

굴절률을 이용한 수용액의 빙충전율 측정

백 종 현, 정 동 열, 강 채 동*, 홍 희 기**†

한국생산기술연구원, *전북대학교 기계항공시스템공학부, **경희대학교 기계산업시스템공학부

Measurement of the Ice Packing Factor of an Aqueous Solution Using the Index of Refraction

Jong-Hyeon Peck, Dong-Yeol Chung, Chaedong Kang*, Hiki Hong**†

Korea Institute of Industrial Technology, Chonan 330-825, Korea

*Department of Mechanical Engineering, Chonbuk University, Jeonju 561-756, Korea

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

(Received August 16, 2005; revision received October 12, 2005)

ABSTRACT: In the present paper, a new method is proposed for the measurement of the ice packing factor (IPF) of an ice slurry using the index of refraction. The purpose of the new method is to improve the resolution of the measurement and to increase its resistance to electric noise as compared to the standard IPF measurement technique that relies on measurement of the freezing temperature. These two methods are similar in that they both obtain a concentration of aqueous solution from measured physical quantities and calculate the IPF using a relation between concentration and IPF. We experimented and compared the two methods, whose results were also compared with results from the calorimeter method obtaining the IPF directly. They are in good agreement (within 5%), which demonstrates the validity of the newly proposed method.

Key words: Index of refraction(굴절률), Ice slurry(아이스슬러리), Freezing point(동결점), Concentration(농도), Calorimeter method(열량계법), IPF(빙충전율)

기 호 설 명

C_p : 비열(specific heat) [kJ/kg·°C]
 H : 엔탈피 [kJ]
 i : 빙충전율(ice packing factor) [%, -]
 L : 잠열량 [kJ/kg]
 m : 질량 [kg]
 n : 굴절률(index of refraction)
 T : 온도(temperature) [°C]

x : 농도(concentration) [mass%, -]

하첨자

add : 첨가제(additive)
f : 최종상태
fp : 동결점(freezing temperature)
i : 초기상태
ice : 얼음
mix : 수용액과 아이스슬러리의 혼합물
s : 아이스슬러리(ice slurry)
sol : 수용액
w : 물

† Corresponding author

Tel.: +82-31-201-2925; fax: +82-31-202-2625

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

1. 서 론

빙축열시스템 중 아이스슬러리를 연속적으로 제빙하는 동적형 빙축열방식은 정적형에 비해 제빙효율이 높고, 부하추종능력이 우수하다는 장점과 더불어 아이스슬러리를 배관으로 직접 수송시 고밀도의 냉열원을 공급할 수 있어 지역냉방과 같은 대규모 시스템에 적용될 가능성이 최근 들어 한층 높아지고 있다. 하지만 배관으로 직접 수송시 아이스슬러리의 유동특성에 따른 유동층의 분리와 관폐색 및 수요자에게 공급되는 냉열량의 계량, 즉 빙충전율(Ice Packing Factor, 이하 IPF) 측정이 해결되어야 할 중요 문제점들이다. 특히 IPF의 측정과 관련하여 정적형 빙축열방식은 제빙시의 체적팽창을 이용하여 축열조의 수위변화로 축열량을 비교적 간단하게 측정할 수 있으나 유동성이 있는 아이스슬러리를 생성하는 동적형 빙축열방식은 배관에서는 물론 축열조에서 이와 같은 방법의 적용이 쉽지 않다. 현장에 설치된 아이스슬러리 형태의 빙축열방식에서는 제빙기 출구측의 수용액 온도, 즉 축열량에 대응하는 설정 온도에 도달했을 때 운전을 멈추게 함으로써 제빙운전을 제어하고 있으며, 배관으로 이송 중인 아이스슬러리에 대한 IPF(엄밀히는 얼음비율, Ice Fraction) 측정은 현재까지도 많은 연구가 지속적으로 진행 중에 있다.

지금까지 주로 연구된 수용액 동결에 있어서의 IPF 측정방법은 아이스슬러리 수용액의 각각의 밀도⁽¹⁾ 및 저항, 전기전도도 등을 이용하거나, 동결점 측정에 의한 농도환산을 이용⁽²⁻⁸⁾한 간접 측정법과 열량계를 이용한 직접 측정법으로 대별할 수 있다. 물성치 측정으로부터 IPF를 산출하는 간접 측정법의 하나인 전기전도도법의 경우 혼합물질의 전도도가 구성물질의 혼합비에 의존하므로 혼합물질의 평균 전도도로 혼합비를 구하는 원리를 이용하게 된다. 반면에 열량계법은 아이스슬러리가 연속적으로 흐르고 있는 배관에 히터를 설치하여 아이스슬러리를 용융시켜 제거한 후, 공급된 열량으로부터 IPF를 계산하는 원리이다.

이밖에도 흡인식 분액기를 이용하여 IPF의 직접 측정을 시도한 연구도 있으나 이 방법은 분액기로부터 아이스슬러리의 수분을 제거할 때, 표면장력에 의해 얼음입자 사이에 잔존하는 수분이 충분히 분리되지 않는다는 문제점으로 인해 아이

스슬러리의 제빙량을 측정하는 데 어려움이 있다고 보고된 바 있다.⁽⁴⁾

간접 측정법에서 IPF의 측정 정도는 물성치 측정의 분해능과 노이즈에 직접적으로 관련된다. 전기노이즈가 심한 현장에서는 특히 전기적인 방식에 의존하는 온도, 전기전도도, 저항 측정에 악영향을 줄 수 있다. 따라서 본 연구에서는 아이스슬러리의 IPF 측정에 있어서 수용액의 굴절률을 이용한 새로운 IPF 측정방법을 제시하고 현재 보편적으로 이용하고 있는 동결점을 이용한 IPF 측정방법과 비교하였다. 그리고 열량계를 사용하여 직접 측정한 IPF값을 기준으로 검증하였다.

시료로는 아이스슬러리 빙축열시스템에서 비교적 널리 이용하고 있는 2성분계 수용액인 에틸렌글리콜(ethylene-glycol, 이하 EG) 7 mass% 수용액(이하 수용액 I)과 4성분계 수용액인 에틸렌글리콜 4-프로필렌글리콜(propylene-glycol, 이하 PG) 1.5-1,6-헥산디올 1.5 mass% 수용액(이하 수용액 II)을 사용하였다.

2. IPF 산출방법 및 실험

2.1 농도측정에 의한 IPF 산출원리

앞에서 언급한 바와 같이 수용액의 저항, 전기전도도, 동결점, 그리고 굴절률을 이용한 IPF 측정법은 제빙과정에서의 수용액의 농도변화를 측정하여 간접적으로 IPF를 산출하는 방법이다.

Fig. 1은 공융점 e를 갖는 2성분계 수용액의 일

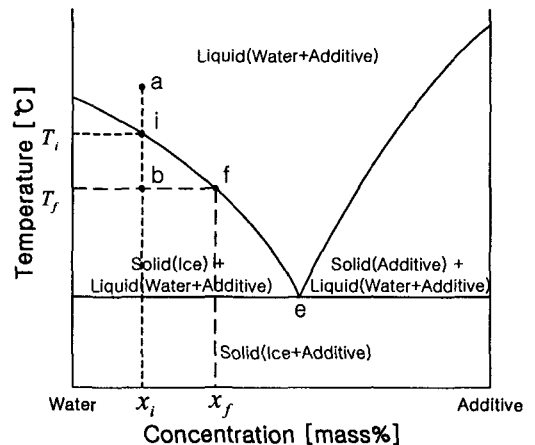


Fig. 1 Diagram of phase changes.

반적인 상변화 상태를 나타내고 있다. 초기농도 x_i 인 수용액을 a점에서 i점(온도 T_i)까지 냉각시키면 동결이 시작되며 계속해서 온도를 T_f 까지 강하시키면 수용액 내의 물은 얼음으로 상변화하여 얼음량의 증가와 더불어 수용액의 농도는 액상선을 따라 x_f 로 높아지게 된다. 농도에 따라 동결점의 변화를 나타내는 상변화 상태도는 수용액의 종류에 따라 달라지며, 이를 이용하여 IPF를 측정하기 위해서는 먼저 해당되는 상변화 상태도를 확보해야 한다. 아이스슬러리 수용액의 농도 x_f 를 알게 되면 초기 수용액의 농도 x_i 와의 관계로부터 얼음의 양, 즉 IPF를 환산할 수 있게 된다.

Fig. 2에 초기농도 x_i 의 수용액(Fig. 1의 점 a)을 냉각시켜 동결이 시작되는 점 i를 거쳐 이 중 일부가 얼음으로 바뀌었을 때의 상태(점 b)를 보인다. 상태 b에서의 IPF i 는 전체 질량 중 얼음의 질량으로서

$$i = \frac{m_{ice}}{m} \tag{1}$$

로 정의된다. 초기상태 a 및 동결 시작점 i에서의 농도 x_i 는

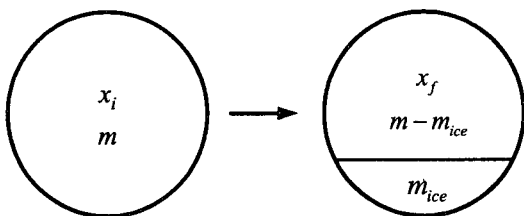
$$x_i = \frac{m_{add}}{m} \tag{2}$$

이며, 최종상태 b에서의 수용액 f만의 농도 x_f 는

$$x_f = \frac{m_{add}}{m - m_{ice}} \tag{3}$$

이다. 위의 식들을 정리하면 IPF와 농도의 관계식

$$i = 1 - \frac{x_i}{x_f} \tag{4}$$



(a) Before freezing (b) After freezing

Fig. 2 Freezing process of aqueous solution.

가 얻어진다. 따라서 식(4)를 이용하여 IPF를 구하기 위해서는 얼음이 생성되기 전의 수용액 상태의 농도(초기농도) x_i 와 아이스슬러리가 생성된 상태에서의 수용액만의 농도 x_f 를 측정할 필요가 있다. 그러나 직접적으로 농도를 정확히 측정하는 것이 어렵기 때문에 전기전도도, 저항, 동결점, 굴절률 등과 농도의 상관식으로부터 산출하게 된다. 이 중 동결점 T_f 를 이용한 농도산출은 상변화 상태도로부터 직접적으로 구할 수 있는 장점이 있다. 식(4)에서 수용액의 종류와 상관없이 농도만으로 IPF가 결정됨을 주목할 필요가 있다.

2.2 동결점 측정에 의한 농도 및 IPF 산출

실험에 사용된 수용액 I과 II의 상변화 상태도는 알려진 것이 없으므로 우선 농도에 따라 동결점을 측정하여 Fig. 1과 같은 상변화 상태도를 구성해야 한다. 이를 위해 관심있는 영역에서 다양한 농도의 수용액을 조성한 후 각각의 동결점을 측정하였으며, 그 결과를 Fig. 3에 나타내었다. 그리고 초기농도가 7 mass%일 때를 전제로 각 아이스슬러리 수용액의 농도에 해당되는 그때의 IPF를 식(4)로 구하여 함께 표시하였다.

동결점의 측정방법은 앰플에 일정 조성비를 갖는 시료 20 g을 넣고 -15°C 로 유지되는 저온항온조에 넣어 서서히 냉각시키면서 수용액의 온도 변화를 측정하였다. 수용액의 동결점은 동일한 농도의 시료에 대하여 5차례씩 냉각실험을 실시하였으며 과냉각이 해소된 직후의 온도로부터 각

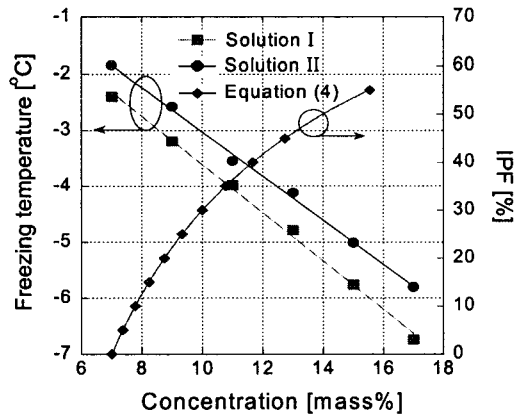


Fig. 3 Relations between concentration, freezing temperature and IPF.

수용액의 동결점을 결정하여 평균값을 취하였다. Fig. 3에는 7~17 mass% 사이의 각 수용액의 농도변화에 대해 동결점 측정결과를 나타낸 것이며, 이 구간은 비교적 직선으로 나타난다. 따라서 동결점 온도와 수용액 농도의 관계를 1차 함수로 최소제곱법을 이용하여 식(5)과 같이 근사하였다. 이 식과 측정된 동결점은 농도에 대하여 $\pm 0.1^{\circ}\text{C}$ (신뢰도 99%)의 범위에서 일치한다.

$$\begin{aligned} \text{Solution I: } T_{fp} &= -0.4317x + 0.7053 \\ \text{Solution II: } T_{fp} &= -0.3954x + 0.9284 \end{aligned} \quad (5)$$

2.3 굴절률 측정에 의한 농도 및 IPF 산출

수용액의 농도측정에 굴절률을 이용할 수 있다. 즉, 빛이 통과하는 매질에 따라 굴절률이 달라지는 현상을 이용하여 특정물질이 혼합된 수용액의 농도에 따른 굴절률을 측정할 수 있다. 동결점 측정에서와 같은 방법으로 수용액을 정해진 조성비에 따라 시료로 만든 후, 굴절계와 시료를 포함한 시험실 온도가 일정한 조건 하에서 ABBE 식 굴절계(ATAGO사의 1T1210모델, 입사각과 굴절각을 광학적으로 측정하여 굴절률을 산출하는 원리)를 사용하여 측정하였다.

아이스슬러리에서 얼음이 제거된 수용액을 시료로 채취하게 되며, 이 과정에서 얼음입자보다 작은 수 μm 단위 메시(mesh)를 사용하였으며, 메시는 아이스슬러리와 동일한 온도로 유지하면서

얼음입자가 녹지 않게 하였다. 이를 통해 얼음입자가 완전히 제거된 수용액만을 채취할 수 있었다. 채취된 수용액은 1일간 상온에서 밀폐된 용기에 보관한 후 굴절계를 이용하여 굴절률을 측정하고 농도와 관계의 관계를 구하였다. Fig. 4에 농도에 따른 굴절률 측정결과를 나타내었으며, 이를 식(4)에 적용하여 산출한 IPF를 함께 도시하였다. 1차 함수로 나타낸 결과는 다음과 같다.

$$\begin{aligned} \text{Solution I: } n &= 9.3928 \times 10^{-4}x + 1.3312 \\ \text{Solution II: } n &= 1.0657 \times 10^{-3}x + 1.3309 \end{aligned} \quad (6)$$

앞에서도 언급하였듯이 굴절률 측정은 광학적인 방식이므로 전기노이즈에 그다지 영향을 받지 않아 IPF의 정밀한 측정법으로 기대된다. 측정정밀도에 대해서는 결과 및 고찰에서 면밀히 분석하기로 한다.

2.4 열량계법을 이용한 IPF 측정

농도측정을 통한 간접측정법의 IPF 측정 정확도를 비교하기 위해 열량계법을 이용하여 IPF를 직접 측정하였다. 측정용기는 스테인리스 강관(외경 165 mm, 높이 200 mm, 두께 2 mm)으로서 주위를 150 mm의 우레탄으로 단열하였다. 아이스슬러리(온도 T_s , 질량 m_s)와 고온의 물(온도 T_w , 질량 m_w)을 혼합한 후 용기 내의 온도가 전체적으로 균일해지도록 하부에 설치된 마그네틱 교반기로 충분히 회전시켰다. 열 평형상태에 도달했을 때 용기 내의 9개 측정점의 평균 온도로부터 IPF를 산출하게 된다.

열량계법을 이용하여 IPF를 측정하기 위해서는 몇 가지 가정이 필요하다. Fig. 1의 상변화 상태도에서 확인할 수 있듯이 제빙과정에서 수용액 중 물만이 얼음으로 상변화한다는 가정을 적용하였다 (이 가정은 농도측정에 의한 방법에서도 동일하게 적용됨). 또한 수용액의 농도에 따른 비열값의 변화는 매우 작으므로 이에 따른 영향은 무시하였다. 이와 같은 가정을 기반으로 혼합된 상태(온도 T_{mix} , 질량 m_{mix})의 질량보존식과 에너지보존식 및 아이스슬러리의 질량식을 다음과 같이 나타낼 수 있다. 여기서, 얼음의 잠열 $L_{ice} = 334 \text{ kJ/kg}$, 물의 비열 $C_{p,w} = C_{p,mix} = C_{p,sol} = 4.18 \text{ kJ/kg}\cdot^{\circ}\text{C}$ 및 얼음의 비열 $C_{p,ice} = 2.09 \text{ kJ/kg}\cdot^{\circ}\text{C}$ 로 하여 적

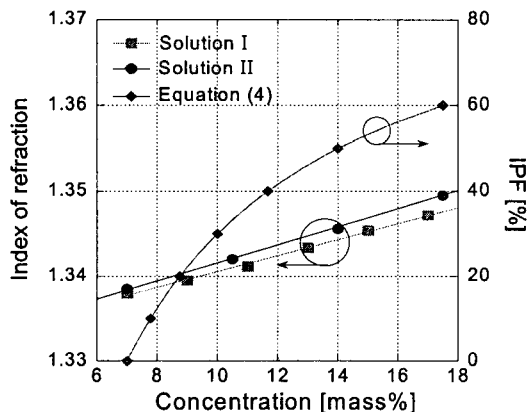


Fig. 4 Relations between concentration, index of refraction and IPF.

용하였다.

$$m_{mix} = m_w + m_s \quad (7)$$

$$\Delta H_w + \Delta H_s = 0 \quad (8)$$

$$m_s = m_{ice} + m_{sol} = i m_s + (1 - i) m_s \quad (9)$$

에너지식(8)을 온도항으로 표시하고 현열부와 잠열부로 나누어 정리한 후 도입된 가정을 적용하면 최종적으로 IPF에 대해 다음과 같은 식이 얻어진다.

$$i = \frac{C_{p,w}(m_{mix}T_{mix} - m_sT_s - m_wT_w)}{m_s(C_{p,ice}T_s - C_{p,w}T_s - L_{ice})} \quad (10)$$

3. 결과 및 고찰

매회 실험마다 동일한 조성비(7 mass%)의 시료를 제빙하여 실험용기 내의 아이스슬러리가 정해진 온도에 도달하면 실험을 종료하였다. 이후 내부 아이스슬러리에서 얼음입자가 제거된 수용액을 이용하여 굴절계로 농도를 측정하였다. Fig. 5는 농도측정 결과를 나타낸 그래프이며, 이를 동결점으로 구한 농도와 비교를 하였다. 수용액 I과 II에 대해 측정된 농도는 동결점으로 예측한 값과 오차범위 ±5% 내에서 일치하였다. 이로부터 수용액의 농도를 구하는 방법으로 동결점을 이용하

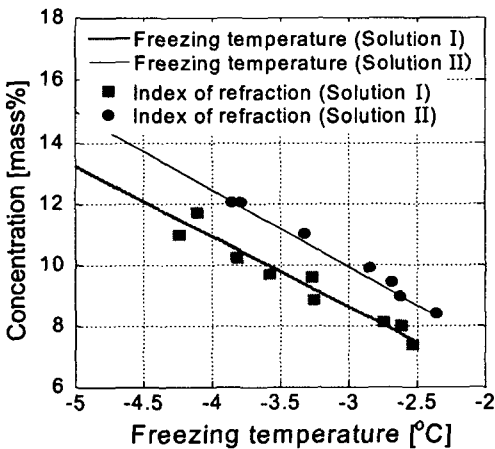


Fig. 5 Concentration and IPF to aqueous solutions in continuous ice formation at the temperature.

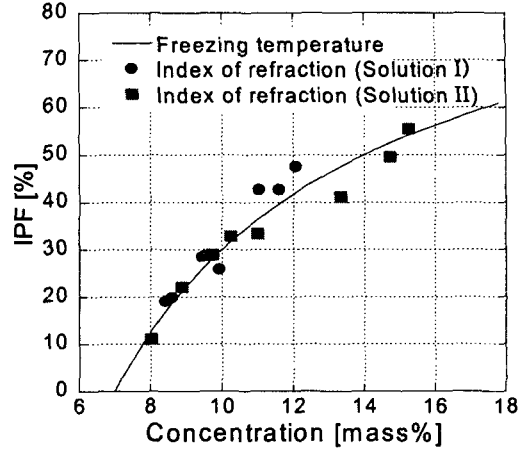


Fig. 6 Comparison of predictive and experimental IPF.

는 것과 굴절률을 이용하는 것은 동등한 효과가 있음을 알 수 있다. 산출된 농도로부터 IPF를 계산한 결과가 Fig. 6이며, 농도와 비슷한 수준에서 두 방법의 결과가 접근함을 알 수 있다.

Fig. 7은 농도측정을 이용한 간접측정법과 열량계법을 이용하여 직접측정한 IPF 결과를 비교한 그래프이다. 전술한 바와 같이 수용액을 서서히 동결시키다가 일정온도에 도달하면 냉각을 중단하고, 이때의 아이스슬러리에 대해 샘플을 취해서 서로 다른 방법으로 IPF를 구한 것이다. 동결점 측정에 의한 방법과 열량계법의 경우 측정된 온

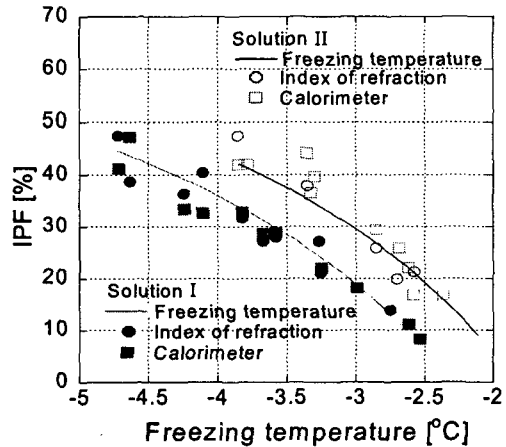


Fig. 7 Comparison of predictive and experimental IPF.

Table 1 Comparison of resolution between freezing temperature and index of refraction

	Initial state	Final state	Span	Resolution	No. of graduation	IPF/graduation
IPF	0%	50%	50%	-	-	-
Concentration	7%	15%	8%	-	-	-
Freezing temp.	-2.3℃	-5.8℃	3.5℃	0.1℃	35	1.43%
Index of refraction	1.3375	1.3435	0.0060	0.0001	60	0.83%

도의 정확도에 IPF가 직접적으로 영향을 받게 되며, 측정오차가 Fig. 7에서 산포의 주된 원인으로 간주된다. 특히 동결점이 낮아질수록 IPF의 차이가 ±5%로 커지는 경향을 보이나, 측정방법에 따른 특별한 차이를 보이지는 않는다. IPF의 정확도를 높이는 연구는 지속적으로 필요하나, 농도 측정에 의한 간접측정법으로부터 열량계법에 의한 직접측정법과 거의 동등한 결과를 얻을 수 있으며, 이로부터 농도측정이 원활히 이루어지면 정확한 IPF 예측이 가능함을 확인할 수 있다.

측정방법으로는 동결점 측정에 의한 것이 가장 단순하면서도 용이하기 때문에 관점에 따라서는 사실상 다른 방법에 의한 농도측정 및 열량계법에 의한 직접측정법이 의미가 없을 수도 있다. 본 연구에서 주목하는 것은 축열조 내의 빙층전율뿐만 아니라 배관 내의 얼음비율의 연속측정이다. 따라서 측정의 용이함과 더불어 정확성을 고려해야 한다. 지역냉방이나 구역형 집단에너지 시스템(Community Energy System, CES)에 아이스슬러리 형태로 냉열원을 공급하는 경우 각 수용가로 공급되는 냉열량을 계량하기 위해서는 필수적으로 수용액 내의 얼음비율을 정확히 계측할 필요가 있다.

일반적으로 온도계측기는 0.1℃의 분해능을 갖게 되나 현장에서 사용하는 경우 전기노이즈 등의 영향으로 정확도는 이보다 떨어질 수밖에 없다. Table 1은 동결점과 굴절률 측정의 분해능을 보인 것이다. IPF가 0에서 50%로 변화할 때 농도변화는 초기농도 7%에서 15%로 증가한다. 이때 온도변화는 3.5℃로서 0.1℃, 즉 최소 눈금당 1.43%의 IPF 차이를 보이게 된다. 반면에 굴절률의 경우에는 최소 눈금당 0.83%의 IPF 차이를 보이게 되며, 본 연구에 사용된 계측기의 범주에서는 굴절계를 사용하는 것이 1.7배 정도 분해능이 좋음을 알 수 있다. 따라서 IPF의 분해능이 1% 이하가 요구되는 경우 동결점 측정에 의한

방법은, 특히 현장적용시 무리가 따를 것으로 예상된다. 반면에 본 연구에서 제안한 굴절률은 전기노이즈의 직접적인 영향을 받지 않으므로 정밀한 측정이 요구되는 경우 하나의 대안이 될 수 있을 것으로 기대된다.

전기전도도나 저항측정에 의한 방법 역시 해결해야 할 문제점이 적지 않을 것으로 판단되며, 향후 배관 내의 얼음비율 측정에 다양한 방법을 적용하여 보다 엄밀히 분석할 필요가 있다.

4. 결 론

EG 7 mass%가 첨가된 수용액 I과 EG 4-PG 15-1,6-헥사디올 1.5 mass%가 첨가된 수용액 II의 농도 및 IPF를 동결점과 굴절률을 이용하여 산출하였으며, 다음과 같은 결론을 도출하였다.

(1) 굴절률을 이용하여 수용액의 농도측정과 이를 통해 IPF를 산출하는 것이 가능함을 보였으며, 수용액 I, II에 대해 동결점 측정법과 ±5% 이내에서 일치함을 확인하였다.

(2) 농도측정에 의한 IPF 간접측정법의 결과는 열량계법에 의한 직접측정법과 ±5% 이내에서 일치하며, 방법론적으로 농도측정에 의한 IPF 산출의 타당함을 알 수 있다.

(3) 농도측정에 의한 간접측정법의 관건은 정확한 농도측정에 있으며, IPF의 분해능이 1% 이하가 요구되는 경우 동결점 측정에 의한 방법은 현장적용시 무리가 따를 것으로 예상된다.

본 연구에서 제안한 굴절률 측정법은 전기노이즈의 직접적인 영향을 받지 않으므로 정밀한 측정이 요구되는 경우 하나의 대안이 될 수 있을 것으로 기대된다. 향후 농도측정의 정확성을 제고하는 연구와 더불어 배관 내의 얼음비율 측정을 실시간 측정하기 위하여 온도변화에 따른 굴절률을 보상하는 방법을 적용하여 보다 엄밀히 분석할 필요가 있다.

후 기

본 연구는 한국과학재단 목적기초연구 특정연구과제(과제번호 R01-2004-000-10736-0) 지원으로 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. Lee, D. W., Yoon, C. I. and Yoon, 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. 385-390.
2. Matsumoto, K., Okada, M., Kawagoe, T. and Kang, C., 2000, Ice storage system with water-oil mixture formation of suspension with high IPF, International Journal of Refrigeration, Vol. 23, pp. 336-344.
3. Tsuchida, D., Kang, C., 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.
4. Kang, C., Son, K., Peck, J.-H. and 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.
5. Melinder, Å., 2003, Comparing properties of aqueous solutions for liquid only and ice slurry applications of indirect systems, International Congress of Refrigeration 2003, ICR0306.
6. Melinder, Å and Granryd, E., 2005, Using property values of aqueous solutions and ice to estimate ice concentrations and enthalpies of ice slurries, International Journal of Refrigeration, Vol. 28, pp. 13-19.
7. Lottin, O., Ayel, V. and Peerhossaini, H., 2004, Ice slurries phase transition thermodynamics: relations for determining concentration-temperature domains of application, International Journal of Refrigeration, Vol. 27, pp. 520-528.
8. Ayel, V., Lottin, O., Popa, E. and Peerhossaini, H., 2005, Using undercooling to measure the freezing points of aqueous solutions, International Journal of Refrigeration, Vol. 28, pp. 11-20.