁽⁷⁾

$$\Delta p_{tp} = \Delta p_{fr} + \Delta p_{ac} + \Delta p_{gr} \quad (1)$$

식 (1)에서 두 상간의 계면마찰은 단상유동 압력강하에 실험적인 보정계수를 곱하여 산출하며, 이를 이상마찰승수(two-phase frictional multiplier)라고 정의한다. 따라서 이상마찰승수는 식 (2)와 같이 나타낼 수 있다.⁽⁷⁾

$$\Delta p_{fr} = \Delta p_{sp} \phi_f^2 \quad (2)$$

이상유동에서는 기포가 유동에 의해 받는 부력에 의한 중력압력강하가 존재한다. Thome⁽⁷⁾는 채널에서 이상유동이 흐를 때 연속 및 모멘텀방정식에 대한 기본 모델식을 제시하였으며, 모멘텀방정식부터 중력 압력강하는 식 (3)과 같이 유도된다.

$$\Delta p_{gr} = [\alpha \rho_g + (1 - \alpha) \rho_f] g L \sin \theta \quad (3)$$

식 (3)에서 θ 는 채널의 경사도를 의미하며, 수평채널일 경우 기포가 액체에 의해 부양된다 하더라도 채널 상단벽에 막혀 중력압력강하가 존재하지 않게 된다. 즉, 경사도가 없을 때 식 (3)에서 중력 압력강하는 0 Pa 이 된다. 본 연구에서 이용

된 탈수소 화학반응기는 수평채널이므로 식 (1)에서 중력압력강하 항이 무시될 수 있다.

식 (1)에서 채널 입출구에서의 밀도 차이에 의한 가속압력강하를 계산하기 위해 채널 출구에서의 수소 생성량과 기포율(Void fraction)을 알아야 한다. 본 연구에서는 실험에 사용된 수소화붕소나트륨 수용액의 유량과 생성되는 수소의 양이 매우 작으므로 이론적인 방법으로 채널 출구에서의 수소 생성량을 예측하였다.

수소화붕소나트륨 수용액에서 탈수소반응이 일어날 때 화학반응식은 아래와 같다.



Hung 등⁽⁴⁾은 루테늄 촉매 하에 수소화붕소나트륨 수용액의 가수분해는 30 °C 이하에서 1 차 화학반응으로 모사할 수 있으며 화학반응률을 식 (4)와 같이 제시하였다. 이상기체상수는 8.314 J/mol/K와 같다.

$$\frac{dC_{NaBH_4}}{dt} = -\frac{1}{4} \frac{dC_{H_2}}{dt} = -kC_{NaBH_4}$$

$$\text{where } k = 9.53 \times 10^6 \exp\left(-\frac{55.7}{RT}\right) \quad (4)$$

식 (4)를 적분하여 수소 농도를 계산하면 다음과 같이 정리할 수 있다.

$$C_{H_2} = 4(C_{NaBH_4,0} - C_{NaBH_4,0}e^{-kt_{res}})$$

$$= 4C_{NaBH_4,0}(1 - e^{-kt_{res}}) \quad (5)$$

식 (5)를 통해 화학반응기 마이크로채널을 흐르는 수소 질량유량은 식 (6)과 같이 정리된다.

$$Q_{H_2} = \frac{\dot{m}_{H_2}}{\rho_{H_2}} = \frac{C_{H_2} M_{H_2} 0.001 Q_{Total}}{\rho_{H_2}} \quad (6)$$

따라서, 채널 출구에서 수소화붕소나트륨 수용액의 기포율은 다음 식 (7)과 같이 나타낼 수 있다.

$$\alpha = \frac{Q_{H_2}}{Q_{Total}} = \frac{4C_{NaBH_4,0}(1 - e^{-kt_{res}})M_{H_2}}{1000\rho_{H_2}} \quad (7)$$

식 (7)에서 작동유체의 체류시간(Residence time)은 식 (8)과 같이 Re 수의 함수로 나타낼 수 있다.

$$t_{res} = \frac{L}{v} = \frac{\rho_{Total} DL}{\mu_{Total} Re} \quad (8)$$

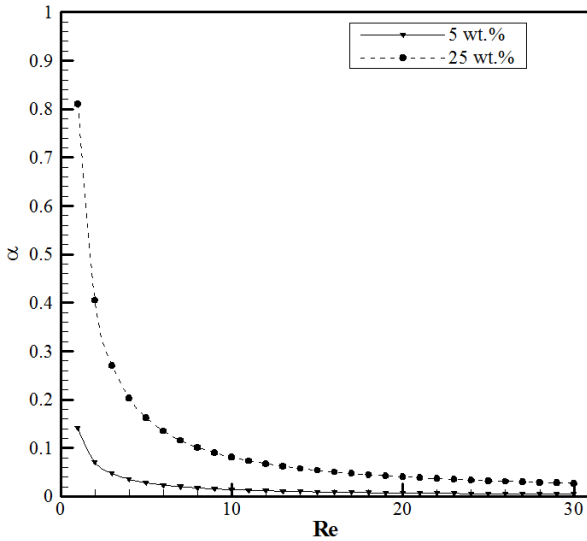


Fig. 1 Void fraction versus the Reynolds number for 5 and 25 wt.% NaBH₄ solutions

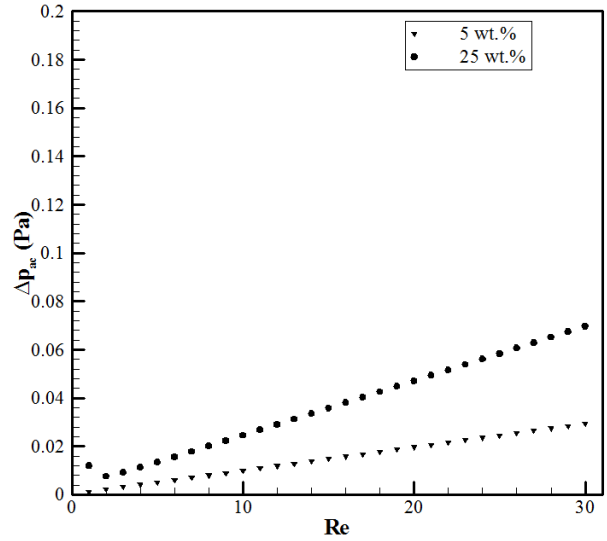


Fig. 2 Accelerational pressure drop versus the Reynolds number for 5 and 25 wt.% NaBH₄ solutions

식 (8)에서 기포율은 수소화붕소나트륨의 초기 농도, 1 차 화학반응률, 그리고 작동유체의 체류시간에 의해 영향을 받게 된다.

Fig. 1 은 유량에 따른 기포율을 보여준다. Re 수가 클수록 유동의 속도가 증가하여 수소화붕소나트륨 수용액이 탈수소화 과정을 겪을 수 있는 촉매 접촉 체류시간이 줄어들게 된다. 따라서, Re 수가 증가할수록 기포율은 감소하게 된다. 또한, 수소화붕소나트륨의 초기농도가 클수록 기포율은 증가하게 된다.

수소화붕소나트륨이 25 °C 물에 녹을 수 있는 최대 용해도는 55 wt.%이다.⁽⁸⁾ 하지만, 화학식 (3) 으로부터 탈수소 화학반응 후 생성되는 부산물인 메타붕산나트륨(NaBO₂)의 용해도가 28 wt.%이므로, 수소화붕소나트륨 수용액 농도를 일반적으로 25 wt.%이하로 제조하여 실험 연구에 이용한다. Bartkus 등⁽⁹⁾은 산도와 수소화붕소나트륨 수용액 농도에 따른 자연가수분해에 대하여 실험연구를 수행하였다.

실험에 이용된 수소화붕소나트륨 수용액의 농도를 최대 25 wt.%까지 이용하였다. Muir 와 Yao⁽¹⁰⁾는 수소저장물질로 수소화붕소나트륨에 대한 리뷰논문을 통해 수소화붕소나트륨 가수분해에 이용된 최대 수용액 농도가 25 wt.%임을 보고하였다. Hung 등⁽⁴⁾은 문헌조사를 통해 루테튬 촉매가 나노클러스터 구조체를 제외한 구조체에 코팅되어 있을 경우 탈수소반응에 필요한 최소 수소화붕소나트륨 수용액 농도를 대략 5 wt.%정도라고 조사하였다. 따라서, 본 연구에서 루테튬 촉매반응에

따른 수소화붕소나트륨 수용액 농도를 문헌조사에 따라 최소/최대치인 각각 5 와 25 wt.%로 고정하였다.

화학반응기 채널 출구에서 수소 생성량을 기포율로 예측하였으므로, 가속압력강하를 Fig. 2 와 같이 계산할 수 있다. 그 결과 Re 수 30 과 25 wt.% 수용액 농도일 때 가속압력강하는 0.06 Pa로 실험으로 예측된 이상유동 압력강하의 0.007%에 해당된다. 따라서, 루테튬 촉매하에 수소화붕소나트륨 수용액의 탈수소반응이 채널에서 발생할 때 실험적으로 예측된 압력강하에서 가속압력강하와 중력 압력강하 항을 본 연구에서는 무시하였다. 이상마찰승수를 산출할 때 실험으로 예측된 이상유동 압력강하가 수용액과 수소 기체 두 상간의 계면마찰로 고려될 수 있다.

3. 실험

3.1 실험 장치

수소화붕소나트륨 수용액 탈수소반응에 대한 이상마찰승수를 산출하기 위해 단일 마이크로채널 화학반응기를 제작하여 단상유동 및 이상유동을 이용한 압력강하 실험을 수행하였다. Fig. 3 은 실험 장치의 사진을 보여준다. 최대 140 cm³/min 의 유량을 공급할 수 있는 프로그래머블 양방향 주사기 펌프(Harvard Apparatus PHD 22/2000)로 마이크로채널에 작동유체를 주입하였다. 단상유동 압력강하 계측을 위해 작동유체로 증류수를 이용하였고, 수소화붕소나트륨 수용액은 증류수에 수소화붕소나트륨 분말을 질량비율 5 wt.%와 25 wt.%로 녹여

제조하였다. 수소화붕소나트륨 수용액 농도를 5 wt.%와 25 wt.%로 선정한 이유는 이미 2 장에서 논의하였다. 수소화붕소나트륨은 98% 순도의 분말로 Sigma-Aldrich 사에서 구입하였다.

Fig. 4는 실험에 이용된 마이크로채널 형상을 보여준다. 마이크로채널은 실리콘 웨이퍼에 너비 1 mm, 높이 300 μm (수력학적 직경 461 μm) 그리고 길이 50 mm 로 가공되었다. 마이크로채널에서 수소가 생성할 때 갑자기 팽창하는 기체를 배출하기 위해 출구 공간(Plenum) 부피를 확장하고 10개의 1/8" 튜브를 장착하였다. 마이크로채널은 두께 525 μm , 직경 4"의 실리콘웨이퍼에 리소그래피기법을 이용하여 패턴(Pattern)하였으며, DRIE (Deep Reactive Ion Etching)를 이용하여 식각하였다. 그 다음 증발기(Evaporator)를 이용하여 루테늄을 100 nm 두께로 마이크로채널 세표면에 증착하였다. 마이크로채널 입출구에 수소화붕소나트륨을 주입/배출할 수 있는 구멍을 Pyrex 에 가공한 뒤 PDMS 접착제를 이용하여 실리콘 웨이퍼에 부착하였다. 주입/배출 튜빙을 위해 Pyrex 에 3 mm 두께의 더미(Dummy) PDMS 를 부착하였다.

마이크로채널 입출구 압력강하를 측정하기 위하여 최대 6.9 kPa 의 차압을 계측할 수 있는 차압 센서(Omega PX2300-1DI)를 이용하였다. 계측기는 National Instrument 사의 NI9203 16 비트 아날로그 전류 입력 모듈(200 kS/s)이 장착된 cDAQ-9178 을 이용하였다. 차압 데이터 획득은 100 Hz 로 설정하였다. 마이크로채널에서 수소화붕소나트륨 수용액의 탈수소반응 가시화를 위하여 매크로렌즈(Nikon AF Micro-Nikkor 105 mm f/2.8D)가 장착된 초고속카메라(FastCam SA7 30K)를 이용하였다. 가시화를 위해 초고속카메라의 해상도는 최대 1,280 × 1,024 로 설정할 수 있으며, 초당 10,000 frame 계측이 가능하다. 계측된 압력강하 데이터의 불확실성은 최소 자승법(Least squares method)에 의해 $\pm 0.31\%$ 로 계산되었다.

3.2 실험 절차

수소화붕소나트륨 수용액 농도 오차를 줄이기 위해 VITLAB 마이크로 피펫을 이용하여 수용액을 제조하였다. 실험 절차는 아래와 같다.

- 1) 본 실험 전에 마이크로채널을 증류수로 세척하고 공기로 퍼지(Purge)한다.
- 2) 30 cc 증류수에 각각 5 wt.% 및 25 wt.%의 수소화붕소나트륨 수용액을 질량비율로 제조한다.
- 3) 수소화붕소나트륨 수용액은 자연 가수분해를 유발하므로 이를 억제해야 한다. 자연 가수분해를 억제

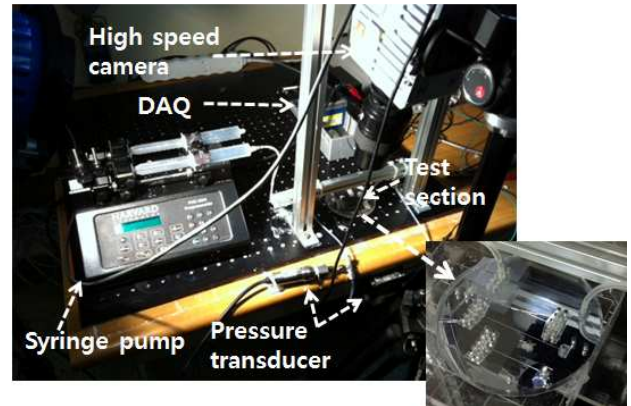


Fig. 3 Photograph of experimental setup

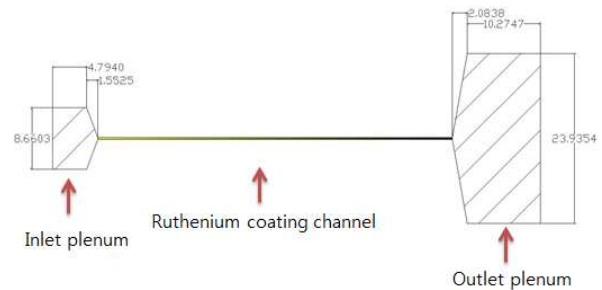


Fig. 4 Single microchannel with 300 μm height and 1 mm width on 4" silicon wafer coated with 100 nm thickness ruthenium as a catalyst

하기 위해 일반적으로 수산화나트륨(NaOH) 또는 수산화칼륨(KOH)를 이용한다. Sim 등⁽¹¹⁾은 25 wt.% 수소화붕소나트륨 수용액의 자연 가수분해 억제를 위해 3 wt.% 수산화나트륨을 적정치로 제시하였으나, 본 연구에서는 0.1 wt.%로 자연 가수분해가 억제됨을 확인하여 30 cc 수소화붕소나트륨 수용액에 0.1 wt.%의 수산화나트륨을 질량비율로 섞었다.

4) 제조된 수소화붕소나트륨 수용액을 30 cc 주사기로 빨아들이고, 주사기 펌프를 이용하여 마이크로채널 화학반응기에 주입한다. 주입 유량은 Re 수 1 ~ 30 까지로 설정한다.

5) 정상상태에 도달한 뒤 각 Re 수에서 10 분동안 압력강하 데이터를 계측한다.

6) 정상상태에 도달하였을 때 1 분간 초고속카메라를 이용하여 채널 후류에서 가시화를 수행한다.

4. 결과

4.1 가시화

Fig. 5 와 6 은 마이크로채널에서 5 wt.% 수소화붕소나트륨 수용액의 탈수소반응이 일어날 때 수소 기체 생성을 가시화한 결과를 보여준다. 가시화 해상도는 800 × 400, 동영상은 초당 1,000 프레임으로 기록하였다. Fig. 5 는 수소화붕소나트륨 수용액의 Re 수가 1 일

때 가시화 결과이며, Fig. 5(a)에서 수소 기포가 루테튬 표면에서 생성하여 시간이 지남에 따라 점점 자라기 시작한다. Fig. 5(d)에서 수소 기포가 발생한지 4.87 초 후에 기포가 마이크로채널 표면에서 분리되어 채널 하류로 흘러가는 것을 관찰할 수 있다. 이러한 과정을 거친 많은 수소 기포들이 마이크로채널에 존재하는 것을 볼 수 있다. 따라서, 수소화붕소나트륨 수용액 탈수소반응은 기포유동양상(Bubbly flow pattern)을 보인다. Fig. 6은 Re 수 15 일 때 탈수소반응 가시화 결과를 보여준다. 수소화붕소나트륨 수용액의 속도가 Re 수 1 일 때보다 상대적으로 빨라 작동유체가 마이크로채널에 채류할 수 있는 시간이 줄어들며, 매우 작은 수소 기포가 빠른 속도로 채널 후류로 흐르게 된다. 이러한 유동 양상은 Re 수 30 까지 지속되며, 기포유동양상이 가시화 결과로 관찰되었다. 식 (7)에서 기포율은 수소화붕소나트륨의 체류시간(Residence time)이 감소할수록 줄어든다는 이론식을 가시화 실험을 통해 확인할 수 있었다.

4.2 단상유동 압력강하

식 (2)를 이용하여 이상마찰계수를 산출할 때 채널에서 단상유동 압력강하 값을 필수적으로 알아야 한다. 단면적이 직사각형일 때 층류 단상유동 마찰계수는 Hartnett 과 Kostic⁽¹²⁾의 상관식에 의 해 다음과 같이 계산할 수 있다.

$$f_{sp}Re = 24(1 - 1.3553\beta + 1.9467\beta^2 - 1.7012\beta^3 + 0.9564\beta^4 - 0.2537\beta^5) \quad (9)$$

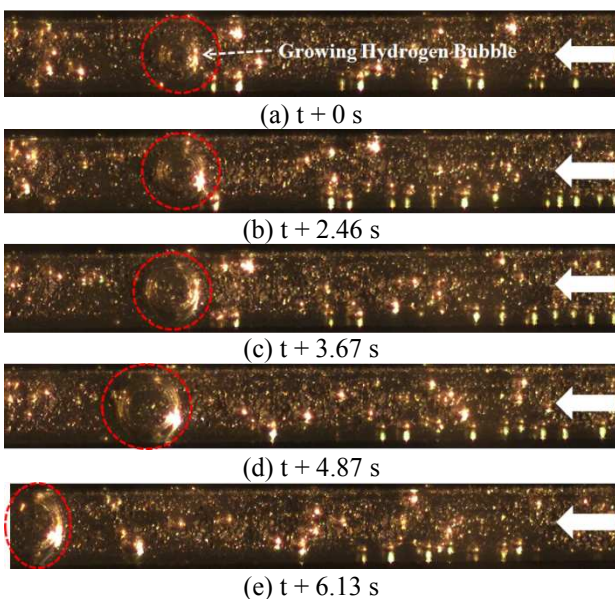


Fig. 5 Visualization of dehydrogenation and growing hydrogen bubble in a microchannel reactor with 300 μm height and 1 mm width (5 wt.% NaBH₄, Re = 1)

식 (9)에 의해 너비 1 mm 와 높이 300 μm 의 단면적을 가지는 채널에서 마찰계수를 계산하면 $f = 17.5/Re$ 이 된다. 일반적으로 무디차트(Moody chart)에 의해 채널에서 층류가 흐를 때 표면거칠기가 마찰계수에 영향을 미치지 않는다. 하지만, Kandlikar⁽¹³⁾는 매크로채널과 달리 마이크로채널에서는 층류에서도 표면거칠기에 의한 마찰계수 영향이 있다고 보고하였다. 따라서, 매크로채널에서 이용가능한 식 (9)를 마이크로채널에서 검증해 보았다. 본 연구를 위해 MEMS 공정으로 가공된 마이크로채널 화학반응기에 증류수를 이용하여 단상유동 압력강하를 측정하였다.

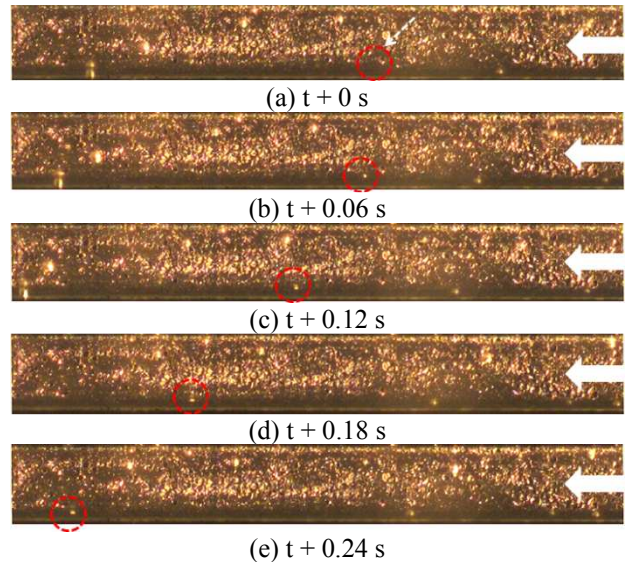


Fig. 6 Visualization of dehydrogenation and growing hydrogen bubble in a microchannel reactor with 300 μm height and 1 mm width (5 wt.% NaBH₄, Re = 15)

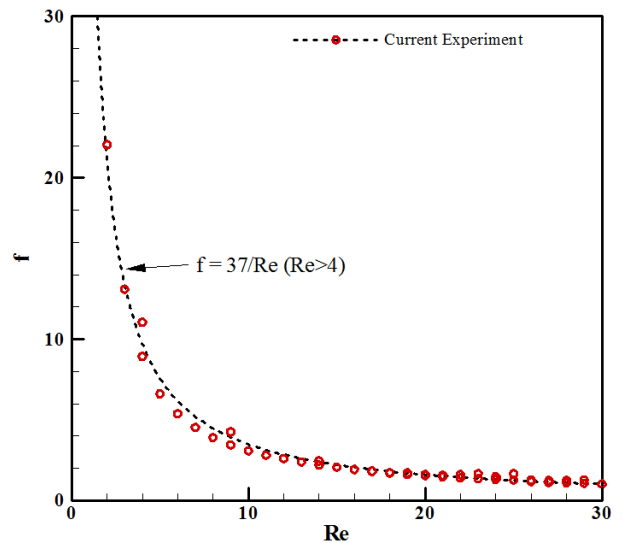


Fig. 7 Single-phase friction factor versus the Reynolds number in a single microchannel

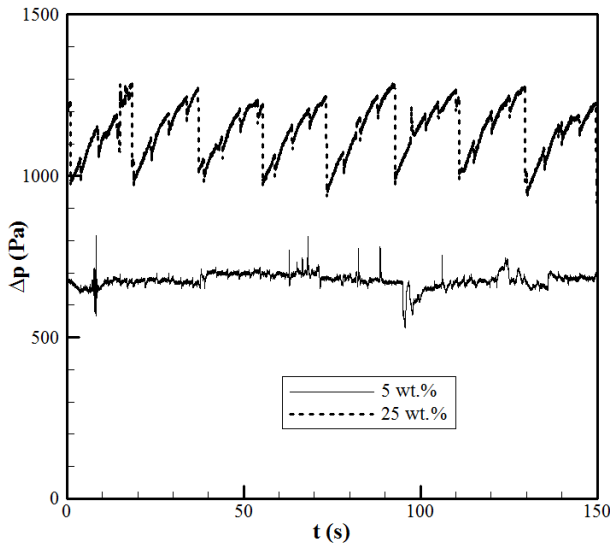


Fig. 8 Pressure drop oscillations in a microchannel reactor (Re = 15)

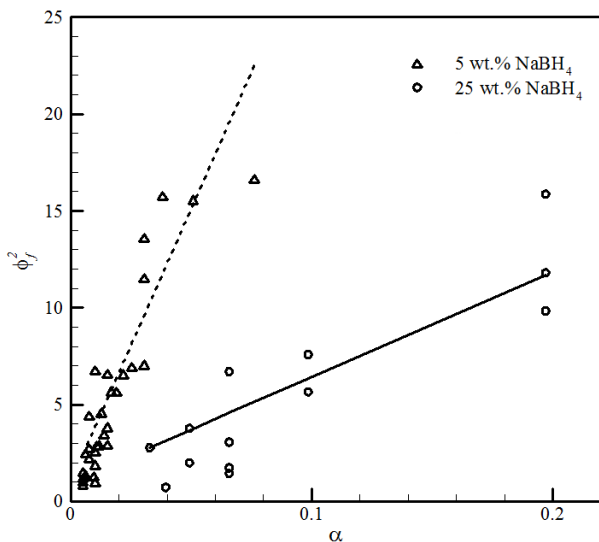


Fig. 9 Two-phase multiplier versus void fraction at hydrogenation of NaBH₄ solution

채널 입출구 튜브 길이, 튜브와 채널 입출구 공간의 구부러짐, 채널과 공간의 수축 및 확장의 국부마찰(Minor loss)은 매우 작아(0.5%이내) 실험데이터에서 오차로 무시하였다. Fig. 7은 Re 수에 따른 마찰계수와 Re 수의 역함수로 피팅(Fitting)한 결과를 보여준다. 식 (9)에 의해 계산된 $f = 17.5/Re$ 보다 대략 2 배의 마찰계수를 보인다. 따라서, 본 연구에서 이상마찰승수를 산출하기 위한 단상유동 마찰계수는 본 실험으로 산출된 $f = 37/Re$ 을 이용하였다.

Fig. 8은 5 wt.% 및 25 wt.%의 수소화붕소나트륨 수용액을 Re 수 15로 화학반응기에 주입할 때 생성되는 수소 기체의 압력강하 변동(Pressure drop

oscillation)을 보여준다. Fig. 5와 6의 가시화 결과로 화학반응기 채널표면에서 일정주기로 수소 기체가 생성 및 분리되는 것을 관찰하였다. 25 wt.% 농도일 때 압력강하 변동의 폭이 대략 250 Pa 범위로 변화하며, 5 wt.%농도일 때는 압력강하 변동의 폭이 거의 발생하지 않는다. 따라서, 농도가 높을수록 더 활발한 수소 기포가 생성되며, 높은 기포율로 인하여 수용액과 수소 기체 상간의 계면 마찰이 증가하게 된다. 비록, 압력강하 측정 데이터가 일정주기로 변동하긴 하나 이상마찰승수를 계산하기 위한 이상유동 압력강하는 측정된 데이터의 평균값을 이용하였다.

이상유동이 기포유동양상일 때 이상마찰승수는 건도 또는 기포율의 함수가 된다.⁽⁷⁾ 만약, 채널에서 계면마찰이 존재하지 않는다면 식 (2)에 의해 이상마찰승수는 1이 된다.

Fig. 9는 수소화붕소나트륨 수용액의 탈수소반응으로 인한 수소 생성 기포율에 대한 이상마찰승수를 나타낸다. 이상마찰승수와 기포율은 선형적 관계가 있음을 데이터를 통해 알 수 있다. 이를 바탕으로 마이크로채널 탈수소 화학반응기 설계를 위한 이상마찰승수를 기포율의 함수로 최소자승법을 이용하여 식 (10)와 같이 선형 피팅을 하여 본 연구에서 제시하였다.

$$\phi_f^2 = \begin{cases} 1 + 282.4\alpha & , 5\text{wt.}\% \\ 1 + 54.4\alpha & , 25\text{wt.}\% \end{cases} \quad (10)$$

5. 결론

본 논문에서는 대체에너지 저장매체로 금속 수소화물인 수소화붕소나트륨 수용액의 탈수소반응에 대한 계면마찰을 연구하였다. 이를 위해 루테튬 촉매가 증착된 수력학적 직경 461 μm인 마이크로채널을 MEMS 공정을 이용해 제작하였다. 실험 결과 Re 수 30 이하에서 탈수소반응은 기포유동양상을 보였다. 또한, 마이크로채널에서 단상유동이 흐를 때 마찰계수는 Hartnett 과 Kostic⁽¹²⁾의 이론식보다 대략 2 배정도 크며, 이는 계면마찰을 위한 이상마찰승수에 영향을 미친다. 수소화붕소나트륨 수용액에서 탈수소반응이 일어날 때 압력강하 변동이 발생하며, 진폭은 수용액의 농도가 커질수록 증가하게 됨을 실험을 통해 관찰하였다. 탈수소 화학반응기 설계를 위한 이상마찰승수는 수용액의 기포율에 선형적으로 증가한다. 수용액과 수소 기체 간의 계면 마찰이 단상유동 채널벽면 마찰보다 최대 15 배 이상의 값을 가지므로 탈

수소 화학반응기 설계를 위해 수용액과 수소 기체 간의 계면마찰을 필수적으로 고려해야 됨을 본 연구를 통해 알 수 있었다.

후 기

이 논문은 2013 년도 정부(교육과학기술부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 기초연구사업임(No.2011-0012700).

참고문헌

- (1) Cooper, A. C., Campbell, K. M. and Pez, G. P., 2006, "An Integrated Hydrogen Storage and Delivery Approach Using Organic Liquid-phase Carriers," *Proc. 16th World Hydrogen Energy Conference*, Lyon, France.
- (2) David, E., 2005, "An Overview of Advanced Materials for Hydrogen Storage," *Journal of Materials Processing Technology*, Vol. 162-163, pp. 169~177.
- (3) Retnamma, R., Novais, A. Q. and Rangel, C. M., 2011, "Kinetics of Hydrolysis of Sodium Borohydride for Hydrogen Production in Fuel Cell Applications: A Review," *Int. J. Hydrogen Energy*, Vol. 36, No. 16, pp. 9772~9790.
- (4) Hung, A., Tsai, S., Hsu, Y., Ku, J., Chen, Y. and Yu, C., 2008, "Kinetics of Sodium Borohydride Hydrolysis Reaction for Hydrogen Generation," *Int. J. Hydrogen Energy*, Vol. 33, No. 21, pp. 6205~6215.
- (5) Manoj Kumar Moharana, M. K., Peela, N. R., Khandekar, S. and Kunzru, D., 2011, "Distributed Hydrogen Production from Ethanol in a Microfuel Processor: Issues and Challenges," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Vol. 15, pp. 524~533.
- (6) Kolb, G., 2013, "Review: Microstructured Reactors for Distributed and Renewable Production of Fuels and Electrical Energy," *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, Vol. 65, pp. 1~44.
- (7) Collier, J. G. and Thome, J. R., 1994, *Convective Boiling and Condensation*, Oxford University Press Inc., New York, pp. 34~54.
- (8) Kojima, Y., Suzuki, K., Fukumoto, K., Sasaki, M., Yamamoto, T., Kawai, Y. and Hayashi, H., 2002, "Hydrogen Generation Using Sodium Borohydride Solution and Metal Catalyst Coated on Metal Oxide," *Int. J. Hydrogen Energy*, Vol. 27, No. 10, pp. 1029~1034.
- (9) Bartkus, T. P., Tien, J. S. and Sung, C. -J., 2013, "A Semi-Global Reaction Rate Model Based on Experimental Data for the Self-Hydrolysis Kinetics of Aqueous Sodium Borohydride," *Int. J. Hydrogen Energy*, Vol. 38, No. 10, pp. 4024~4033.
- (10) Muir, S. S. and Yao, X., 2011, "Progress in Sodium Borohydride as a Hydrogen Storage Material: Development of Hydrolysis Catalysts and Reaction Systems," *Int. J. Hydrogen Energy*, Vol. 36, No. 10, pp. 5983~5997.
- (11) Sim, W., Jo, J., Choi, D., Nam, S. and Park, K., 2010, "Study on the Stability of NaBH₄ Solution During Storage Process," *J. Korean Chem. Eng. Res.*, Vol. 48, No. 3, pp. 322~326.
- (12) Hartnett, J. P. and Kostic, M., 1989, "Heat transfer to Newtonian and non-Newtonian Fluids in Rectangular Ducts," *Adv. Heat Transfer*, Vol. 19, No. 16, pp. 247~356.
- (13) Kandlikar, S. G., 2005, "Roughness Effects at Microscale – Reassessing Nikuradse's Experiments on Liquid Flow in Rough Tubes," *Bulletin of the Polish Academy of Sciences*, Vol. 53, No. 4, pp. 343~349.