

수용액의 교반/냉각을 동반한 슬러리 얼음의 빙부착

강 채 동, 손 권*, 백 종 현**, 홍 회 기***†

전북대학교 기계항공시스템공학부, *경희대학교 대학원, **생산기술연구원 냉동공조연구팀,
***경희대학교 기계산업시스템공학부

Adhesion of Ice Slurry in an Aqueous Solution Cooling with Stirring

Chaedong Kang, Kwon Sohn*, Jong-Hyeon Peck**, Hiki Hong***†

Dept. of Mechanical Engineering, Chonbuk University, Jeonju 561-756, Korea

*Graduate School, Kyunghee University, Yongin 449-701, Korea

**HVAC/R Research Team, KITECH, Cheonan 330-820, Korea

***School of Mechanical and Industrial System Engineering, Kyunghee University, Yongin 449-701, Korea

(Received July 11, 2002; revision received October 24, 2002)

ABSTRACT: Ice adhesion on cooling wall is very important in continuous ice formation. The purpose of the present study is to investigate the possibilities of a three-component aqueous solution as a thermal storage material for the continuous ice formation. By freezing under stirring the solution of 300 mL in a stainless steel vessel which was immersed and cooled in a temperature controlled bath, an ice slurry was formed experimentally with measuring the temperature and stirring load variation. From the experiment, the ice adhesion was suppressed when the supercooling degree decreased and the concentration of aqueous solution increased.

Key words: Freezing(동결), Ice adhesion(빙부착), Additive(첨가제), Ice slurry(아이스슬러리)

기 호 설 명

m : 질량, 총질량 [g]
 r : 신뢰도 [%]
 T_{brine} : 냉각 브라인 온도 [°C]
 T_{fp} : 수용액의 동결점 [°C]
 $T_{mixture}$: 동결 개시 이후의 시료 온도 [°C]
 ΔT_{sc} : 과냉도 [K]
 V : 체적 [m³]
 x : 농도 [vol%]

그 리 스 문 자

ρ : 밀도 [kg/m³]
 σ : 동결점의 표준편차 [°C]
 ω_{stir} : 교반회전수 [rpm]

하 침 자

a : 수용액 중 EG와 SCA 농도의 합
 EG : 에틸렌글리콜(ethylene glycol)
 ice : 얼음
 SCA : 실란커플링제(silane coupling agent)
 water : 물
 0 : 제빙 초기상태

† Corresponding author

Tel.: +82-31-201-2925; fax: +82-31-202-8106

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

1. 서 론

동적형 빙축열 방식의 제빙과정에서 돌발적 또는 지속적으로 발생하는 냉각면에서의 빙부착은 축열재료에 대해 유동성 및 열전달 저하를 가져오는 주된 요인으로 시스템 성능에 직접적으로 영향을 끼친다. 냉각면에서의 빙부착 억제력을 위하여 표면장력이 작은 실리콘 기름을 첨가제가 함유된 물에 분산시킨 에멀션을 축열재료로 한 제빙방식이 Okada 등에 의해 제안되었다.^(1,2) 에멀션을 이용한 제빙실험으로부터 수 내지 수십 마이크로 크기의 미세한 입자형 얼음을 생성하였고, 이를 장기적으로 저장할 경우 빙입자 사이의 재결정을 억제하는 등 주목할 만한 결과를 보이고 있다. 또한 냉각면에 빙부착이 발생하는 조건을 냉각 표면의 재질상태와 냉각속도로 나타내었다.^(2,3) 그러나 실리콘 기름은 유기물이라는 점에서 환경친화적인 물질로 보기 어렵고, 또한 고가이므로 경제성 및 유지보수 측면에서 빙축열시스템에 적용시에 여러 가지 문제점을 안고 있다.

알코올계로서 브라인으로 널리 사용되고 있는 에틸렌글리콜(ethylene glycol, 이하 EG)은 물에 혼합되기 쉽고 분자구조적으로 비교적 유기물과 무기물 사이에 개입하기 쉬운 구조를 하고 있으며, 또한 물성이 상당부분 알려져 있고 소량 사용시 환경에 큰 영향을 주지 않는 물질로 알려져 있다. 첨가제의 일종인 실란커플링제(silane coupling agent, 이하 SCA)는 분자구조적으로 유기물과 무기물, 그리고 물과 무기물 사이에 개입하여 빙부착을 억제하는 효과를 얻기 위해 사용되고 있으나 고가이며 환경친화성을 보이지 않기 때문에 소량으로 사용해야 한다. 현재까지 수용액 제에서의 제빙,⁽⁴⁾ 첨가제가 함유된 수용액의 제빙,⁽⁵⁾ 계면활성제가 함유된 교반 수용액의 제빙,⁽⁶⁾ 그리고 생성된 아이스슬러리의 열 및 유동특성^(7,8)에 관하여 보고되어 있으며, 특히 수용액에 의한 제빙이 주목받고 있다.

본 연구에서는 스테인리스 재질의 용기 내에 일정량의 SCA 및 저가의 EG를 함유한 3성분계 수용액을 교반/냉각하는 과도형 제빙실험을 통하여 아이스슬러리를 생성하는 것을 목적으로 하고, 냉각과정에서 수용액 내의 EG 조성비 및 과냉도가 빙부착에 미치는 영향을 관찰하였다.

2. 실험방법

2.1 동결점 측정

3성분계 수용액의 동결점에 대한 자료를 얻기 위하여 냉각실험을 하였다. 소량의 SCA(화학식: $C_9H_{23}NO_3Si$, 화학명: γ -aminopropyltriethoxysilane)를 증류수에 혼입하여 실란을 수용액을 만든 다음 에틸렌글리콜의 농도를 변화시켜 가면서 동결점의 변화를 측정하였다. 실란은 SCA와 물이 반응, 즉 가수분해에 의하여 생성된 중간물질로 화학적으로 불안정한 상태로 유기물과 유기물 사이에 개입하여 분자구조적으로 안정된다. Table 1은 수용액의 초기 조성비를 나타낸 것으로 각 조성비에 대하여 동결에 따른 농도변화의 이력은 서로 다르게 나타난다. 본 실험은 첨가제 SCA와 EG가 배합된 3성분계 수용액으로서 조성비 구성을 단순화하기 위해 SCA를 총체적의 3 vol%로 일정하게 사용하였다. 피펫에 의해 Table 1과 같이 계량된 각 시료를 내경 13.35 mm, 길이 120.7 mm 유리시험관에 넣은 후, 시험관 내 투입된 SCA에 의한 실란올과 EG가 물에 고루 분산되도록 시험관에 봉입된 상태의 시료를 수 초간 손으로 흔들어서 교반시켰다.

각 시험관의 시료의 양은 13 mL이며 수용액의 온도를 측정하기 위해 T-형 열전대를 직경 1.2 mm 스테인리스 세관에 넣은 후 총전용 본드로 틈새를 밀봉하여 시험관 마개에 설치하였다.

각기 다른 농도의 시료를 갖는 시험관을 저온항온조에 넣고 브라인으로 상온에서 $-20^{\circ}C$ 까지 연속적으로 냉각하여 수용액의 온도변화를 측정하였다. 수용액의 동결점은 동일 농도의 시료에 대하여 5차례씩 냉각실험을 수행하여 각 시험관에 대하여 과냉각상태로부터 해소된 직후의 온도 상승값으로부터 측정하였다. 냉각과정 동안 수용

Table 1 Composition ratio of aqueous solution (vol%)

Water	Ethylene glycol	SCA
96	1	3
93	4	3
89	8	3
85	12	3
81	16	3

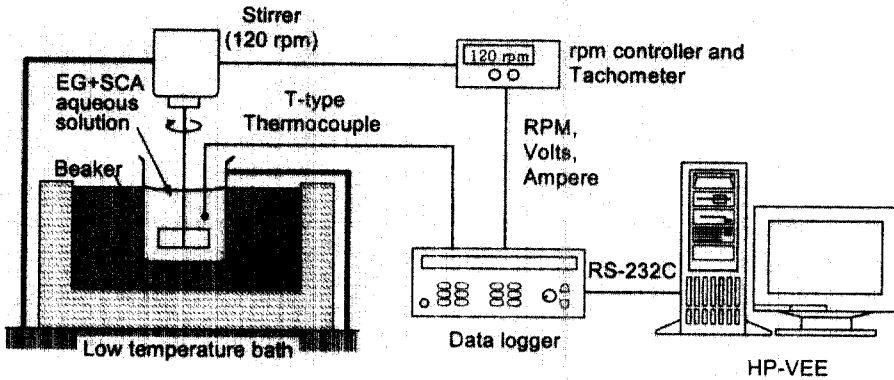


Fig. 1 Experimental apparatus for ice formation.

액의 온도, 저온 항온조 내부 및 외기온도를 데이터로거(Agilent 34970A)와 계측용 프로그램(HP-VEE)를 사용하여 5초 간격으로 측정하였다.

2.2 제빙실험

Fig. 1에 제빙실험 및 측정장치의 구성도를 나타내었다. 제빙에 사용된 수용액은 3 vol%의 첨가제(SCA)를 물(수돗물)에 녹인 수용액에, EG의 농도를 총체적의 1, 4, 그리고 7 vol%로 나누어 혼합하여 각기 300 mL로 하였다. 제작한 혼합액을 스테인리스 재질의 용기(외경 73.35 mm, 높이 120 mm, 두께 1 mm, 용량 500 mL)에 담아 용기의 외측을 항온조의 브라인으로 냉각하고 용기 내측의 혼합액은 공기가 혼입되지 않으면서 강제 대류가 형성되도록 교반기(익형: 수직평판식, 익수: 3개)로 교반하였다. 예비실험을 통해 150 rpm 이하의 교반속도에서 안정된 교반을 얻을 수 있었으며 본 실험에서는 120 rpm으로 하였다. 또한, 공기로부터의 열유입을 줄이기 위해 교반봉을 제외한 용기 상부에 비닐을 씌웠다. 브라인 온도가 목표로 하는 과냉도(2K 또는 4K)에 이르렀을 때 혼합액 온도를 약 5분 이상 초기 평형온도로 유지시켜 혼합액의 초기 온도를 일정하게 하였다. 초기 조건으로 혼합액을 평형온도에서 약 5분 이상 유지시킨 후, 약 1g의 얼음을 과냉각상태의 수용액에 투입하여 강제적으로 동결을 유도하였다. 제빙과정은 과냉각 해소와 함께 시작되며 제빙량을 일정하게 유지하기 위하여 각 수용액의 종료시의 동결점을 추정하였다.

항온조 내부의 브라인 온도 및 용기 내의 혼합액의 온도(용기 중심부의 교반익 상부 근처)와 교

반기 모터에 인가되는 전압과 전류를 데이터로거로 5초마다 측정하여 데이터를 저장하였다. 데이터로거의 구성은 동결점 측정실험과 동일하다. 또한, 과냉각 해소 후 10분마다 생성된 얼음을 채취하여 CCD 카메라(40배율)로 얼음입자의 모습을 촬영하였다. 그리고 분액기를 이용하여 제빙종료시의 제빙량을 측정하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1 동결점 측정

Fig. 2는 시험관 내(SCA의 초기 농도는 3 vol%로 일정) 수용액의 각 조성에 대하여 동일시료로 총 5회의 반복실험을 하여 얻은 동결점을 나타낸다. 동결점 저하가 2차곡선에 가까우나 EG 농도

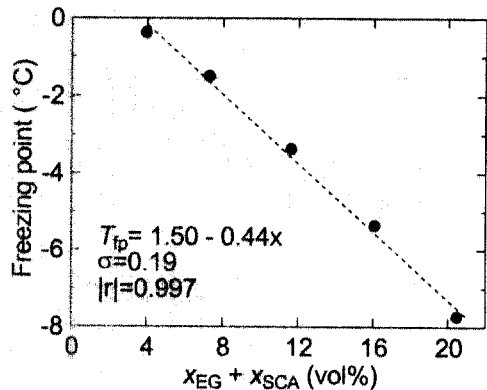


Fig. 2 Relation between concentration and freezing point on EG-silanol aqueous solution.

가 약 12 vol%까지는 농도증가에 따른 동결점 저하를 농도의 1차함수로 간주하여 제빙량이 약 150g이 될 때의 동결점을 계산하여 제빙종료시점을 추정하였다. 이에 동결점과 수용액 농도와 관계는 최소제곱법을 이용하여 식(1)과 같은 1차함수로 근사되었고 동결점은 농도에 대하여 약 $\pm 0.2^\circ\text{C}$ (신뢰도 99%)의 범위 내에서 만족되었다. 주어진 제빙량 150g에 대하여 Fig. 2의 가로축인 EG와 SCA의 농도의 합 x_a 는 식(2)와 (3)으로부터 구할 수 있고 식(1)에 대입하여 제빙량이 약 150g이 될 때의 동결점을 계산하여 제빙종료시점을 추정하였다.

$$T_p = -0.44x_a + 1.50 \quad (1)$$

$$x_a = x_{EG} + x_{SCA} \quad (2)$$

$$x_a = \frac{V_{EG} + V_{SCA}}{V - m_{ice}/\rho_{ice}} \times 100 \quad (3)$$

$$V = V_{water,0} + V_{SCA} + V_{EG} \quad (4)$$

3.2 제빙실험

Fig. 3은 EG 4 vol%의 냉각과정으로 과냉각상태로부터 동결 후의 혼합액의 온도변화를 나타내고 있다. 동결 전후에서 온도가 계단형태로 상승하며 상승폭은 과냉도 (ΔT_{sc})를 나타낸다. 동결개시 후 용기 내에서 미세한 얼음이 발생하였고 상변화에 따른 응고잠열 방출로 동결점까지 온도가

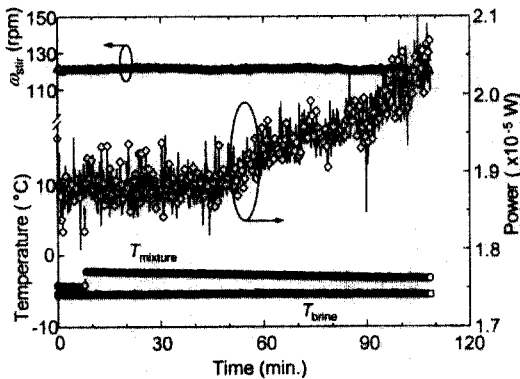


Fig. 3 Time history of temperature and power to an aqueous solution (EG 4 vol%, $\Delta T_{sc} = 2\text{K}$).

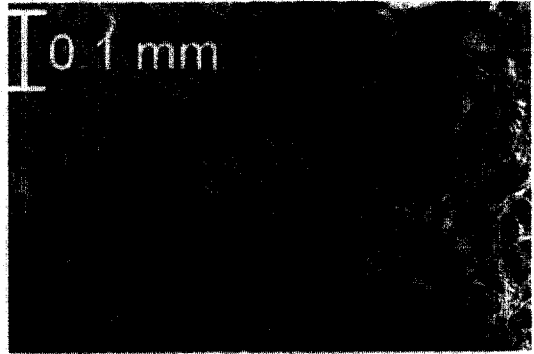


Fig. 4 Snapshot of ice slurry (EG 4 vol%).

상승한 이후 용기 내 얼음의 증가에 따른 농도증가로 인하여 동결점이 선형적으로 서서히 하강하고 있다. Fig. 4는 동결로부터 80분이 지난 후에 얼은 슬러리 형태의 얼음을 CCD 카메라로 촬영한 모습으로 울퉁불퉁하게 보이는 부분이 얼음입자이고 그밖의 연속상에 해당하는 부분은 수용액을 나타낸다. 입자의 유동성으로 인하여 평균 입자의 지름을 구하기가 어려웠으나 대체로 수 내지 수십 마이크론의 얼음입자가 엉켜 있는 미세한 슬러리를 알 수 있다. 실험종료시의 동결점은 -3.8°C 로 하였고 이때의 제빙량은 약 250g으로 농도변화로부터 추정된 값 126g에 비해 약 100% 크게 나타났다. 이는 수용액 농도와 동결점 관계를 1차식으로 근사한 것에 따른 오차와 분액기로부터 슬러리의 수분을 추출할 때 표면장력에 의해 슬러리 속 빙입자 사이에 잔존하는 수분이 충분히 분리되지 않아서 나타나는 오차로 추정된다. 이러한 사실로부터 흡인식 분액기에 의해 아이스슬러리의 제빙량을 측정하기는 곤란함을 알 수 있다. Figs. 5, 6은 EG 조성비를 1, 7 vol%로 구성한 혼합액에 대한 각각의 냉각과정 후의 제빙양상을 나타낸다. 실험종료 후 용기를 서서히 역전시켜 중력에 의해 아이스슬러리를 떨어낸 다음 용기 벽면에서의 빙부착 여부를 확인하였다. 이때 부착 여부는 얼음입자 사이에 혹은 냉각면과 얼음 사이에 결합이 이루어지더라도 용기를 기울였을 때 냉각면을 따라 얼음이 분리되면 부착하지 않은 것으로 간주하였다. 그 결과, 2K의 동일 과냉도 하에서 EG 1 vol%를 첨가한 경우의 Fig. 5에서 얼음이 용기 벽면에 부착하였으나, 7 vol%를 첨가한 Fig. 6의 경우에는 빙부착이 일어나지 않았다. 이는 EG의 조성비의 증가에 따른

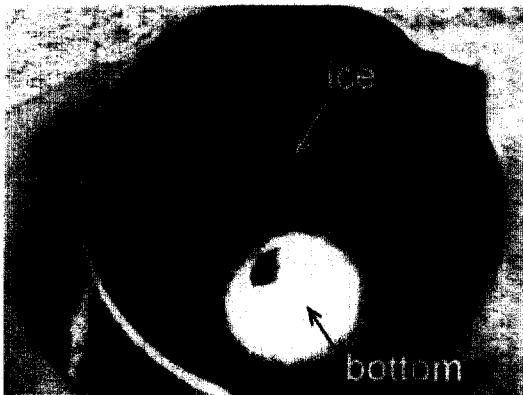


Fig. 5 Ice adhesion on cooling wall (inside wall).



Fig. 6 Non-adhesion of ice on cooling wall (inside wall and bottom).

상대적인 냉각열유속의 저하에 의한 영향으로 볼 수 있다.

제빙 형태면에서 볼 때 과냉도가 4 K일 때 EG 농도가 큰 쪽(4 vol%)보다 작은 쪽(1 vol%)에서 용기 벽면에 부착된 얼음의 평균 두께가 두꺼웠고 부착 정도도 강하였다. 그러나 EG 4 vol% 혼합액의 경우에는 빙부착의 강도가 약하여 약 2분 정도 후에 벽면에 부착되어 있던 얼음들이 모두 분리되었다. 이와 같이 실험종료 후 용기를 뒤집었을 때 용기로부터 얼음의 분리 여부만으로 빙부착을 판단하는 것은 용기의 착탈 및 일시적인 외기조건에 노출 등의 영향을 무시한 것으로 무엇보다도 정량화되어 있지 않은 문제점을 갖고 있다. 이에 본 연구에서는 빙부착의 판단을 종래의 방법^(2,3)과 함께 교반기 모터가 냉각과정 동안 소요되는 동력과 회전수를 함께 비교함으로써 빙

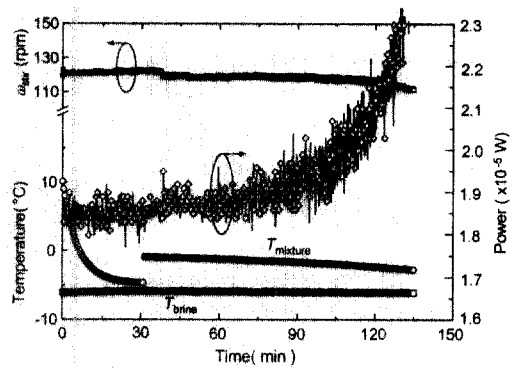


Fig. 7 Time history of temperature and power to an aqueous solution (EG 1 vol%, $\Delta T_{sc} = 4$ K).

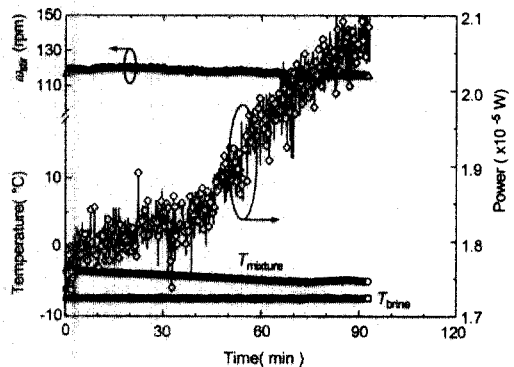


Fig. 8 Time history of temperature and power to an aqueous solution (EG 7 vol%, $\Delta T_{sc} = 2.5$ K).

부착을 판단하고자 하였다. 회전수는 교반기의 출력으로부터, 그리고 소요동력은 교반기에 부가된 순시전압과 전류의 곱으로부터 구하였다.

Fig. 7은 빙부착이 일어난 경우로서 물, EG, SCA의 조성비가 96:1:3(vol%)인 혼합액을 초기 과냉도 4 K로 하였을 때의 시간에 따른 용기 내 온도, 소요동력 및 회전수의 변화를 나타내었다. 과냉각 해소 직후로부터 약 20분 동안 소요동력과 회전수에서 변화를 찾아볼 수가 없으나 약 30분 경과 후 얼음과 교반기 날개의 마찰에 의해 생기는 것으로 판단되는 소리와 함께 소요동력이 계단 형태로 증가하였고 회전수 ω_{stirr} 또한 잠시 감소하였다. 교반동력은 그후로 점차 증가하는 경향을 보이고 있다. 이는 교반의과 냉각면 상에서 성장한 얼음 선단부에 의한 마찰에 따

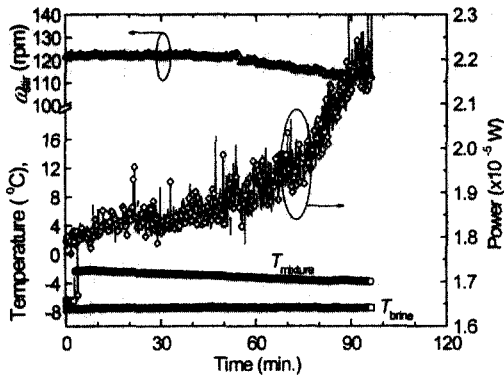


Fig. 9 Time history of temperature and power to an aqueous solution (EG 4 vol%, $\Delta T_{\infty} = 4$ K).

른 저항증가로 볼 수 있다. 제빙과정 동안 교반기 회전수 ω_{stirr} 은 30분 경과시점을 제외하고는 120 rpm을 전후로 거의 안정된 값을 보여 교반동력 증가가 냉각면에서의 빙 성장에 의한 마찰저항 증가임을 알 수 있다. 즉, 동결개시 후 30분 경과 후부터 용기 벽면에 부착/성장하는 얼음의 정도와 액 중의 얼음량이 점차 증가함에 따라 교반기의 소요동력이 점차 증가하여 제빙 후반부에서는 증가율이 높아져서, 즉 저항 증가로 인해 교반익이 정지되었다.

Fig. 3 및 Fig. 8은 빙부착이 일어나지 않은 경우로 과냉도가 각각 2 K와 2.5 K, EG 농도가 각각 4 vol%와 7 vol%의 용기 내 온도, 냉각온도, 교반회전수 및 소요동력을 나타낸다. 양쪽 모두 회전수가 거의 일정함에도 불구하고 제빙시작 후 약 40분 이후부터 동력이 증가하는 양상을 보이고 있다. 이는 시간이 지남에 따라 형성되는 미세 얼음양의 증가로 인하여 유동저항의 증가, 그리고 냉각면 부근에서 비교적 약한 부착력을 가지는 얼음과의 마찰저항에 따른 것으로 판단된다. 또한, 제빙종료 후 장치로부터 용기를 분리하여 기울였을 때 냉각면을 따라 얼음이 분리되어 벽면에서의 빙부착은 관찰되지 않았고 빙입자 간의 응결도 거의 없는 슬러리상태로 나타났다. Fig. 8에서 제빙 후반부에 교반동력이 증가하다가 약 $2.0 \times 10^{-5} \sim 2.1 \times 10^{-5}$ 부근에서 거의 일정한 값을 유지하는 것을 알 수 있다. 이는 이미 용기 내에서 상당량의 얼음이 형성된 데다가 용기 내 미세 얼음입자가 냉각온도차가 줄어들면서 점차 생성

및 성장이 둔화되어 비교적 높고 안정된 분산밀도를 지속적으로 유지함에 따라 나타나는 것으로 추정된다. 그러나 같은 EG 농도 4 vol%에 대하여 과냉도를 크게 하여 4 K로 하였을 때에는 빙부착이 발생하였다. Fig. 9에 이때의 용기 내 온도, 교반회전수 및 교반동력 변화를 나타내었다. 제빙 끝부분에서 회전수가 낮아짐과 더불어 교반동력값이 Fig. 3과 Fig. 8에 비해 높아져 발산됨을 알 수 있다.

4. 결 론

동적형 빙축열시스템의 축열재료로서 첨가제인 실란커플링제(SCA)와 에틸렌글리콜(EG)을 함유한 수용액의 제빙실험으로부터 다음과 같은 빙부착 특성을 얻었다.

(1) 에틸렌글리콜과 첨가제(SCA)가 포함된 수용액의 교반/냉각으로부터 평균경 0.1 mm 이하의 미세한 얼음입자가 생성되었다.

(2) 측정에 의한 제빙량은 초기 조성, 제빙 중의 농도비, 그리고 농도와 동결점과의 관계식으로부터 산출한 제빙량에 비해 약 100% 크게 나타났다.

(3) 에틸렌글리콜이 4 vol% 이상 함유된 수용액의 경우 동일한 과냉도(2 K) 하에서 제빙하였을 때 허용된 제빙량 하에서 빙부착이 일어나지 않았다.

(4) 체적비(물 : EG : SCA)가 93 : 4 : 3일 때 과냉도가 4 K로 큰 경우 허용된 제빙량 하에서 빙부착이 발생하였다.

(5) 빙부착 여부를 모터의 소요동력으로부터 판단할 수 있는 정량적인 판단결과를 제시하였다. 그 결과, 빙부착시 소요동력은 일정값 이상으로 증가하여 발생하는 반면, 빙 비부착시 소요동력은 일정하거나 증가 후 일정하게 나타났다.

후 기

본 연구는 한국과학재단 목적기초(과제번호 : R01-2001-00398) 지원으로 수행되었으며 이에 감사 드립니다.

참고문헌

1. Matsumoto, K., Okada, M., Kawagoe, T. and

- Kang, C., 2000, Ice storage system with oil-water mixture (Actual proof of formation of high IPF suspension without adhesion of ice to cooling wall, *Trans. JSME (B)*, Vol. 66, No. 641, pp.182-188 (Japanese).
2. Kang, C.D., Okada, M., Oda, S., Matsumoto, K. and Kawagoe, T., 2001, Investigation of Effective Factor on Ice Formation Process of Ice Thermal Energy Storage Using Water-Oil Emulsion -Effective of Wall Material and Cooling rate to Ice Adhesion on Cooling Wall-, *Trans. of the JSRAE*, Vol.18, No. 1, pp.51-59 (Japanese).
 3. Kang, C.D., Ro, S. T., ODA, S., Matsumoto, K. and Kawagoe, T., 2001, Ice Adhesion Control on Cooling Wall with Water-Oil Emulsion, *Proceedings of the SAREK 2001 Summer Annual Conference*, Vol. 1, pp. 622-627 (Korean).
 4. Hirata, T., Nagasaka, K. and Ishikawa, M., 2000, Crystal ice formation of solution and its removal phenomena at cooled horizontal solid surface, *Int. J. Heat Mass Transfer*, Vol. 43, No. 3, pp. 333-339 (Japanese).
 5. Inada, T., Yabe, A., Saito, T., Lu, S.S., Zhang, X., Yoshimura, K., Tanaka, M. and Grandum, S., 1999, Microscale analysis of ice crystals made from aqueous solutions by scanning tunneling microscope, 6th International Symposium on Thermal Engineering and Sciences for Cold Regions, Darmstadt (Germany), August 22-25.
 6. Park, K-W., Inaba, H. and Horibe, A., 2001, Study on ice making behavior of water solution with surfactant, *Korean Journal of Air-Conditioning and Refrigeration Engineering*, Vol. 13, No. 12, pp. 1175-1183.
 7. Lee, D. W., Yoon, C. I. and Yun, E. S., 2002, Experimental study on flow patterns and pressure drop characteristics of ice slurry in small size pipe, *Korean Journal of Air-Conditioning and Refrigeration Engineering*, Vol. 14, No. 5, pp. 385-397.
 8. Gil, B. I., Lee, Y. P., Jung, D. J., Cho, B. H. and Choi, E. S., 2001, A study on transport and heat utilization of ice slurries, *Korean Journal of Air-Conditioning and Refrigeration Engineering*, Vol. 13, No. 11, pp. 1065-1071.