

정적 상태 수용액에서 가압이 과냉각 해소에 미치는 영향

김 병 선, 백 종 현*, 홍 희 기**, † 강 채 동***

전북대학교 대학원 기계공학과, *한국생산기술연구원 냉동공조연구팀,

경희대학교 기계산업시스템공학부, *전북대학교 공업기술연구센터

Effect of Pressurization on Dissolution of a Stationary Supercooled Aqueous Solution

Byungseon Kim, Jong-Hyun Peck*, Hiki Hong**, † Chaedong Kang***

ABSTRACT : Water or aqueous solution in a supercooled type ice storage system have a demerit that they go certainly through a supercooling state during cooling, though the system is emphasized with the simplicity and ecological stability. This increases the instability of the system because it may cause an ice blockage in pipe or cooling part. In order to control the supercooled state, a cooling experiment was performed with pressurization to an ethylene glycol(EG) 3 mass% solution in stationary state. Also the effect of the pressurization from 101 to 505 kPa to the dissolution of supercooled aqueous solution was observed with the dissolution time of the supercooled aqueous solution at a fixed cooling rate of brine. At results, the dissolution of supercooled point decreased as the pressure of the aqueous solution in the vessel increased. Moreover, the dissolution point increased as the heat flux for cooling increased.

Key words : Supercooled aqueous solution(과냉각 수용액), Pressurization(가압), Supercooling degree(과냉도), Cooling rate(냉각속도)

기 호 설 명

하첨자

F	: 빈도수 분포	bri	: 브라인
P	: 압력 [kPa]	dp	: 해소점
T	: 온도 [°C]	fp	: 동결점
ΔT	: 과냉도 ($T_{fp} - T_{dp}$)[K]	sol	: 수용액
U	: 냉각속도 [K/min]	vessel	: 냉각용기

1. 서 론

† Corresponding author

Tel.: +82-63-270-2318; fax: +82-63-270-2315

E-mail address : ckang@chonbuk.ac.kr

물을 축열매체로 사용하는 과냉각형(Supercooled type) 빙축열시스템은 기계적 구동부가 없는 간

단한 시스템 구성, 안전성, 높은 환경친화성, 고 제빙효율 및 아이스슬러리의 연속생성 등의 장점을 가지고 있다. 하지만 냉각과정에서 축열매체는 반드시 동결점 이하의 불안정한 과냉각 상태를 거치는 것이 근본적인 문제점으로 지적되고 있으며 과냉각 상태를 안정적으로 유지하는 것은 과냉각형 제빙방식에 있어 매우 중요한 요소이다.⁽¹⁾ 이러한 문제점을 해결하기 위하여 축열매체로서 물 대신 저농도 수용액을 사용하거나 연속 제빙과정에서 과냉각 해소를 억제하는 인자(첨가제의 종류와 농도, 계면 상태, 냉각면 형상, 냉각 속도, 유량 등등)^(2,3) 및 물의 동결특성에 대한 다각적인 연구가 이루어지고 있는 실정이다.^(4,5)

한편, 수분이 다량으로 함유된 식품이나 의약품의 보존을 위해 냉각공정이 필수적이다. 냉각 공정 가운데 물 또는 수용액의 동결점 이하로 제품을 냉각시켰을 때 제품에 함유된 수분의 동결은 제품의 품질 훼손 내지는 저하를 가져오게 되므로 가급적 수분의 동결을 억제시키는 주의를 기울일 필요가 있다.

가압이 과냉각 해소에 미치는 영향과 관련하여 기존연구는 거의 이루어지지 않은 실정이고 가압에 의한 동결점 저하현상과 밀접한 Clapeyron - Clausius 관계에 중점을 둔 연구로서 100 MPa

이상의 고압영역에서 물 또는 수용액 대한 동결 실험을 통해 가압이 물 또는 수용액의 제빙속도 및 과냉도 크기, 과냉각해소 특성에 관한 연구결과가 보고되어 있다.^(6,7)

그러나 초고압에 의한 거동을 실제 제빙시스템에 적용시키기란 적합하지 않으며, 따라서 본 연구팀은 1 MPa이하의 저가압 조건하에 놓인 유동 과냉각상태 하에서 가압과 냉각속도가 제빙에 미치는 영향을 살펴 본 것이다.⁽⁸⁾ 한편 순수(Pure Water)를 이용한 정적 상태에서의 과냉각 실험에 관한 연구에 의하면 물 내부의 공기가 과냉각 해소의 요인이 될 수 있음을 알 수 있다.⁽⁹⁾

본 연구에서는 선행연구에서 살펴본 유동상태와는 달리, 정지상태 하에서 가압조건을 달리하여 수용액을 과냉각시켰을 때 서로 다른 냉각속도 및 압력조건이 과냉각 수용액의 해소에 미치는 영향을 검토하고자 한다.

2. 실험 장치 및 방법

2.1 실험장치

Fig. 1은 본 연구에서 사용된 실험장치 및 계측장비를 나타낸 구성도이다. 실험장치는 냉각용

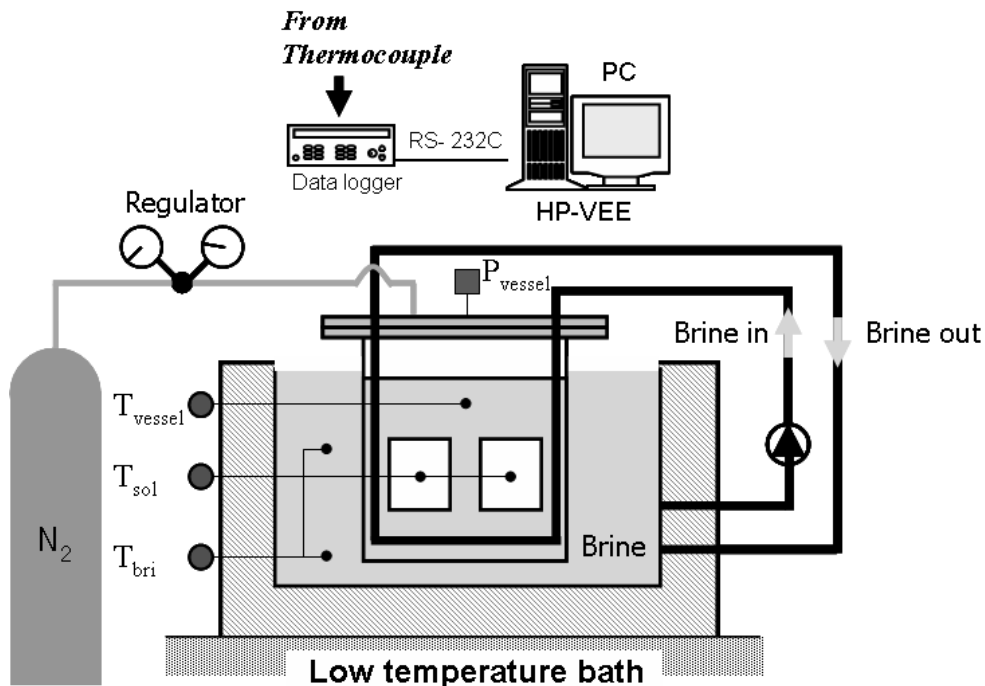


Fig. 1 Schematic of experimental apparatus

기와, 저온항온조, 고압 질소탱크 및 기타 계측장비로 구성된다.

냉각용기는 재질이 스테인레스 강으로서 250 mm × 300 mm × 5 mm ($\phi \times H \times t$)인 것을 사용하였으며 내부에는 냉각을 목적으로 하는 외경 10 mm, 두께 1 mm 규격의 동관 3 m가 용기 내부를 따라 설치되어 있다. 또한 내부에 수용액을 넣은 팩이 들어가 있고 브라인으로 채워진 상태이다. 실험에 사용된 수용액 팩은 레토르트 파우치 팩으로서 80 μ m 두께의 CPP (Casted Poly Propylene) Film과 16 μ m 두께의 PET (Polyester) Film이 접착된 형태이다. 크기는 70 × 100 (W×H)로서 내부에 15 ml 수용액을 주입하였고, 냉각용기 안에 지지대를 이용하여 총 4개를 설치하였다. 본 연구에서는 알콜계 브라인으로 사용되고 있는 에틸렌글리콜 (Ethylene glycol, 이하 EG)을 수돗물과 혼합하여 3 mass% 수용액을 만들어 냉각실험을 수행하였다. 또한 냉각에 사용되는 브라인은 -36 °C의 동결점을 갖는 EG농도 50 mass%인 것을 사용하였다. 브라인을 냉각시키기 위해 용량이 50 liter 인 저온항온조 (Range : -40 °C ~ 110 °C)를 사용하였다. 냉각용기는 고압 질소탱크를 이용하여 가압을 하였으며 질소 탱크에 부착된 압력조정기 (Regulator)를 이용하여 내부의 압력이 조건에 따라 일정한 압력(P_{vessel})으로 유지될 수 있도록 하였다.

장치의 각 부분의 온도를 측정하기 위하여 각 수용액 팩과 냉각용기 내부, 그리고 항온조 내부

Table 1 Experimental test condition

No.	U_{sol} (K/min)	P_{vessel} (kPa)
1	0.103 K/min	101
		202
		303
		404
		505
2	0.126 K/min	101
		202
		303
		404
		505
3	0.138 K/min	101
		202
		303
		404
		505
4	0.158 K/min	101
		202
		303
		404
		505

에 T-type의 열전대를 설치하였고, 수용액 팩은 외부 표면에 열전대를 부착한 후 브라인으로 부터의 열전달 영향을 억제시키며 수용액의 온도변화 측정을 위해 실리콘 실란트를 소량 도포처리하였다.

실험 중 냉각용기에 가해지는 압력을 관측하기 위하여 냉각용기 상부에 압력센서를 설치하였으며, 열전대를 통해 측정된 데이터는 데이터 로거 (Agilent 34970A)와 계측용 프로그램(HP-VEE)을 이용하여 2초 간격으로 PC에 저장하였다.

2.2 실험방법

실험에 사용된 EG 3 mass% 수용액의 동결점 (T_{fp})은 -1.1 °C이며 본 실험에서 측정된 값(-1.05 °C)과 5 % 오차범위 내에서 일치한다.

냉각용기는 항온조 내부에 설치되어 저온브라인에 의해 용기 측면부 및 하부를 냉각시키는 한편, 항온조의 저온브라인 일부를 냉각용기 내에 설치된 동관 코일로 순환시켜 냉각 및 주위로의 열손실을 억제하였다. 또한 냉각용기 상부는 스티로폼 단열재 ($t = 5$ mm)로 마감하였다. 이 때 냉각용기 내부는 각 조건에 따라 가압되어 일정한 압력을 유지하는 상태이다.

본 연구에서의 실험 조건을 Table 1에 나타내었다. 냉각이 지속되면서 자연해소가 되어 냉각용기 안의 수용액 팩 모두가 얼음으로 변하면 실험을 중지하였으며 각 압력조건별로 5회씩 반복적으로 실험을 실시하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1 실험결과

Fig. 2는 냉각곡선의 샘플로서 $U_{sol} = 0.158$ K/min, $P_{vessel} = 505$ kPa 조건에서 냉각용기 안의 수용액 팩의 온도변화를 나타내는 그래프이다. 냉각이 진행되면서 팩 내부의 과냉각 수용액이 해소되어 얼음으로 변하면 온도는 급속하게 상승한다. 해소 직전의 온도는 해소점(T_{dp})이며 수용액의 동결점(T_{fp})과의 차이 ΔT 를 과냉각도 (Supercooling degree)로 정의한다. 과냉각해소 이후 수용액 측정점이 동결점에 도달하기 이전에 브라인 냉각온도 및 수용액의 온도차로 인하여

아주 짧은 시간사이에 주위로 잠열량이 전달되는 까닭에 수용액 측정점은 동결점까지 도달하지 못한 것으로 판단된다.

Fig. 3은 냉각속도 0.103 K/min의 조건에서 각 압력별로 과냉도의 분포조건을 나타낸 그래프이다. 확률 F는 실험의 총 횟수에서 발생된 횟수의

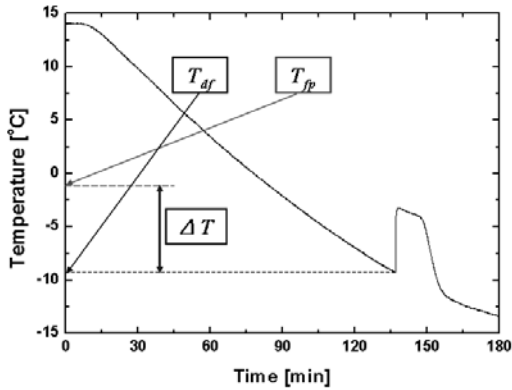


Fig. 2 Cooling and dissolution pattern of solution ($U_{sol} = 0.158$ K/min, $P_{vessel} = 505$ kPa)

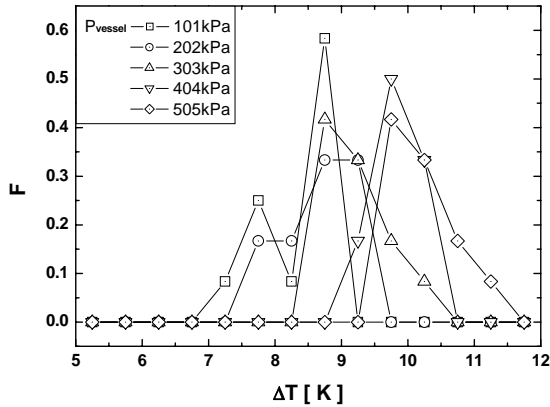


Fig. 3 Relation between frequency distribution and supercooling degree ($U_{sol} = 0.103$ K/min)

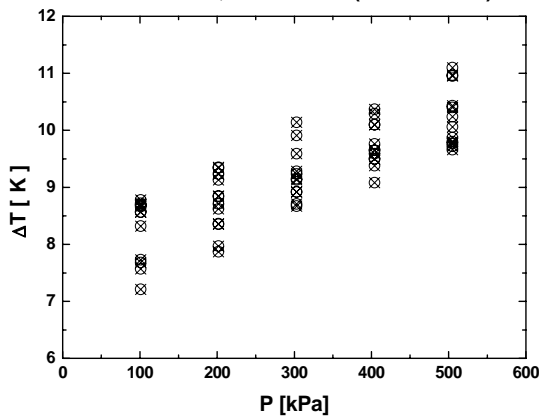


Fig. 4 Relation between pressure and supercooling degree ($U_{sol} = 0.103$ K/min)

비율로 정의된다. 과냉도는 5.0 K부터 12.0 K까지 0.5 K 구간간격으로 각 구간에서 발생된 횟수에 대한 비율로 표기하였다.

101 kPa의 가압조건에서는 과냉도 8.5~9.0 K 범위에서 약 60% 가까이 집중적으로 밀집되어 있으며 압력이 증가함에 따라 점차 과냉도가 증가하는 쪽으로 그래프가 이동하는 것을 관찰할 수 있다.

Fig. 4는 동일한 냉각속도 조건에서 압력과 과냉도의 경향을 나타낸 그래프이다. 압력이 증가할수록 해소온도가 낮아져 과냉도가 전체적으로 증가하는 경향이 뚜렷하게 보이며 압력별 과냉도의 범위는 2 K 이내의 분포를 보였다.

Fig. 5는 냉각속도 0.126 K/min의 조건으로 실험한 결과를 나타낸다. 압력 101 kPa, 과냉도 7.5~8.0 K 범위에서 가장 높은 값인 58%정도를 기록하였고, 압력이 증가할수록 과냉도가 증가하는 쪽으로 분포가 이동하는 경향이 나타났다.

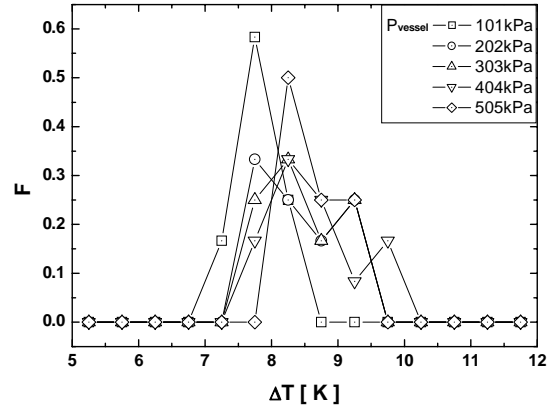


Fig. 5 Relation between frequency distribution and supercooling degree ($U_{sol} = 0.126$ K/min)

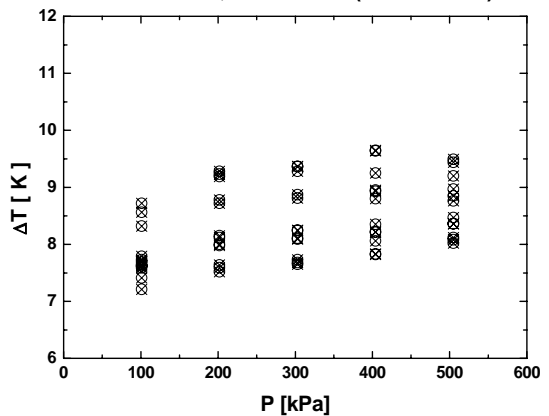


Fig. 6 Relation between pressure and supercooling degree ($U_{sol} = 0.126$ K/min)

Fig. 6은 동일한 냉각속도 조건에서 압력과 과냉도의 경향을 나타낸 그래프로서 0.103 K/min의 경우만큼은 아니지만 압력에 따른 과냉도 증가의 경향을 보여주고 있으며 과냉도의 범위는 역시 약 2 K 이내에서 모두 분포하고 있다.

Fig. 7과 8은 냉각속도 0.138 K/min의 조건에서 실험결과를 나타내며 각각 압력별에 따른 과냉도 분포와 경향을 나타낸 그래프이다. 압력이 증가할수록 과냉도가 증가하는 경향을 확인할 수 있다. 이전의 낮은 냉각속도(0.103 K/min, 0.126 K/min) 만큼 뚜렷한 경향을 보이진 않으며 압력이 증가할수록 과냉도의 분포 범위 또한 늘어나는 경향을 보였다.(1 K~2.5 K)

Fig. 9와 10은 냉각속도 0.158 K/min의 경우 실험결과를 나타내며 전체적으로 과냉도가 7.0~8.0 K 범위에서 약 90%에 가까운 분포를 보이며 수용액에 가해지는 압력이 증가하더라도 과냉도가 증가하는 경향은 미비하게 보였다. 과냉도의 분

포는 전체적으로 1 K 이내에서 완만한 분포를 보였다.

3.2 고찰

실험의 결과들을 종합하여 볼 때 전체적으로 냉각용기 내부에 가해지는 압력이 증가할수록 해소온도가 낮아 과냉도가 증가하는 경향을 보인다.

Fig. 11은 냉각속도에 따른 각 압력별 과냉도를 나타낸 그래프이다. 그래프에서 볼 수 있듯이 냉각속도가 빠른 경우보다는 느린 경우에서 가압의 영향이 훨씬 두드러지게 나타남을 알 수 있다. 이는 냉각이 진행될수록 수용액의 공기에 대한 포화용해도가 감소하기 때문에 수용액 내부의 공기가 기포상태로 분리되는 특성이 작용한 것으로, 미세한 기포는 과냉각의 해소원인이 될 수 있다.⁽⁹⁾ 그러므로, 압력의 증가와 함께 냉각속도

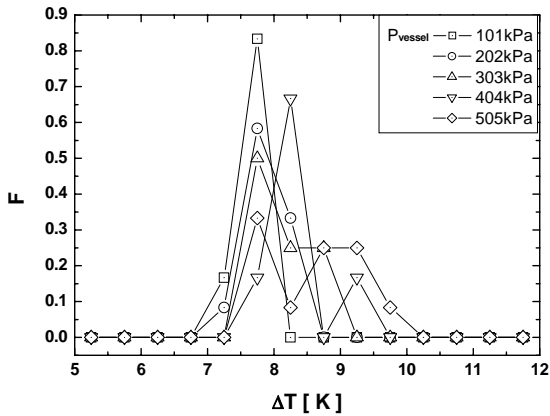


Fig. 7 Relation between frequency distribution and supercooling degree ($U_{sol} = 0.138$ K/min)

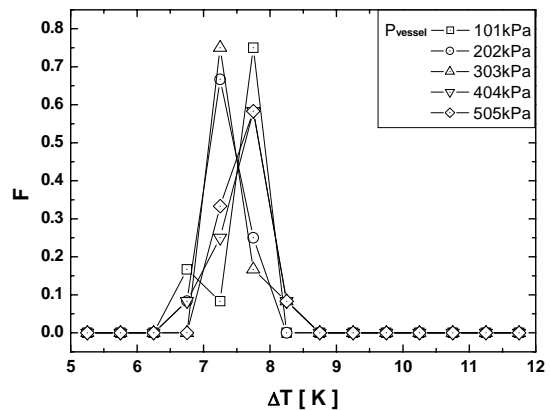


Fig. 9 Relation between frequency distribution and supercooling degree ($U_{sol} = 0.158$ K/min)

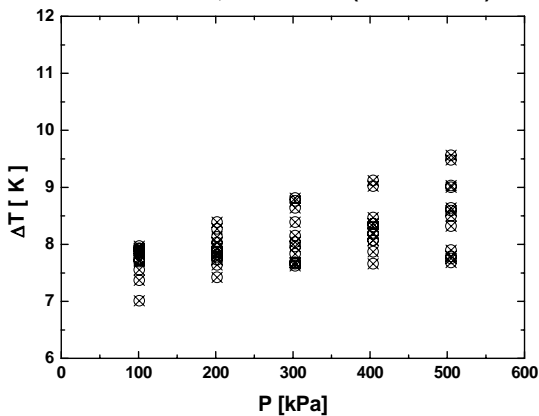


Fig. 8 Relation between pressure and supercooling degree ($U_{sol} = 0.138$ K/min)

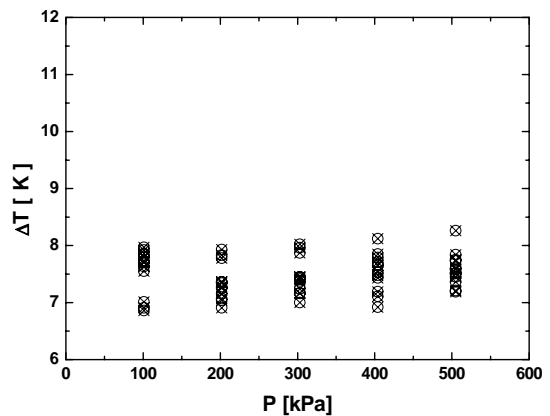


Fig. 10 Relation between pressure and supercooling degree ($U_{sol} = 0.158$ K/min)

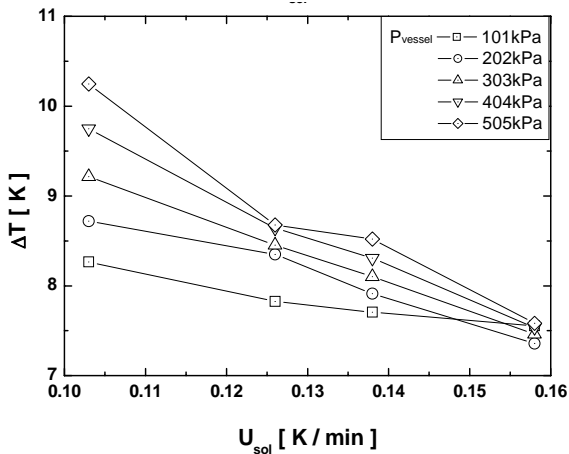


Fig. 11 Relation between cooling rate and supercooling degree

를 느리게 하는 것이 기포의 발생빈도와 발생속도를 더디게 하여 과냉각해소를 억제하는 것으로 추정된다.

4. 결론

본 연구에서 EG 3 mass% 수용액을 냉각조건 (0.103, 0.126, 0.138, 0.158 K/min)으로 압력조건을 101 ~ 505 kPa까지 단계적으로 변화시키며 실험을 실시하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

- (1) 주어진 냉각조건, 가압조건 범위 내에서 냉각용기에 가해지는 압력이 증가할수록 과냉도가 크게 나타났다.
- (2) 상대적으로 냉각속도가 빠른 경우에 해소온도가 높게 나타나며 냉각속도가 느릴 경우 해소온도가 낮게 나타난다.
- (3) 냉각속도가 낮은 경우가 더욱더 압력의 영향을 많이 받은 것으로 나타났다.

후 기

본 논문은 2004년 정부(교육인적자원부)의 재원으로 한국학술진흥재단의 지원을 받아 수행된 연구임.(KRF-2004-041-D00112)

참고문헌

1. Y. Kozawa, N. Aizawa, M. Tanino, 2005, Study on ice storing characteristics in

dynamic-type ice storage system by using supercooled water. International Journal of Refrigeration Vol. 28, pp. 73-82

2. H. Seung, H. Hong, C. Kang, 2004, Continuous ice slurry formation using by a plate heat exchanger, Proceeding of the SAREK 2004 Winter Annual Conference, pp. 33-38.
3. K. Baek., H. Hong, C. Kang, 2005, Effect on operating conditions for cooling to continuous ice formation in double spiral type heat exchanger(Effect on aqueous solution and cooling temperature). Proceeding of the SAREK 2005 Summer Annual Conference, pp. 309-314.
4. Y. Park, J. Ryu, 1999, Freezing characteristics of still water under a subcooling condition, The Journal of Energy Engineering, Vol. 8, No. 4, pp. 576-582.
5. M. Chu, J. Yoon, J. Kim, Y. Kamata, T. Kato, 1997, Analysis of cooling phenomenon of water with the supercooled, The Magazine of KSME, Vol. 21, No. 7, pp. 862-872.
6. D. Chevalier, A. Le Bail, M. Ghoul, 2000, Freezing and ice crystals formed in a cylindrical food model: part II. Comparison between freezing at atmospheric pressure and pressure-shift freezing, Journal of Food Engineering Vol. 46, No. 4, pp. 287-293.
7. L. Otero, P. Sanz, 2006, High pressure shift freezing : Main factors implied in the phase transition time, Journal of Food Engineering, Vol. 72, No. 4, pp. 354-363.
8. D. Lee, B. Kim, J. Peck, H. Hong, C. Kang, 2006, Ice Slurry Formation of a Solution in a Pressurized Plate Heat Exchanger, The Magazine of SAREK, Vol. 18, No. 7, pp. 596-602.
9. T. Hozumi, A. Saito, S. Okawa, T. Matsumura , 2002, Effect of bubble nuclei in freezing of supercooled water, International Journal of Refrigeration Vol. 25, pp. 243-249.