

기능성 물질의 첨가가 아이스슬러리 빙부착에 미치는 영향

승 현, 백 종 현*, 홍 희 기**, †강 채 동***

전북대학교 대학원, *생산기술연구원 냉동공조연구팀,

경희대학교 기계산업시스템공학부, *전북대학교 기계항공시스템공학부

Effects of Functional Materials Adding on Adhesion of Ice Slurry

Hyun Seung, Jong-Hyeon Peck*, Hiki Hong**, Chaedong Kang***

ABSTRACT: In the process of ice-slurry making, the phenomenon of ice adhesion influences extremely to ice making system. In this study, the effect on the ice adhesion by thermal storage material with additives is investigated quantitatively. Several prescribed solutions of 300gram in a stainless vessel were frozen under stirring in the same heat flux. At the same time the adhesive power between cooling wall and ice-slurry was compared to each solution by measuring the stirring power. From the experiment, the stirring power in EG+SCA solution was smaller than in the solution containing functional materials, such as poly vinyl alcohol or kitchen detergent.

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

기 호 설 명

m : 질량, 총질량 [g]
 r : 신뢰도 [%]
 T_{brine} : 냉각브라인 온도 [°C]
 T_{fp} : 수용액의 동결점 [°C]
 $T_{mixture}$: 동결 개시이후의 시료 온도 [°C]
 ΔT_{sc} : 과냉도 [K]
 q : 평균냉각열전달률 [W]
 x : 농도 [wt%]
 \bar{C} : 평균비열 [kJ/Kg·K]
 \bar{L} : 평균잠열 [kJ/Kg]
 t : 제빙시간 [sec]

σ : 동결점의 표준편차 [°C]
 ω_{stir} : 교반회전수 [rpm]

하첨자

a : 수용액 중 EG와 SCA농도의 합
 EG : 에틸렌글리콜(ethylene glycol)
 ice : 얼음
 SCA : 실란커플링제 (silane coupling agent)
 i : 초기상태
 f : 최종상태

그리스 문자

1. 서론

빙축열시스템은 소비전력부하의 평준화에 적용되며 여름철 주야간의 전력수요 격차가 심화됨에 따라 그 도입이 점차 확대되어 에너지의 효율적 이용에 기여하고 있다.⁽¹⁾

빙축열시스템 가운데 아이스슬러리를 연속적으

† Corresponding author
 Tel.:+ 82-63-270-2318; fax:+ 82-63-270-2315
 E-mail address: ckang@moak.chonbuk.ac.kr

로 제빙하는 동적형 방식은 두꺼운 얼음층이 형성되지 않아 제빙효율이 높으며 얼음 입자가 작아 해빙속도가 빠르기 때문에 부하추중성이 우수한 점과 단위 유량당 냉열수송량이 커서 건물의 냉방, 지역 냉방시스템 그리고 각종 산업용 냉각 시스템에 효과적으로 활용될 가능성이 있다.⁽¹⁾ 그러나 동적형 빙축열 방식의 제빙과정에서는 과냉각상태를 유지하기 곤란한 점과 관 폐색의 문제점을 안고 있다. 돌발적 또는 지속적으로 발생하는 냉각면에서의 빙부착은 축열재료에 대해 유동성 및 열전달 저하를 가져오는 주된 요인으로서 시스템 성능에 직접적으로 영향을 미친다.

냉각면에서의 빙부착 억제와 관련된 연구가 현재 많이 진행되고 있다. 표면장력이 작은 실리콘 기름을 첨가제가 함유된 물에 분산시킨 에멀션을 이용한 제빙방식이 Okada 등에 의해 제안되었고 기름과 첨가제의 역할에 의해 빙부착이 억제되는 것이 보고 되었다.^(2, 3)

첨가제의 일종인 실란커플링제(silane coupling agent, 이하 SCA)는 분자 구조적으로 유기물과 무기물 그리고 물과 무기물 사이에 개입하여 빙부착을 억제하는 효과를 얻기 위해 사용되고 있으나 고가이며 환경친화성을 보이지 않기 때문에 소량으로 사용해야 한다. 이를 부분적으로 대체시키기 위한 물질로서 알코올계 브라인으로 널리 사용되고 있는 에틸렌글리콜(ethylene glycol, 이하 EG)이 있다. EG는 물에 혼합되기 쉽고 분자 구조적으로 비교적 물과 무기물 사이에 개입하기 쉬운 구조를 하고 있으며, 또한 물성이 상당히 부분 알려져 있고 소량사용 시 환경에 큰 영향을 주지 않는 물질로 알려져 있다.⁽⁴⁾

폴리비닐알콜(Poly Vinyl Alcohol, 이하PVA)은 분자량 3000이상에서 얼음의 재결정 및 성장 억제에 영향을 미치는 물질로 분자량 89000~98000을 가진 고분자 PVA에서는 재결정 및 성장억제에 더욱 뚜렷한 성향을 보이고 있음이 Yabe 등에 의해 보고 되었다.⁽⁵⁾

계면활성제는 물과 유기물 또는 유기물과 무기물 사이에 개입하기 쉬운 성질을 가진다. 그 가운데 주방용 세제에 함유된 음이온 계면활성제로 직쇄알킬벤젠설포네이트(Linear Alkylbenzene Sulphonate, 이하 LAS)는 비교적 환경친화적인 물질로서 가정에서 일상적으로 많이 사용하고 있다. 또한 실란커플링제가 양(+)-이온과 음(-)-이온

두 가지의 성질을 가지고 있는 반면 LAS는 음(-)이온계 계면활성제로 유기물 분리에 효과가 있다고 알려져 있다.⁽⁶⁾

현재까지 EG 또는 PG수용액, 첨가제가 함유된 수용액, 계면활성제 함유 수용액 등 다양한 성분의 수용액에 의한 동결실험을 통하여 아이스슬러리의 생성 및 열유동특성에 관하여 보고^(7,8,9) 되어있으나 다양한 첨가제 및 계면활성제의 종류에 비하면 아직까지 실험적인 기초데이터가 턱없이 부족한 실정이다.

본 연구에서는 SCA 및 저가의 EG를 함유한 일정량의 3성분계 수용액을 일정한 평균냉각열전달률동안 교반/냉각하는 제빙실험과 그 외 기능성 물질 첨가제로서 PVA, LAS를 이용해 소정의 용액의 농도, 냉각속도 등의 조건하에서 아이스슬러리를 제빙하여 냉각과정에서 빙부착에 미치는 영향을 관찰하였다.

2. 실험방법

2.1 실험방법

Fig. 1에 제빙실험 및 측정 장치의 구성도를 나타내었다. 실험장치는 저온항온조, 교반기, 시료 비커, 계측장비로 구성되었다.

Table. 1 과 2는 제빙에 사용된 수용액 및 에멀션의 조성 및 제빙조건을 나타내고 있다. 조성은 중량비(wt%)로 구성되었으며, 각 조건에서 시료의 질량은 300 g으로 하였다. 제작된 혼합액은 스테인리스 재질의 용기(외경 75 mm, 높이 120mm, 두께 1 mm, 용량 500 ml)에 담아 용기 외부를 저온항온조의 브라인으로 냉각하고 용기 내부의 혼합액은 강제대류가 형성되도록 교반기(익형: 수직평판식, 3 x 2 mm 익수: 3개)에 의해 120 rpm으로 교반하였다. 교반 냉각 중에는 공기로부터의 열 유입을 줄이기 위해 용기 상부를 교반봉이 관통되는 발포 폴리스틸렌 마개로 씌웠다. 수용액 온도가 목표로 하는 과냉도(Table. 1 참고)에 이르렀을 때 약 1 g의 빙핵을 과냉각 상태의 수용액에 투입하여 강제적으로 동결시켰다. 제빙과정은 과냉각 해소와 함께 시작되며 제빙량을 일정하게 유지하기 위하여 각 수용액의 종료 시의 동결점을 추정하였다.

항온조 내부의 브라인 및 용기 내의 혼합액의

온도(용기 중심부의 교반의 상부근처)를 측정하기 위해 T-형 열전대($\varnothing = 0.3 \text{ mm}$)를 사용하였다. 수용액 및 브라인온도와 교반동력 계산을 위한 교반기 모터에 허용되는 전압과 전류값을 데이터로거(Agilent 34970A)와 계측용 프로그램(HP-VEE)을 사용하여 5초마다 PC에 저장하였다.

2.2 평균냉각열전달률

2.2.1 수용액 평균 냉각열전달률

에틸렌글리콜(EG) 실린커플링(SCA) 수용액의 냉각열전달률을 구하기 위해 먼저 제빙 과정에서의 동결점 강하에 따른 농도 변화를 이용하여 제빙량을 간접적으로 구하였다. Fig. 2는 동결점과 수용액 농도와의 관계를 나타낸 것으로 비교적 저농도 영역에서 최소제곱법을 이용하여 식 (1)과 같은 1차 함수로 근사시켰다. 동결점은 농도에 대하여 약 $\pm 0.2^\circ\text{C}$ (신뢰도99%)의 범위 내에서 만족되며 식(1)에서 구해진 농도를 식(2)에 대입하여 제빙량을 간접적으로 구할 수 있다. 수용액의 평균냉각열전달률은 식(3)을 통해 구해진다.

$$x = \frac{T_{fp} - B}{A} [\%], (A = -0.35, B = -0.068) \quad \text{식 (1)}$$

$$x = \frac{m_a}{m_{wi} + m_a - m_{ice}} \times 100 [\%]$$

$$m_{ice} = \frac{m_{wi}}{x} + m_a \left(1 - \frac{100}{x}\right), (x \neq 0) \quad \text{식 (2)}$$

$$q = \frac{1}{t} [m_{ice}L + m_a \bar{C}_a \Delta T] \quad \text{식 (3)}$$

Table 1. Composition of solution - Group1 (wt%)

No.	Ethylenglycol	SCA	water	Supercooling degree[K]	$T_{brine}[^\circ\text{C}]$
1	1	3	96	4	-7.5
2	4	3	93	1	-5.5
3	4	3	93	1	-7.5
4	4	3	93	1	-9.0
5	4	3	93	4	-7.5
6	7	3	90	3	-7.5
7	7	3	90	1	-5.5
8	7	3	90	1	-9.0
9	7	0	93	-2.5	-7.5
10	0	7	93	-2	-7.5

Table 2. Composition of solution - Group2 (wt%)

Water	PVA(LAS)	EG(SCA)
87	PVA-7	6
86	PVAa-7	7
86	PVAa-7	(7)
93	(3)	4

(a : including antifoaming agent)

여기서

$$\bar{C}_a = 0.975 C_{ai}, \quad \Delta T = T_i - T_f, \quad m_w = m_{wi} - m_{ice}$$

수용액 평균잠열 $\bar{L} = 240 \text{ kJ/kg}$, 수용액 평균비열 $\bar{C} = 4.15 \text{ kJ/kg} \cdot \text{K}$ 로 하였고, \bar{C}_a 는 혼합물질 가운데 상대적으로 함량이 많은 EG를 기준으로 EG수용액에 대한 비열값으로 근사하여 수용액의 비열로 하였다. EG 4 wt%일때 비열은 $4.17 \text{ kJ/kg} \cdot \text{K}$ 10 wt%일때 $4.12 \text{ kJ/kg} \cdot \text{K}$ 으로 약 1%감소하므로 동결에 의한 농도 변화로부터 크게 영향 받지 않는 것으로 간주하여 평균 비열값인 $4.12 \text{ kJ/kg} \cdot \text{K}$ 을 사용하였다.

수용액의 응고잠열은 기존의 SCA 3%첨가 수용액에 대한 값인 240 kJ/kg 으로 하였으며 동결점의 진행과 함께 농도 증가에 따른 응고잠열의 변화는 무시하였다.

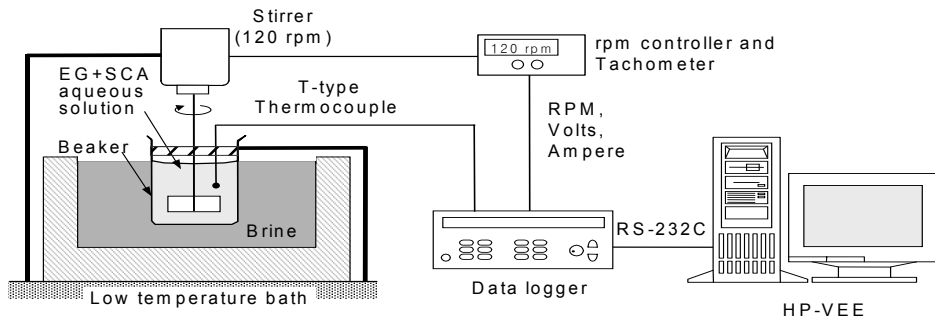


Fig. 1 Experimental apparatus for ice formation.

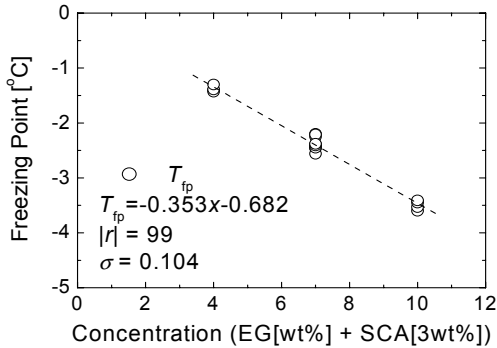


Fig. 2 Freezing point of aqueous solution to EG component

2.2.2 에멀션 평균 냉각열전달률

PVA나 LAS의 에멀션의 냉각열전달률을 계산기 위해서는 비열 및 잠열들의 물성이필요하나 현재 공개된 자료에 의하면 확인되지 않았다. 따라서 본 연구에서는 PVA와 LAS에 관하여 제빙에 따른 냉각열전달률을 구할 수 없어 교반 동력값을 통하여 비교하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1 EG+SCA첨가 수용액

아이스슬러리의 상태는 시간 수용액의 조성 및 냉각 온도에 의해 변화하게 되고 경계면에서 물리적 방법에 의한 직접 측정에는 현실적 제약이 따른다. 본 실험에서는 아이스슬러리 제빙과정에 사용되는 교반기의 교반 동력값의 변화를 각 용액에 대해 상대적으로 측정하였다. Fig. 3은 EG 4 wt% SCA 3 wt%인 수용액의 냉각 과정동안 온도, 교반동력, 및 냉각온도의 변화를 나타낸 것이다.

동결개시 후 얼음 증가와 함께 농도 증가에 따라 동결점이 서서히 강하하고 있으며 동시에 벽면에서 성장, 이탈되는 얼음의 저항증가에 의해 약 1시간 후부터 교반동력이 상승하고 있음을 알 수 있다.

Fig. 4는 냉각열전달률(q) 6 W일때의 교반동력을 나타낸 것이다. 물과 실란커플링제에 의해 생성된 실란올에 EG를 첨가한 수용액으로 제빙된 아이스 슬러리는 Fig. 4에서와 같이 일정농도(7

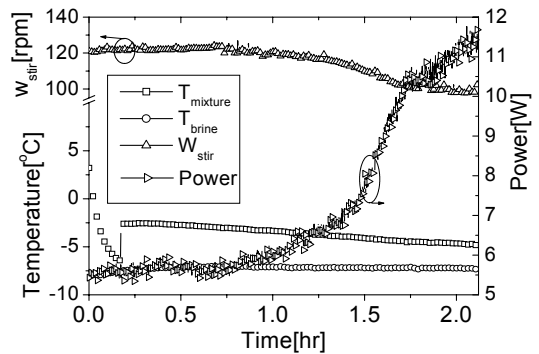


Fig. 3 Time history of temperature and power to an aqueous solution (EG 4wt%, SCA 3wt%, $\Delta T_{sc} = 4K$).

wt% 이상)에서 비커 벽면에서의 부착력이 약해짐을 알 수 있다.

동일 냉각속도에서 조성에 따른 교반동력 변화는 EG 1 wt% SCA 3 wt%의 수용액은 교반 동력이 28 W로 EG 4 wt% 및 7 wt%의 경우보다 훨씬 높게 측정되었다. 즉 저농도의 경우에서 아이스슬러리 부착력이 크게 나타나고 있다.

Fig. 5는 동일조성에서 브라인 온도 즉, 냉각속도의 변화에 따른 영향을 같이 나타내고 있다. 그림으로부터 냉각속도가 커질수록 교반동력이 증가되었다.

Fig. 6은 EG 4 wt% SCA 3 wt% 과냉각도4 K 냉각온도 $-7.5^{\circ}C$ 에서 제빙 후의 비이커 속 모습을 나타낸 것으로 비이커를 기울이기 전(왼쪽)후의 사진이다. 비이커를 기울인 직후 제빙된 아이스슬러리가 모두 쏟아져 나로 모습을 보여준다.

3.2 PVA첨가

PVA는 흰색 고체의 물질로 난용성 물질이며

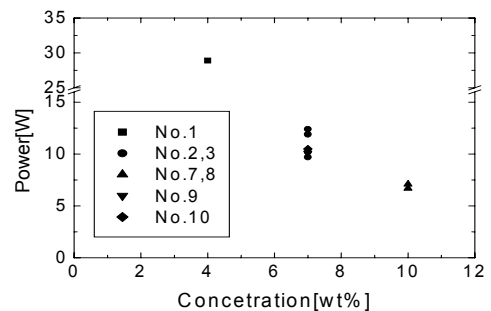


Fig. 4 Stirring power ($q = 6W$)

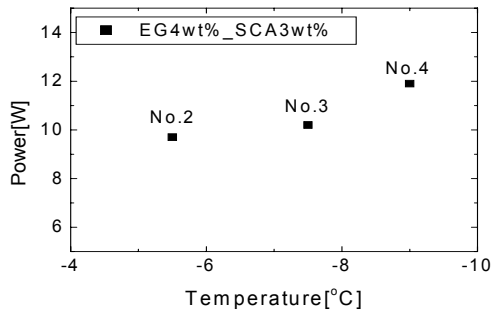


Fig. 5 Comparison of Stirring power in different Cooling temperatures (EG 4 wt% SCA 3 wt%, $q = 6W$)

물에서는 팽윤현상을 나타내는 특성을 가지므로 물에. PVA를 물에 잘 분산시켜 EG 또는 SCA 등을 첨가하여 빙부착에 미치는 영향을 측정하였다.

Fig. 8은 PVA를 함유한 에멀션의 동결 후 사진이다. 형성된 얼음은 위쪽으로 부풀어 있고, 상부는 젤과 같다. Fig. 7은 PVA 7 wt% EG 7 wt% 교반동력을 나타내고 있다. 약 1시간 후 교반동력은 30 W 이상으로 상승하였다. 이는 동일 농도의 EG 수용액에서의 교반 동력보다 비교적 높은 값으로 비슷한 농도의 EG나 SCA만 사용하였던 경우보다 PVA 첨가한 경우가 월등히 높게 나타났고 제빙완료 후에는 비커 내의 부착이 심하게 되어 있었다.

3.3 LAS첨가

EG-SCA 수용액이 효과를 나타내기 시작한 농도인 7 wt% 조건에서 실험하기 위하여 EG 4 wt% LAS 3 wt%의 조건에서 실험을 수행하였다.



Fig. 6 Non-adhesion of ice on cooling wall (inside wall and bottom, EG 4wt% SCA 3wt% $\Delta T_{sc}=4K$ $T_{brine}=-7.5^{\circ}C$)

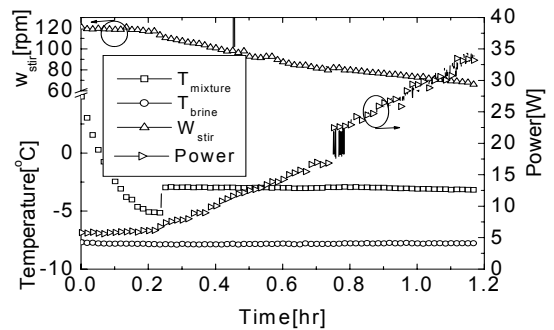
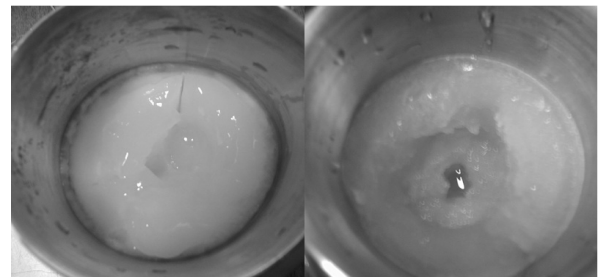


Fig. 7 Time history of temperature and power to an aqueous solutions (PVA 7wt%, EG 7wt%).



(a)PVA7wt% EG7wt% (b)LAS3wt% EG4wt%
Fig. 8 Adhesion of ice on cooling wall

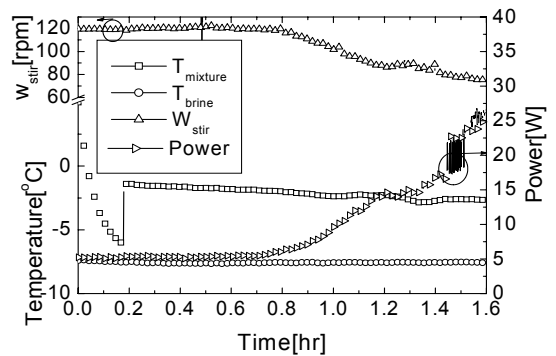


Fig. 9 Time history of temperature and power to an aqueous solutions (LAS 3 wt%, EG 4 wt%).

Fig. 9는 LAS 함유 수용액의 동결과정을 나타낸다.

Fig. 3과 비교하여 볼 때 동일 농도에서 교반 동력 값이 25 W로 2배 이상으로 나타났으며 빙부착력 억제에 있어서 EG+SCA 수용액보다 효과적이지 못함을 보이고 있다. 이의 원인으로 음이온계 계면활성제는 유기물 성분과의 결합력은 뛰어나지만 물과의 벽면 사이에 결합이 없으므로

이로 인하여 아이스슬러리 빙부착 억제에는 영향을 미치지 못하고 있음이 추측된다.

4. 결 론

기능성 물질 첨가에 따른 아이스 슬러리 빙부착에 관한 수용액 및 에멀션에 제빙실험으로부터 다음과 같은 빙부착 특성을 얻었다.

(1) 동일 냉각 열전달률하에서 냉각속도가 작을수록 교반 동력값이 낮게 나타났다.

(2) 동일 냉각 열전달률하에서 수용액의 농도가 클수록 교반 동력값이 낮게 나타났다.

(3) PVA를 첨가한 에멀션의 경우 EG수용액보다 교반동력이 2.5배 이상 나타났다.

(4) 동일 EG 농도에서 SCA를 첨가한 수용액이 LAS 첨가제한 것보다 교반동력이 1/2배정도로 낮게 나타났다.

(5) EG+SCA수용액의 동결로부터 교반동력이 약 15 W이하에서 빙부착이 일어나지 않았다.

후 기

본 연구는 산업자원부 에너지기술 학술진흥사업(과제번호 2002-E-BD03-P-01-0-000)지원으로 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. Lee, Y. P. ed., 2003, Trends in supply of ice thermal storage system and its Technolgy, Proceeding of the SAREK 2003 Summer Annual Conference (Special session), pp. 1-52.
2. Matsumoto, K., et al., 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)
3. Kang, C. D., et al., 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).

4. Kang, C. et al. 2002, Adhesion of IceSlurryin a Multicomponent Aqueous Solution with Stirring and Cooling, Proceedings of the SAREK Vol. 14 No. 12 pp. 1063-1070.
5. Shu-Shen, Lu, et al. Microscale study of poly(vinyl alcohol) as an effective additive for inhibiting recrystallization in iceslurries, 2002, International Journal of Refrigeration Vol. 25, pp. 562-568.
6. Kariyone, T., 1980, Properties and Appli-cation of surfactant Saiwai-shobo co., pp. 369-384.
7. Kang, C. et al. 2002, Adhesion of IceSlurry in an Aqueous Solution Cooling with Stirring, Proceedings of the SAREK Vol.14 No.12 pp.1071-1077.
8. Lee, D. W., et al., 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.
9. Gil, B. I., et al., 2001, Astudy on transport and heat utilization of ice slurries, Korean Journal of Air-Conditioning and Refrigeration Engineering, Vol. 13, No. 11, pp. 1065-1071.