

## 凍結濃縮의 改善을 위한 基礎的研究 II. 氷結晶의 成長速度와 粒徑分布

孔 在 烈  
釜山水産大學 冷凍工學科  
(1985년 8월 8일접수)

### Basic Studies in Improvement of Freeze Concentration (II) The Growth Rate and the Variety in Diameters of Ice Crystals

Jai-Yul Kong

Department of Refrigeration Engineering, National Fisheries University of Pusan  
(Received August 8, 1985)

#### Abstract

Being used the three kinds of aqueous solution of tobacco extracts as a new experimental material, experiment and theoretical analysis are performed. Measurements are made with a apparatus designed and constructed by the author.

The average diameter of the ice crystals is 0.04—0.1cm between 0.2 and 0.6°C of the subcooling temperature of the solution.

The growth rate of ice crystals in direction of axes A,  $V_a$  is in proportion to the subcooling temperature, viz;

$$v_a = 0.058 \Delta t_b, \text{ where } \Delta t_b < 0.1^\circ\text{C}$$

The growth rate of ice crystal have to be considered not only the mass diffusion and the heat transfer of rate controlling but also the process in ice crystallization.

The growth rate of ice crystal is found to be independent on the concentration of the solution and a diameter of ice crystal.

#### 序 論

凍結濃縮操作에 있어서는 報文 I에서 叙述한 바와 같이 粒徑은 어느 정도 큰 氷結晶이 되도록 할 필요가 있고, 形狀은 球에 가까울수록 바람직하다. 生成되는 氷結晶의 粒徑의 크기와 形狀은 核發生速度, 氷結晶成長速度, 氷結晶의 開裂 凝集速度 등에 의해 결정되어 진다.<sup>2,3)</sup> 氷結晶을 포함한 溶液中에 있어서의 核發生은 氷結晶 또는 溶質이 核의 發生을 誘起하는 2次인 것으로 많은 不確定因子가 관여하는 복잡한 현상이다. 또한 氷結晶의 成長速度를 氷結晶의 開裂·凝集을 고려하여 해석하는 방법은 아직 실

용적 단계에 있지 않다.<sup>6)</sup>

따라서 本 研究에 있어서도 氷結晶의 開裂·凝集 현상을 고려하지 않고 氷結晶徑의 측정결과에서 成長速度를 구하고 이에따른 理論解에 대한 檢討를 行함을 研究의 目的으로 한다.

#### 理論解의 檢討

##### 1. 氷結晶의 成長速度

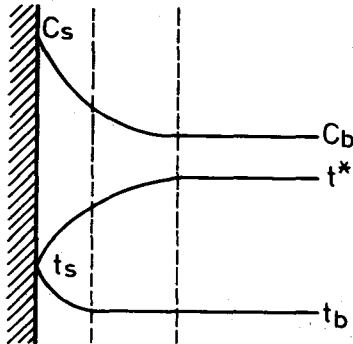
凍結濃縮에 있어서 氷結晶 生成過程은 일반적인 晶析操作과 유사하지만, 후자는 溶液中の 溶質의 結

晶화를 얻는데 대하여, 전자는 不純物을 포함한 融液의 凝固過程으로 생각해야만 한다. 이와 같은 融液으로부터의 結晶成長은 3개의 速度過程 즉,

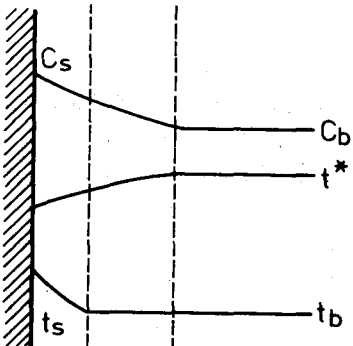
1) 固-液界面에 있어서의 融液의 結晶化

2) 固-液界面으로부터의 溶解溶質의 배제

3) 潛熱移動의 影響으로 나눌수 있다. 溶液中の 水結晶 成長速度에 대하여 傳熱速度 및 物質移動速度가 어느정도의 影響을 미치는지에 대해 검토 하기로 한다. Fig.1은 水結晶 부근에 있어서 溶質의 濃度分布와 溫度分布를 模式的으로 표시한 것이다. 水結晶의 成長速度가 시간이 경과함에 따라 變化하는 경우는 濃度 및 溫度의 形狀도 時間的으로 變化하지만, 여기서는 成長速度가 일정하고 擬定常狀態(Quasi steady state)로 水結晶의 生成이 進行하는 것으로 가정한다. 水結晶面에 接한 물은 結晶化 함에 따라 界面 부근의 溶質의 濃度は 增加하지만 溶質의 濃度分布에 따라 외부로 擴散되기 때문에 일정한 濃度分布를 유지하게 된다. 水結晶面의 成長에 따라 외부로 향하여 이동하고 溶質의 濃度分布와 補



A model for diffusion of rate-controlling.



A model for ice crystallization of rate-controlling. Fig. 1. Schematic models of heat and mass transfer at boundary area.

相的인 關係에 있는 물의 擴散移動과 균형을 이루어 어떤 界面을 통하는 水分子의 流速은 0이 된다. 즉, Fig.1의 水結晶 成長過程에 있어서는 溶質만이 擴散하는 일방확산의 상태에 있다. Fig.1과 같은 모델에서 結晶化速度가 빠른 경우에는 이하의 假定下에서 成長速度를 解析하기로 한다.

1) 얼음-溶液界面에는 평행이 성립하고 界面溫度  $t_s$ 는 界面濃度  $C_s$ 와 같은 濃度の 溶液의 氷點이다.

2) 溶質은 境膜中の 확산에 의해 이동한다.

3) 熱은 境膜中の 傳導에 의해 移動한다.

4) 水結晶은 球로 假定하고 水結晶 표면의 어디서든지 成長速度는 같다.

5) 溶液의 氷點과 濃度와의 關係는 線形關係로 취급한다

$$\frac{C_s}{\rho - C_s} \rho_i A_i \frac{dr}{d\theta} = A_i k (C_s - C_b) \tag{1}$$

$$A_i \rho_i \frac{dr}{d\theta} = A_i h (t_s - t_b) \tag{2}$$

$$t_s = a C_s \tag{3}$$

水結晶 成長速度  $\frac{dr}{d\theta}$ 에 대하여 정리하면 式(1)과 (2)는

$$\frac{dr}{d\theta} = \frac{k}{C_s \cdot \rho_i} (C_s - C_b) \cdot (\rho - C_s) \tag{4}$$

$$\frac{dr}{d\theta} = \frac{h}{\rho_i \cdot \lambda} (t_s - t_b) \tag{5}$$

$$t_s = a C_s \tag{6}$$

여기서  $\rho \approx \rho - \rho_s$ ,  $C_s \approx C_b$ 로 가정하여 방정식을 푼다. 式(4)로부터

$$C_s = \frac{C_b \cdot \rho_i \cdot \dot{r} + k \cdot C_b}{k} \tag{7}$$

(단,  $\frac{dr}{d\theta} = \dot{r}$ 로 표시)

式(5)(6)(7)에

$$\begin{aligned} \dot{r} &= \frac{h}{\lambda \cdot \rho_i} \frac{a C_b \cdot \rho_i \cdot \dot{r} + a k \cdot C_b - k \cdot t_b}{k} \\ &= \frac{h}{\lambda \cdot \rho_i} (a C_b \cdot \rho_i \cdot \dot{r} + k \cdot \Delta t_b) \\ \dot{r} &= \frac{h \cdot k \cdot \Delta t_b}{\rho_i (\lambda \cdot k - a h \cdot C_b)} \end{aligned} \tag{8}$$

$N_{sh} = \frac{2k \cdot r}{D}$ ,  $N_{NU} = \frac{2h \cdot r}{\beta}$ 를 대입하면

$$\frac{dr}{d\theta} = \frac{1}{2r \cdot \rho_i} \frac{\alpha \cdot D \cdot N_{sh} \cdot N_{NU} \cdot \Delta t_b}{(\lambda \cdot D \cdot N_{sh} - \alpha \cdot N_{NU} \cdot a^{(b)})} \tag{9}$$

로 된다.

式(9)의 타당성 여부를 검토하기 위하여 Huig et al<sup>9)</sup> (1973)이 10~20 wt%의 포도당溶液中の 水結晶의 成長速度 測定結果와 비교하기로 한다.

Huige et al<sup>9)</sup>의 장치 용량으로부터 流體 1g 당의 攪拌所要動力 120~2,000(erg/g·s)로 추산하고 Harriott<sup>11)</sup>(1967)의 연구로부터  $N_{sh} \approx 10$ ,  $N_{NU} \approx 3$ 로 했다

$\lambda \cdot D \cdot N_{sh} (\alpha \cdot N_{NU} \cdot a C_b)$  이므로 式(9)로 부터

$$\frac{dr}{d\theta} = \frac{1}{2r \cdot \rho_i} \left( \frac{D \cdot N_{sh}}{-a C_b} \right) \cdot \Delta t_b$$

$$\approx \frac{1}{r} (3 \times 10^{-5}) \Delta t_b \quad (9')$$

$$\int_0^r r dr = \int_0^\theta 3 \times 10^{-5} \cdot \Delta t_b \cdot d\theta$$

$$r = 7.7 \times 10^{-3} \sqrt{\alpha t_b \cdot \tau} \quad (\theta \approx \tau) \quad (10)$$

여기서  $\tau$ 는 Huige et al<sup>9)</sup>의 實驗裝置에 있어서 平均 滯留時間이다. 式(10)의 計算値와 Huige et al<sup>9)</sup>의 實驗値를 비교한 결과 計算値는 實驗値보다 2~3배 가량 크게 나타났다. 이는 式(9)에서는 成長速度가 氷 結晶徑에 반비례함을 나타내고 있지만, 結晶化 速度가 가정 했던 것보다 빠르지 않다는 것과 氷 結晶徑의 의존성은 실제식 (9)에 나타나고 있는 것보다 그렇게 크지 않은 것으로 추측된다.

2. 成長速度와 粒徑分布

완전 混合槽型 晶析裝置를 이용하여 진술한 바와 같이 結晶의 開裂·凝集이 일어나지 않는다고 가정 하면 結晶成長速度 및 核發生速度는 粒徑分布로부터 얻을 수 있다. 槽內 體積을  $V$ , 供給液量을  $F$ , 槽內에 일정시간 체류한 單位體積當 結晶數  $n$  이라고 그 감소수를 구하면

$$-V \frac{dn}{d\theta} = F \cdot n \quad (11)$$

$$\frac{dn}{d\theta} = -\frac{n}{\tau} \quad (12)$$

따라서 結晶의 滯留時間分布는 產(12)를 적분하면

$$n = n_0 \exp\left(-\frac{\theta}{\tau}\right) \quad (13)$$

式(13)중의  $n_0$ 는 結晶核의 個數이다.

結晶의 粒徑을  $l$ , 結晶의 線成長速度를  $v$ 라 하면

$$\frac{dn}{d\theta} = \frac{dl}{d\theta} \cdot \frac{dn}{dl} = v \frac{dn}{dl} \quad (14)$$

$$\frac{dn}{dl} = -\frac{n}{v \cdot \tau} \quad (15)$$

$$n = n_0 \exp\left(-\frac{l}{v \cdot \tau}\right) \quad (15)$$

$v$ 가  $l$ 에 의존하지 않는 “Macabe의  $\Delta L$  法則”이 성립하면,

$$n(l) = n_0 \exp(-l/\tau \cdot v) \quad (17)$$

對數를 취하면,

$$n(l) = l_n n_0 - \frac{l}{\tau \cdot v} \quad (18)$$

즉, 粒徑의 各급 度數의 對數와 粒徑을 잘못하여 얻은 직선의 기울기가  $-\frac{l}{\tau \cdot v}$  이 되므로 이 기울기로부터 成長速度를 알 수 있다. 또한 核發生速度는 다음 식에 의하여 구할 수 있다.

$$\frac{dn}{d\theta} \Big|_{l=0} = \left[ \frac{dn}{dl} \Big|_{l=0} \right] \cdot \frac{dl}{d\theta} = n_0 \cdot v \quad (19)$$

材料 및 方法

1. 試料溶液의 調整

韓國人蔘煙草研究所에서 購入한 3種의 잎담배를 5倍 重量의 70°C 물이든 비이커에 넣어 70°C의 恒溫槽에 30分間 放置後, 濾過하여 抽出液과 잔사를 분리하고 미세한 잔사를 분리하기 위해 3,000 rpm으로 20分間 遠心分離하여 澄清액을 抽出原液으로 하여 試料液으로 調製使用하였다.

자세한 것은 報文 I에 실었다.

2. 實驗方法

2-1. 溫度의 測定

供給液의 溫度와 攪拌槽內 懸濁液의 溫度는 熱電對와 mV計로 測定했다. 또한 槽內 懸濁液의 微小 過冷度를 보다 精確하게 測定하기 위하여 實驗後 過冷度液의 供給을 정지시킨 다음, 槽內溫度上昇을 PR 熱電對와 mV計 (Yokogawa, Model 419A)를 써서 1/100°C의 정도로 測定했다. 過冷度 測定의 한례

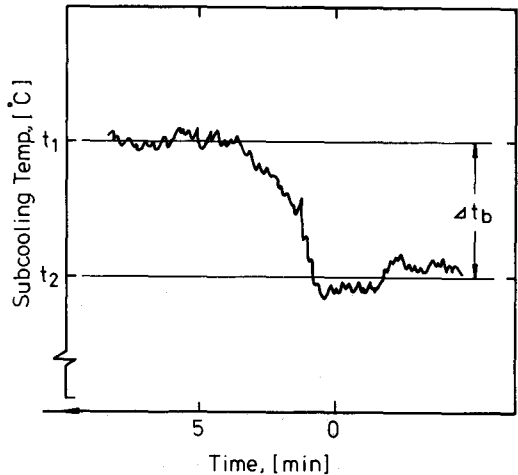


Fig. 2. A distribution of subcooling temperature in the crystallizer.

를 Fig. 2에 나타냈다.

2-2. 氷結晶의 粒徑測定

정상상태에 도달한 攪拌槽로부터 懸濁液을 소량 채취하여 현미경으로 사진 撮影했다. 양화지상의 氷結晶粒徑을 size analyzer로 測定했다. 前述한 式(18)을 이용하여 粒徑分布를 半對數用紙에 플롯하여 그 기울기로부터 氷結晶의 成長速度를 구했다.

3. 實驗裝置

自作한 連續攪拌 晶析裝置 模式圖는 Fig. 3에 나타냈다. 試料溶液을 流量可變整流펌프로 豫冷器를 거쳐 冷却槽에 보내 過冷却狀態로 된 過冷却液을 斷熱된 攪拌 晶析槽에 보내 氷結晶을 生成 시켰다. 氷結晶 懸濁液은 過冷却液 供給量과 같은 量을 連續의 으로 採取하여 融解槽에서 氷結晶을 融解시켜 다시 豫冷器에 순환시킨다. 豫冷器는 內徑 1 cm, 外徑 1.25 cm, 길이 5.5 cm의 스텐레스 螺旋形管으로 冷水中에 浸漬시켜 일정한 溫度를 유지시킨다. 冷却槽는 容量 500ml의 밀폐용기로 過冷却狀態를 장시간 지속시키기 위해 아크릴제로 했으며 冷却面으로부터 얼음의 析出을 막기 위해 아크릴제 임펠라가 붙은 攪拌器로 冷却面을 回轉·攪拌시켰다. 晶析槽는 斷熱을 目的으로 약 2cm의 발포스티로폼과 플라스틱으로 二重斷熱했다. 또한 비이커의 벽중양부는 半徑 1.4 cm의 구멍을 뚫어 結晶懸濁液을 採取하도록 되어있다. 교환ポン, 교환임펠라 모두 스텐레스제로, 임

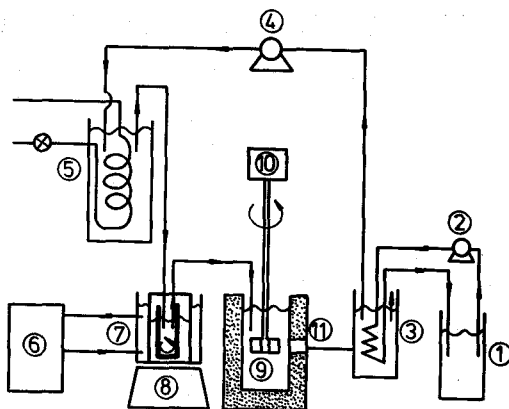


Fig. 3. Schematic diagram of apparatus.

- ① Const. temp. bath    ⑦ Cooling bath
- ② Feed pump            ⑧ Magnetic stirrer
- ③ Melting bath        ⑨ Crystallizer
- ④ Recycle pump        ⑩ Motor
- ⑤ Precooler            ⑪ Filter
- ⑥ Circulator

펠라의 길이 5cm, 攪拌速度는 350 rpm으로 했다. 融解槽의 容量은 200ml 亞佛비닐제이며 溫度는 3~6°C로 유지 했으며 融解槽안에는 길이 70 cm, 外徑 0.6 cm의 동계 나선관이 들어있어 이 관을 통해 5~30°C의 물을 순환시켜 熱交換을 했다. 晶析槽는 氷結晶이 生成하기 시작한 후 평균 체류시간의 4~5배 시간정도 후에 정상상태에 도달한 것으로 간주했다

結果 및 考察

Fig. 4는 粒徑分布에 대한 相對頻度를 나타낸 것이 다. 이 직선의 기울기로부터 구한 成長速度 및 懸濁液中的 過冷却度를 플롯한 Fig. 5에서 보는 바와같이 成長速度는 過冷却度에 비례함을 보여

$$v = k \cdot \Delta t_b \tag{20}$$

로 나타낼 수 있다. 式(20)중의  $v$ (cm/min)는 成長速度,  $k$ 는 비례상수로 0.058이 었다. 本 實驗에서 成長速度는 濃度依存性을 나타내지 않은것 같다. 體積形狀係數  $k_v$ 는 氷結晶을 圓판으로 간주하여  $a$ 軸方向徑을 圓판의 直徑( $l$ )으로 하고, 두께와 직경의 비를  $s$ 로 할때

$$k_v \cdot l^3 = \frac{\pi}{4} l^3 \cdot s \tag{21}$$

式(21)과 같이 정해진다. 體積形狀係數에 直徑의 3승을 곱하면 圓판의 체적이 얻어진다. 그리고 體積形狀係數와 過冷却度와의 關係를 Fig. 6에 나타내었다. 本 實驗裝置의 晶析槽中에서 單位時間當 生成된

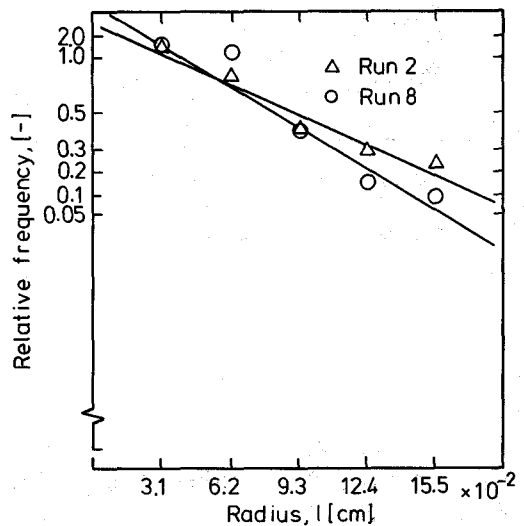


Fig. 4. Distribution of particle size of ice crystals.

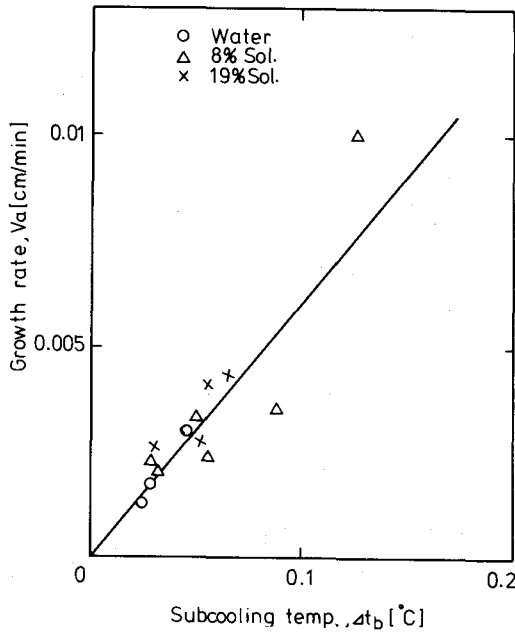


Fig. 5. Effect of subcooling temperature on the rate of ice crystal growth in direction of axis A.

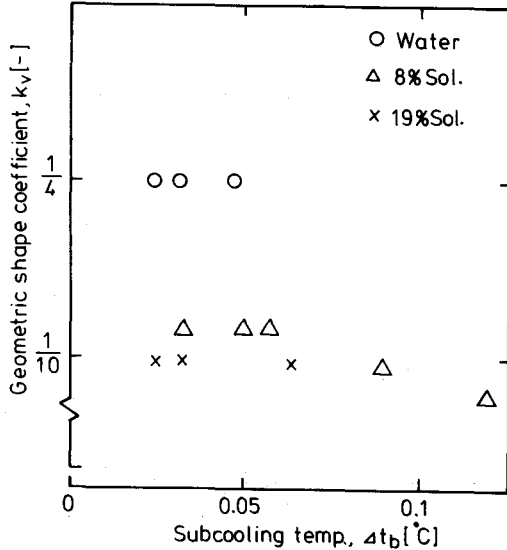


Fig. 6. Effect of subcooling temperature on the geometric shape coefficient of ice crystal.

얼음의 量  $X(g/l \cdot min)$ 는

$$\frac{F \cdot \rho \cdot (\Delta t_f - \Delta t_b)}{\lambda} = X \quad (22)$$

로 나타낸다. 또한 晶析槽中에 直徑  $l$ 의 氷結晶이

( $l$ )개 있다면 槽中에 存在하는 얼음의 全重量  $I$ 는

$$I = \rho_i \cdot k_v \int_0^{\infty} l^3 f(l) dl \quad (23)$$

여기서  $f(l)$ 은 指數分布函數로

$$f(l) = f(0) \cdot \exp\left(-\frac{l}{\tau v}\right) \quad (24)$$

이므로 式(23)은

$$I = 6\rho_i \cdot k_v \cdot (\tau \cdot v)^4 \cdot f(0) \quad (25)$$

한편 出口에서 晶析槽 밖으로 나오는 얼음의 量과 晶析槽에서의 生成量은 정상상태에서는 균형을 이루고 있으므로

$$-\frac{I}{\tau} + X = 0 \quad (26)$$

式(25)(26)에서

$$X = 6\rho_i \cdot k_v \cdot (\tau \cdot v)^3 f(0) \cdot v \quad (27)$$

여기서  $f(0) \cdot v$ 는 核發生速度이고,  $6k_v(\tau \cdot v)^3$ 은 다음 값과 같은 氷結晶의 平均體積이다.

$$6k_v(\tau \cdot v)^3 = \frac{k_v \cdot \int_0^{\infty} f(l) \cdot l^3 \cdot dl}{\int_0^{\infty} f(l) \cdot dl} \quad (28)$$

따라서 核發生速度는 쉽게 계산할 수 있다.

本 研究에 있어서, 生成된 氷結晶의 粒徑分布函數는 對數 플롯하면 直線으로 나타나는데, 이는 氷結晶의 成長速度가 氷結晶徑에 依存하지 않음을 의미한다.

물분자의 結晶化 速度가 매우 빠르고 結晶成長이 熱移動 또는 物質移動에 律速된다는 가정에 입각하여 얼은 식은 成長速度가 粒徑에 반비례 하는 사실을 나타내어 實驗結果와 모순되므로 結晶化 過程이 고려되어야 한다.

綜合적으로 氷結晶 生成過程을 생각하면  $a$ 軸方向의 成長에 관해서는 熱移動速度가 제일빠르고, 다음에 物質移動速度이며, 物質移動과 結晶化速度에 그렇게 큰 차이가 없는 것으로 생각되어 진다. 氷結晶의 成長速度에 관해서는 本 實驗의 結果와 Huige et al 實驗値는 거의 같은 값을 나타내었다.

要 約

本 研究에서는 3種의 鹽擔배 抽出液을 試料로 하여 凍結濃縮에 關한 基礎的 實驗과 檢討를 行했으며 自作한 過冷却液 供給形 連續 攪拌槽을 써서 氷結晶 成長速度와 過冷却度 및 氷結晶의 粒徑分布를 測定한 結果 다음과 같은 結論을 얻었다.

1. 供給 過冷却液의 過冷却度  $0.2 \sim 0.6^\circ C$ 에서 氷

結晶의 平均粒徑은 0.04~0.1cm 였다.

2. 純水 및 試料溶液에서 生成된 氷結晶의  $a$  軸方向 成長速度  $v$  는 過冷度가 0.1°C 이하에서 過冷度에 비례했다. 즉,  $v=0.058 \Delta t_b$  였다. 또한 濃度 20%까지의 비례상수는 濃도에 依存하지 않았다.

3. 氷結晶 成長速度는 粒徑에 依存하지 않았다.

4. 氷結晶의 成長速度는 擴散과 傳熱의 律速過程 뿐만 아니라 結晶化 過程도 고려하지 않으면 안된다.

5. 核發生速度는 Huige et al의 結果에 비해 현저하게 작았다. 그 원인은 槽內의 氷結晶濃도와 攪拌速度가 Huige et al의 實驗에 비해 매우 작았기 때문이다.

### 謝 辭

本 研究는 1982.9~1983.10 (1年) 期間의 韓國科學財團의 一般研究支援資金에 의해 이루어진 것이다. 紙面을 빌어 謝意를 표하는 바입니다.

### Nomenclature

- $A_i$  : surface area of ice crystal ( $cm^2$ )  
 $C_b$  : concentration of solution at boundary area (—)  
 $C_s$  : concentration of solution at surface of ice crystal (—)  
 $D$  : mass diffusivity of solute ( $cm^2/s$ )  
 $F$  : feed volume of sub-cooled solution ( $cm^3/s$ )  
 $h$  : film heat transfer coefficient ( $cal/cm^2 \cdot s \cdot ^\circ C$ )  
 $k$  : film mass transfer coefficient ( $cm^2/s$ )  
 $l$  : diameter of ice crystal ( $cm$ )  
 $N_{Nu}$  : Nusselt number (—)  
 $N_{Sh}$  : Sherwood number (—)  
 $n$  : number of ice crystal (—)  
 $n_o$  : number of nuclei of ice crystal (—)  
 $r$  : radius of ice crystal ( $cm$ )  
 $t$  : temperature ( $^\circ C$ )  
 $t_b$  : temperature of sub-cooling ( $^\circ C$ )

- $V$  : volume of bath ( $cm^3$ )  
 $v$  : linear velocity of crystallization of water ( $cm/min, cm/s$ )  
 $\alpha$  : thermal conductivity of solution ( $cal/cm \cdot s \cdot ^\circ C$ )  
 $\theta$  : time (s)  
 $\lambda$  : latent heat of fusion of ice ( $cal/g$ )  
 $\rho$  : density of solution ( $g/cm^3$ )  
 $\rho_i$  : density of ice crystal ( $g/cm^3$ )  
 $\tau$  : time (s)

### 文 獻

1. 加藤舜郎 : 食品冷凍の理論と應用, 珉林堂, 東京 940 (1976)
2. Thijssen, H.A. C. : In "Advanced in Preconcentration and Dehydration of Foods", Academic press, London, 150 (1974)
3. Muller J.G. : *Food Tech.*, **21**, 49 (1967)
4. Young F.E., Jones F.T. : *J. Phys. & Coll., Chem.* **53**, 1344 (1949)
5. Young F.E. : *J. Phys. Chem.*, **61**, 616 (1957)
6. Chandrasekaran S.K., King C.J. : *J. Food Sci.* **36**, 699 (1971)
7. Omarn A.M. King C.J. : *AIChE J.*, **20**, 795 (1974)
8. Stocking J.H., King C.J. : *AIChE J.*, **22**, 131 (1976)
9. Huige N.T.T., Senden M.M.G., Thijssen H. A. D. : *Kristall und Technik*, **8**, 785 (1973)
10. Kane S.G., Evans T.W., Brian P.L.T., Sarofim A.F. : *AIChE J.*, **20**, 855 (1974)
11. Harriott P. : *AIChE J.*, **13**, 755 (1967)
12. Margolis G., Sherwood T.K., Brian P.L.T., Sarofim A.F. : *I&EC. Fundam.*, **10**, 439 (1971)
13. Sherwood T.K., Pigford R.L., Wilke C.R. : In "Mass Transfer", McGraw-Hill, N.Y., 223 (1975)