

제빙과정에서 화합물 작용기가 빙부착에 미치는 영향

정 동 열, 백 중 현^{*†}, 강 채 동^{**}, 홍 희 기^{***}

경희대학교 대학원 기계공학과, ^{*}한국생산기술연구원, ^{**}전북대학교 기계항공시스템공학부,
^{***}경희대학교 기계산업시스템공학부

Effect of Functional Groups on Ice Adhesion in Aqueous Solutions Cooling with Stirring

Dong-Yeol Chung, Jong-Hyeon Peck^{*†}, Cheadong Kang^{**}, Hiki Hong^{***}

Graduate School, KyungHee University, Yongin 449-701, Korea

^{*}Korea Institute of Industrial Technology, Chonan 330-825, Korea

^{**}Dept. of Mechanical Engineering, Chonbuk University, Jeonju 561-756, Korea

^{***}School of Mechanical and Industrial System Engineering, KyungHee University, Yongin 449-701, Korea

ABSTRACT: Inhibiting ice adhesion on cooling wall is necessary for continuous ice formation without mechanical moving part. In this study, the effect of functional groups between ice slurry and cooling wall is investigated. Kinds of functional groups are carboxyl(-COOH), hydroxyl(-OH), amine(-NH₂) and nitrate(-NO₃). Solution composed of PG and 1,6-hexandiol are used additive of food and EG was effectively resisted ice adhesion and had high IPF. In addition, solutions including ethylenediamine with amine groups and 1,3 propanediol with hydroxyl groups were effective.

Key words: Ice adhesion(빙부착), Ice slurry(아이스슬러리), Additive(첨가제), Functional group(화합물 작용기)

기 호 설 명

T_{brine} : 냉각 브라인 온도 [°C]
 $T_{mixture}$: 수용액의 온도 [°C]
Add : 첨가제

그 리 스 문 자

ω_{stir} : 교반동력수 [rpm]

1. 서 론

현재 슬러리형태의 얼음을 제빙하는 동적형 빙 축열시스템으로 스크래퍼, 스크류 또는 진동스프링과 같은 기계적인 구동부를 가지고 있는 방식이 보급되고 있으나, 구동부에서의 추가적인 에너지 소비와 더불어 중·장기적으로는 구동부분의 내구성에 취약한 문제점을 가지고 있다. 이에 따라 구동부 없이 슬러리얼음을 연속적으로 제빙할 수 있는 방법에 대한 연구가 많이 진행되고 있다.

Okada 등은 계면활성제(유화제)의 일종인 실란 커플링제(silane coupling agent, 이하 SCA)가 합유된 물에 표면장력이 작은 실리콘 기름을 분산

† Corresponding author

Tel.: +82-41-589-8343; fax: +82-41-589-8330

E-mail address: pjh6240@kitech.re.kr

Table 1 Materials with functional group

Functional group	Name of additive
Carboxyl (-COOH)	Lactic acid, Succinic acid, Glycine
Hydroxyl (-OH)	Ethleneglycol, 1,6-hexanediol, 1,3-propanediol,
Amine (-NH ₂)	Monoethanolamine, Ethylenediamine, Triethyleamine
Nitrate (-NO ₃)	Manganese nitrate hexahydrate, Magnesium nitrate hexahydrate

Table 2 Composition of solution (wt%)

Group	Water	EG	PG	Add
1	93	-	-	7
2	93	4	-	3
3	93	4	1.5	1.5

시킨 에멀전 형태의 수용액을 사용하여 제빙시 열교환표면(SUS 재질)에서의 빙부착현상이 효과적으로 억제되는 것을 관찰하였다.^(1,2) 하지만 이러한 물질은 빙부착을 억제하는데 효과적이거나 고가이고 독성이 강하며, 에멀전 형태를 지속적으로 유지할 수 없으므로 이를 대체할 수 있는 첨가제에 대한 연구가 필요하게 되었다. 먼저 가장 기본적인 물질로는 알코올계 브라인인 에틸렌글리콜(Ethleneglycol, 이하 EG)이 있다. 이것은 물성이 상당부분 알려져 있고 물과 혼합되기 쉬워 현재 보급되고 있는 아이스슬러리 빙축열시스템에 구동부와 더불어 EG가 첨가된 수용액으로 제빙시 열교환기 표면의 빙부착 현상을 방지하고 있다.

EG의 화학적 구조는 친수성의 히드록실기(-OH)를 가지고 있는 구조를 가지고 있으며 이러한 작용기의 종류로는 카르복실기(-COOH), 아민기(-NH₂), 나이트레이트기(-NO₃)등이 있다. 이러한 작용기는 물속에 용해되어 금속표면과 얼음 사이에 수소결합을 통한 경계층 형성으로 빙부착을 억제할 수 있는 효과가 있을 것으로 예측된

다.

본 연구에서는 이러한 화합물 작용기가 첨가된 수용액을 이용하여 제빙실험시 각 작용기가 빙부착에 미치는 영향을 관찰하였다.

2. 실험방법

2.1 동결점 측정

동일한 과냉도(1 K)를 실현하기 위하여 먼저 각 화합물 작용기가 첨가된 수용액의 동결점을 측정하였다. 일반적으로 아이스슬러리 빙축열시스템에서 사용되는 작동유체의 농도는 7wt%이며 본 실험에서는 이를 기준으로 증류수에 화합물 작용기가 포함된 화학물질을 혼입하여 수용액을 제작하였다. Table 1에 화합물 작용기를 포함한 화학물질의 종류를 나타내으며 Table 2에는 수용액의 조성비를 나타내었다. 예비실험을 통하여 EG, 프로필렌글리콜(Propyleneglycol, 이하 PG), 특정 작용기를 가진 첨가제의 비율이 Group 3일 때 4성분계 수용액의 제빙시 빙부착의 억제에 효과적임을 알 수 있었다.

각 수용액을 12 ml씩 T-형 열전대가 설치된 시험관에 주입한 후, -10℃로 유지되는 저온항온조에 넣고 수용액의 온도변화를 측정하였다. 과냉각이 해소된 직후의 온도로부터 각 화합물 작용기가 첨가된 수용액의 동결점을 측정하였다. 이때의 수용액의 온도 및 저온 항온조의 온도는

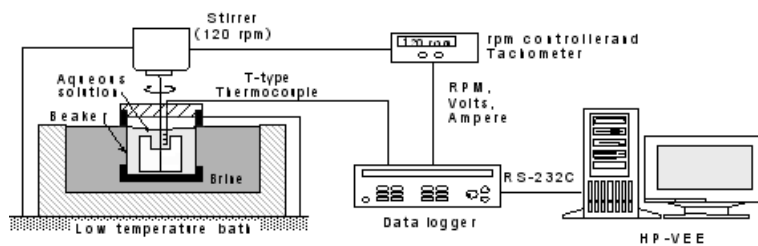


Fig. 1 Experimental apparatus for ice formation

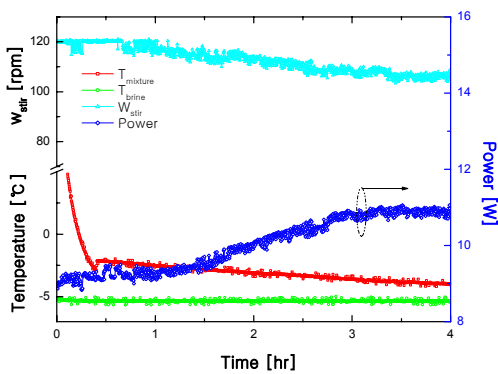
데이터로거(34970A)와 계측용 프로그램(HP-VEE)을 이용하여 10초 간격으로 측정하였다..

2.2 실험방법

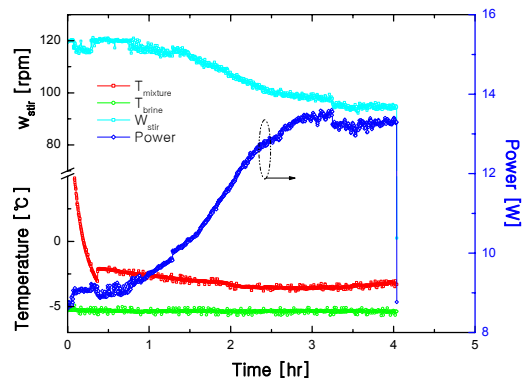
제빙실험 및 측정장치의 구성도를 Fig. 1에 나타내었다. 제빙에 사용된 수용액의 총 질량은 950 g이며 스테인리스(SUS 304) 용기(외경 102 mm, 높이 170 mm, 두께 2 mm)에 담아 용기 외부는 저온항온조의 브라인으로 냉각하고 동시에 용기내부는 120 rpm의 회전수로 설정된 교반기를 이용하여 수용액이 강제대류가 형성되도록 하였다. 제빙시 측면만의 빙부착을 관찰하기 위해 용기의 상부와 하부는 MC(Mono Cast Nylon)를 이용하여 단열하였으며 대기에서의 열유입을 감

소시키기 위해 교반봉이 관통하는 아크릴 마개(두께 20 mm)를 용기 상부에 장착하였다. 교반익은 수용액이 용기 내부에서 차지하는 높이(110 mm)로 용기 벽면과의 거리를 10 mm로 하여 제빙시 교반으로 인한 운동에너지가 측면 전체에 영향을 미칠 수 있도록 고려하였다.

항온조의 온도를 -5°C 로 설정하여 용기 내부의 수용액을 냉각하였으며 수용액에 따라 빙점의 차이가 있으나 과냉도가 1 K일 때, 빙핵을 투여하여 강제적으로 과냉각을 해소시켰다. 제빙과정의 진행과 더불어 교반동력이 상승 후 일정해 지는 시점에서 실험을 종료하고 실험용기를 뒤집어 아이스슬러리와 수용액을 쏟아내었으며 얼음이 용기 벽면에 부착된지 여부로 빙부착에 대해 판단하였다⁽³⁾. 교반동력은 교반기 모터에서의 전압과



(a) EG 7wt%



(b) EG 4wt%, SCA 3wt%

Fig. 2 Time history of temperature and power to aqueous solutions



(a) EG 7wt%



(b) EG 4wt%, SCA 3wt%

Fig. 3 Non-adhesion of ice on cooling wall

전류의 곱으로부터 구하였다.

항온조 내부의 브라인 온도 및 용기 내부의 수용액의 온도(용기 중심부에서 상부측으로 3점)를 측정하기 위하여 T-형 열전대를 이용하였으며 교반기 모터에 수반되는 전압, 전류 및 회전수를 데이터로거와 계측용 프로그램을 이용하여 10초 간격으로 측정하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1 EG, SCA 첨가

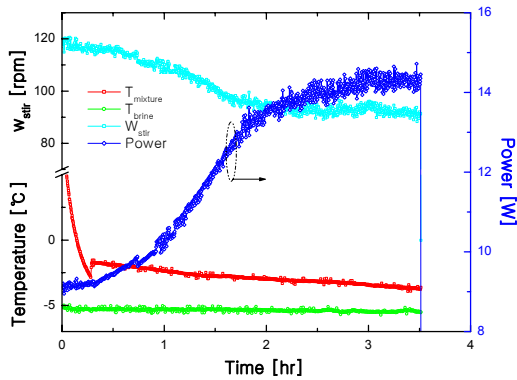


Fig. 4 Time history of temperature and power to an aqueous solution (EG 4wt%, PG 1.5wt%, 1,6 Hexanediol 1.5wt%)



Fig. 5 Non-adhesion of ice on cooling wall (EG 4wt%, PG 1.5wt%, 1,6 Hexanediol 1.5wt%)

기존의 연구와 비교하기 위해 EG가 7wt% 첨가된 수용액과 EG, SCA가 각각 4wt%, 3wt% 첨가된 수용액에 대한 냉각, 제빙실험을 하였으며 Fig. 2는 이들의 온도 및 교반동력의 변화를 나타내고 있다. 과냉각 해소이후 아이스슬러리의 증가로 인해 교반동력이 상승하였으며 회전수는 점차 감소하는 걸 볼 수 있다. 이후 교반동력값과 회전수가 일정해졌을 때 실험을 종료하고 용기를 뒤집어 빙부착 여부를 판단하였다. 이때 내부의 수용액과 아이스슬러리는 쏟아졌으며 Fig. 3에서 확인하는 바와 같이 용기 벽면에서의 빙부착 현상은 관찰되지 않았다.

3.2 EG, PG, 1,6-헥산디올 첨가

1,6-헥산디올은 식품첨가제로 사용되는 물질로서 상온에서 흰색의 결정 상태로 있으나, 물에 매우 잘 녹는 특성을 가지고 있다. 화학적으로는 EG와 마찬가지로 양쪽 끝에 히드록실기를 가지고 있는 구조를 하고 있으나中间的의 소수기의 길이가 더 길다. 독성이 적은 물질이라 평가되고 있는 PG와 1,6-헥산디올을 증류수에 혼합한 후 EG를 첨가한 수용액으로 냉각, 제빙실험을 실시하였다. Fig. 4는 수용액의 냉각, 제빙시 교반동력의 특성과 온도변화를 나타내고 있으며 과냉각 해소 이후 교반동력의 증가와 교반회전수의 감소를 보이고 있다. 실험종료시 내부의 슬러리는 수용액이 많이 포함되지 않은 상태이었으며 이후 용기를 뒤집어 빙부착 여부를 확인하였을 때, Fig. 5의 사진과 같이 빙부착이 확인되지 않았다. 또한 Fig. 3에서 아이스슬러리와는 다른 특성의 아이스슬러리가 형성됨을 알 수 있다.

3.3 에틸렌디아민, 1,3-프로판디올 첨가

Fig. 6은 에틸렌디아민을 7wt% 첨가한 수용액으로 냉각, 제빙실험 결과를 나타낸 것이다. 에틸렌디아민은 EG와 화학적 구조가 유사하나 양끝의 아민기로 구성되어있다. 에틸렌디아민의 경우 점성이 다른 물질에 비해 높으며 이러한 아민기를 포함하는 화학물질은 부식성을 가지고 있어 제빙면의 부식을 유발할 가능성이 매우 높다. Fig. 6은 에틸렌디아민을 7wt% 첨가한 수용액으로 냉각, 제빙실험의 결과를 나타낸 것이다. 교반

동력은 과냉각 해소이후 증가하기 시작하였으며 아이스슬러리의 증가로 내부 수용액의 농도는 점차 진해지게 된다. 농도증가에 따라 동결점이 하강하게 되고 제빙량의 증가가 급격히 줄어들어 따라 교반동력은 일정해지게 된다. 이 때 실험 종료하였고 내부의 슬러리의 상태는 수용액이 많이 포함된 아이스슬러리로 확인되었으며 용기를 뒤집었을 때 빙부착은 발생하지 않았다.

1,3-프로판디올은 일반적으로 널리 사용하고 있는 PG와 화학식은 동일하나 분자구조식이 다른 이성질체이다. Fig. 7은 1,3-프로판디올이 7wt%포함된 수용액의 제빙과정에서 교반동력, 온도 변화를 나타내었다. 위에서 언급한 다른 물

질들과 마찬가지로 과냉각 해소 이후 교반동력이 증가하고 있으며, 제빙량의 증가가 더 이상 없게 되면서 일정해지는 추세를 보이고 있으나 실험종료시의 교반동력값은 17 W로 다른 물질에 비해 높은 값을 가지고 있다. 이후 빙부착을 확인하였을 때 빙부착이 발생하지 않았다.

3.4 라틱산 첨가

라틱산은 치환기의 한쪽에는 카르복실기를 다른 한쪽에는 히드록실기를 가진 화학적 구조를 가지고 있으며 액상으로 존재한다. 라틱산 7wt% 수용액의 제빙실험결과는 Fig. 8에서 보여주는

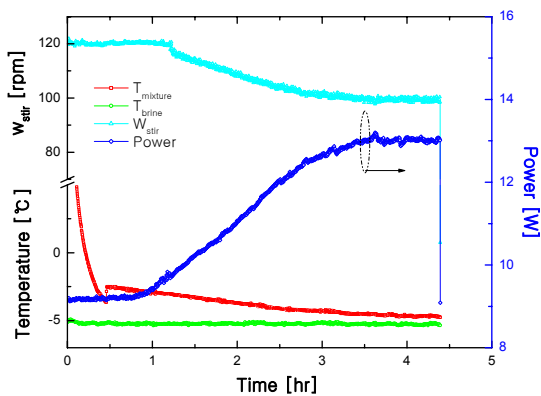


Fig. 6 Time history of temperature and power to an aqueous solution (Ethylenediamine 7wt%)

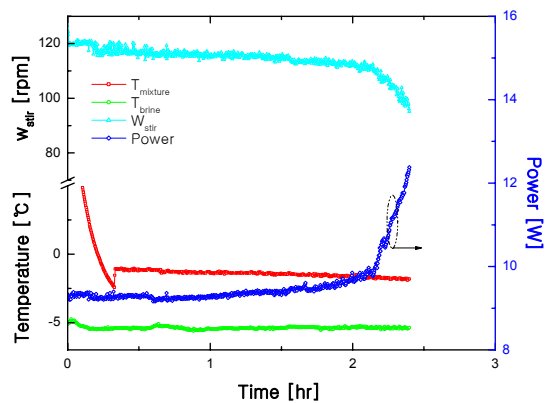


Fig. 8 Time history of temperature and power to an aqueous solutions (Lactic acid 7wt%)

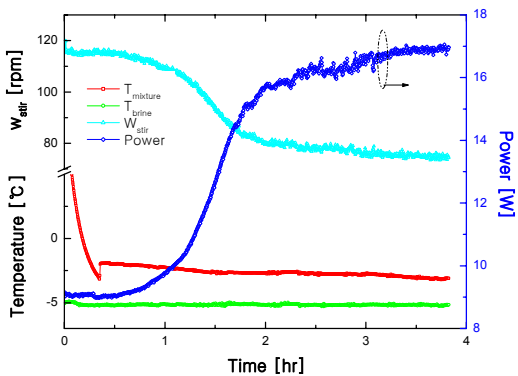


Fig. 7 Time history of temperature and power to an aqueous solution (1,3 Propanediol 7wt%)



Fig. 9 Adhesion of ice on cooling wall (Lactic acid 7wt%)

바와 같이 EG나 1,6-헥산디올 등이 첨가된 수용액과는 다른 교반동력의 특성을 보여준다. 과냉각 해소이후 제빙량은 증가하나 제빙된 아이스슬러리가 제빙벽면으로 부착됨에 따라 내부유동저항이 증가하지 못하여 교반동력은 큰 변화가 없이 일정하게 유지되나 빙부착이 상당히 진행됨에 따라 교반익과 빙부착면과 접촉을 하게 되면서 교반동력이 급격히 상승하게 된다. Fig. 9에서 보는 바와 같이 빙부착이 상당히 진척됨을 확인할 수 있다.

4. 결 론

동일한 조건에서 화합물 작용기를 갖는 화학물질을 혼입한 수용액의 제빙실험으로부터 다음과 같은 결과를 도출하였다.

(1) EG 7wt% 수용액과 비교하였을때, EG 4wt%에 식품첨가제로서 친환경적 물질인 1,6-헥산디올과 PG가 첨가된 물질은 빙부착 억제에 효과적이다.

(2) EG, PG, 1,6-헥산디올이 첨가된 수용액을 제빙하였을 때 다른 것들에 비해 많은 제빙량이 있음을 관찰하였다.

(3) 아민기를 갖는 에틸렌디아민을 첨가한 수용액은 빙부착 억제에 효과적이거나, 부식성을 가지고 있다.

참고문헌

1. Matsumoto, K., Okada, M., Kawagoe, T. and Kang, C. D., 2000, Ice storage system

with oil-water mixture(Actual proof of formation of high IPF suspension with 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., 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., Son K., Peck J.,-H., Hong H., 2002, Adhesion of ice slurry in an aqueous solution cooling with stirring, Korean Journal of Air Conditioning and Refrigeration Engineering, Vol.14, No.12, pp. 1071-1077.

4. Tsuchida D., Kang C. D., Okada M, Matsumoto K. and Kawagoe, T., 2002, Ice formation process by cooling water-oil emulsion with stirring in a vessel, International Journal of Refrigeration, Vol. 25, pp. 250-258.

5. Kang C. D., Kang Y.-T., Hong H., 2002, Adhesion of ice slurry in a multi-component aqueous solution with stirring and cooling, Korean Journal of Air Conditioning and Refrigeration Engineering, Vol.14, No.12, pp. 1063-1070.