

## 냉각면 성상이 빙부착에 미치는 영향

승 현<sup>†</sup>, 홍 희 기<sup>\*</sup>, 강 채 동<sup>\*\*</sup>

전북대학교 대학원, <sup>\*</sup>경희대학교 기계산업시스템공학부, <sup>\*\*</sup>전북대학교 기계항공시스템공학부, 공업기술연구소

### Effect on the Adhesion of Ice Slurry by the Characteristic of Cooling Surface

Hyun Seung<sup>†</sup>, Hiki Hong<sup>\*</sup>, Chaedong Kang<sup>\*\*</sup>

*Graduate School of Mechanical Eng., Chonbuk National University, Jeonju 561-756, Korea*

*<sup>\*</sup>School of Mechanical and Industrial System Eng., KyungHee University, Yongin 449-701, Korea*

*<sup>\*\*</sup>RCIT., Division of Mechanical Eng., Chonbuk National University, Jeonju 561-756, Korea*

*(Received November 10, 2004; revision received December 28, 2004)*

**ABSTRACT:** In the process of ice-slurry making, ice adhesion on cooling wall or in narrow flow path disturbs continuous ice formation. In this study, the effect on the ice adhesion to cooling surface by some freezing experiments was investigated, quantitatively. Three types of solutions were frozen in various coating vessels with stirring. In the experiment, the ice adhesion between cooling wall and ice-slurry was evaluated by measuring stirring power. From the result, the stirring power of slurry mixture in PTFE-coating vessel was smaller than those in PE-coating, PFA-coating and bare SUS vessel. Especially, in EG 4/ PG 1.5/ HD 1.5 mass% solution, the stirring power in the PE-coating vessel was smaller than that in the PFA-coating or SUS vessel.

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

#### 기 호 설 명

$\bar{C}$  : 평균 비열 [kJ/kg·K]  
 $Do$  : 직경 [mm]  
 $H$  : 높이 [mm]  
 $L$  : 잠열 [kJ/kg]  
 $m$  : 질량, 총질량 [g]  
 $\bar{q}$  : 냉각열량 [kJ]  
 $r$  : 신뢰도 [%]  
 $t$  : 두께 [mm]  
 $T_{brine}$ : 냉각브라인 온도 [°C]

$T_{fp}$  : 수용액의 동결점 [°C]  
 $T_{mixture}$  : 동결 개시 이후의 시료온도 [°C]  
 $x$  : 농도 [mass%]

#### 그리스 문자

$\sigma$  : 동결점의 표준편차 [°C]  
 $\omega_{stir}$  : 교반회전수 [rpm]  
 $\phi$  : 직경 [mm]  
 $\Delta\tau$  : 제빙시간 [s]

#### 하첨자

$a$  : 수용액의 농도의 합

<sup>†</sup> Corresponding author

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

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

$f$  : 최종상태  
 $i$  : 초기상태  
 $ice$  : 얼음  
 $m$  : 평균  
 $n$  : 횟수  
 $s$  : 수용액  
 $w$  : 물

## 1. 서 론

유동성을 가지는 아이스슬러리는 냉각면에서 두꺼운 얼음이 형성되지 않아서 제빙 효율이 우수하고, 미세한 빙 입자 생성으로 인하여 열교환 면적이 무한히 넓어서 해빙 운전 시 응답성이 빠르며, 단위 시간당 냉수보다 많은 냉열에너지를 수송할 수 있어서 집단냉방시스템, 산업용냉각시스템 식품의 냉동·냉장산업, 의료산업 등에 적용이 기대된다.<sup>(1)</sup> 그러나 돌발적이고 지속적으로 발생하는 냉각면 또는 좁은 유로에서의 빙부착과 그로 인한 관폐색 문제는 아직 해결되지 않은 부분으로 아이스슬러리 시스템의 보급에 장애가 되고 있다.

현재 냉각면에서의 빙부착 억제와 관련하여 많은 연구가 많이 진행되고 있다. 특히 표면장력이 작은 실리콘 기름을 첨가제가 함유된 물에 분산시킨 에멀션을 이용한 제빙방식이 Okada et al.에 의해 제안되어 기름과 첨가제의 역할로 인한 빙부착 및 재결합의 억제를 확인하였다.<sup>(2,3)</sup>

한편, 알콜계 브라인으로 많이 사용되는 에틸렌글리콜(ethylene glycol, 이하 EG)과 프로필렌글리콜(propylene glycol, 이하 PG)은 물에 혼합되기 쉽고 분자 구조상 물과 무기물 사이에 비교적 개입하기 쉬운 구조(EG : HO-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-OH, PG : CH<sub>3</sub>-CH-OH-CH<sub>2</sub>-OH)로 알려져 있으며, 첨가제의 일종인 실란커플링제(silane coupling agent, 이하 SCA)는 분자 구조(C<sub>9</sub>H<sub>23</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>Si)적으로 유기물과 무기물 그리고 물과 무기물 사이에 개입하여 빙부착을 억제하는 데 효과가 있다고 확인된 바 있다.<sup>(4, 5)</sup>

SCA보다는 친환경적인 물질로서, 1,6헥산디올(1,6hexanediol, 이하 HD)을 들 수 있으며, 이는 분자구조(HO-CH<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>-CH<sub>2</sub>-OH)에 있어서 양 끝 작용기가 OH기로 구성되어 있어 수소결합하

기 쉬운 점이 EG와 비슷하나 분자 크기가 훨씬 커서 수소 결합 억제에 보다 효과적인 첨가제로 추정된다.

현재까지 EG<sup>(4-7)</sup> 또는 PG<sup>(6,8)</sup>, SCA<sup>(7,8)</sup> 등의 계면활성제를 첨가제로 한 다양한 성분의 수용액에 의한 동결 실험이 이루어졌으며 아이스슬러리의 생성 및 열유동 특성에 관하여 보고되었다.<sup>(4-8)</sup>

기존 연구에서는 금속성 냉각면을 사용한 냉각 실험을 통하여 냉각면에서의 빙부착 현상을 관찰한 바 있다.<sup>(7)</sup> 한편, 저마찰성 및 소수성 성질을 가지는 불소수지계 물질이 고유동성 아이스슬러리 제조에 기여함은 이미 보고된 바 있다.<sup>(9)</sup>

본 연구에서는 냉각면의 성상을 달리하는 수용액 냉각을 통한 아이스슬러리 생성과정에서 수용액 성분 및 냉각면 재질이 빙부착에 미치는 영향을 살펴보고자 한다. 이를 위해 냉각면은 비금속성 물질인 불소수지 계열의 폴리테트라플루오르에틸렌(Poly-tetra-fluoro-ethylene, 이하 PTFE), 테트라플루오르에틸렌페르플루오르알킬비닐에테르 공중합체(Tetra-fluoro-ethylene-perfluoro-alkylvinyl-ether-copolymer 이하 PFA) 및 플라스틱 계열의 폴리에틸렌(Poly-ethylene 이하 PE) 재질을 사용하였다.

## 2. 실험

### 2.1 실험방법

실험장치는 이전의 교반·냉각 실험장치와 동일하며 제빙실험을 위한 저온항온조, 교반기 및 시료 비커 등의 실험부와 온도, 교반동력을 측정하기 위한 계측장비로 구성되었다.<sup>(7)</sup>

시료비커는 스테인리스 강(304SS) 재질의 용기(75 × 120 × 1 mm(Do × H × t), 용량 500 ml)와 그 용기 내면에 PTFE, PFA, PE의 재질을 두께 100 μm 이하로 전기저항 피막처리 한 것을 사용하였다. Fig. 1은 실험에 사용된 코팅 비커의 사진이다. 코팅 재질은 각각 (a)는 피막처리가 안된 304SS(이후 SS), (b)는 PTFE, (c)는 PFA 그리고 (d)는 PE이다. Table 1은 코팅 재질의 열물성 값의 일부를 나타낸 것이다.

실험에 사용된 수용액은 EG 7 mass% 수용액, EG 4 mass%와 SCA 3 mass%, EG 4 mass%와 HD 1.5 mass%와 PG 1.5 mass% 수용액을 사용

하였으며, 수용액 각각의 시료량은 300 g으로 하였다. 제빙과정동안 브라인 온도는 -7.5°C, 동결 직전 수용액의 과냉도는 1 K으로 하였다.

제작된 3종류의 수용액은 각 재질별 용기에 담아 용기 외부를 저온항온조의 브라인으로 냉각하고 용기 내부의 혼합액은 강제대류가 형성되도록 교반기(익형: 수직평판식, 3×2 mm 익수: 3개)를 이용하여 120 rpm으로 교반하였다. 교반 냉각 중에는 공기로부터의 열 유입을 줄이기 위해 용기 상부를 교반봉이 관통되는 발포 폴리스티렌 마개로 씌웠다. 수용액 온도가 목표로 하는 과냉도에 이르렀을 때 약 1 g의 빙핵(작은 얼음알갱이)을 과냉각 상태의 수용액에 투입하여 강제적으로 동결시켰다.

교반·냉각 과정동안 T-형 열전대(φ 0.3 mm)를 사용하여 항온조 브라인 및 용기 내 수용액의 온도(용기 중심부의 교반의 상부근처)를 측정하였다. 또한 수용액 및 브라인온도와 교반동력 계산을 위하여 교반기 모터에 공급되는 전압과 전류값을 측정하였다. 이들 온도 및 전압, 전류값은 데이터로거(Agilent 34970A)와 계측용 프로그램(HP-VEE)을 사용하여 5 초 간격으로 계측, PC에 저장하였다.

2.2 평균냉각열전달률

실험에 사용된 각 수용액의 평균냉각열전달률을 구하기 위해 먼저 제빙 과정에서의 동결점 강하에 따른 농도 변화를 이용하여 제빙량을 간접

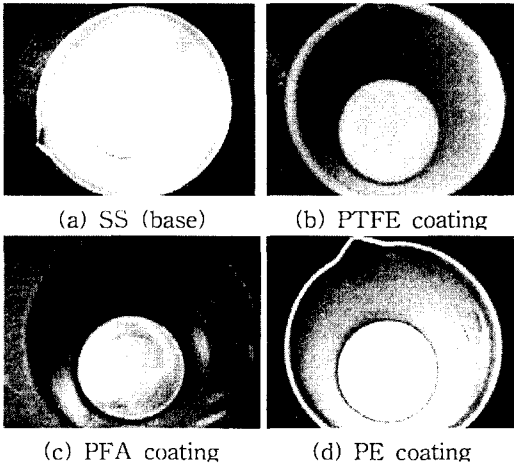


Fig. 1 Picture of the inside of coating vessel.

Table 1 Thermophysical property of coating material

	PTFE	PFA	PE	SS
Thermal conductivity * [W/m · K]	0.25	0.25	0.33	16.3
Dynamic coefficient of friction *	0.04	0.08	0.08 ~ 0.18	0.19
Critical surface tension * [dyne/cm]	18	18	31	47

\* ref(10,11)

Table 2 Aqueous solutions for experiment

NO.	EG	SCA	PG_HD	Water
1	7	-	-	93
2	4	3	-	93
3	4	-	3	93

T<sub>brine</sub> = -7.5°C, supercooling degree = 1 K

적으로 구하였다.

Fig. 2는 EG와 SCA 혼합 수용액에 대하여 동결점과 수용액 농도와의 관계를 나타낸 것으로서 410 mass%의 저농도 영역에서 최소제곱법을 이용하여 식 (1)과 같은 1차 함수로 근사시켰다. 근사식은 농도에 대하여 약 ±0.2°C(신뢰도 99%)의 범위 내에서 만족되며, 식 (2)에서 구해진 농도를 이용하여 식 (3)으로부터 얼음양을 간접적으로 산출한다. 동결개시 시점에서 생성되는 얼음양은 과냉도에 비례하여 생성된다. 따라서 수용액의 초기 현열량에 상당하는 초기 제빙량은 전체 제빙시간 동안 생성되는 얼음양의 약 1% 정도로 무시하였다. 매시간에서의 추정 제빙량을 식 (4)에 대입하여 수용액의 평균냉각열전달률을 산출하였다.

$$T_{fp} [^{\circ}\text{C}] = Ax + B \quad (1)$$

(EG, EG\_SCA : A=-0.35, B=0.068

EG\_PG\_HD : A=-0.35, B=0.36)

$$x = \frac{m_a}{m_{wi} + m_a - m_{ice}} \times 100 \text{ [mass\%]} \quad (2)$$

여기서

$$m_{ice} = m_{total} - \frac{100Am_a}{T_{fp,N} - B} \quad (3)$$

$$\bar{q} = \frac{1}{\Delta t} [(m_{ice, n} - m_{ice, n-1})L_{ice} + m_s \bar{C}_a \Delta T] \quad (4)$$

여기서  $\Delta T = T_{fp, i} - T_{fp, i-1}$  이다.  $\bar{C}_a$ 는 혼입 물질 가운데 상대적으로 함량이 많은 EG를 기준으로 EG수용액에 대한 비열값으로 근사하여 수용액의 비열로 하였다. EG는 4 mass% 일 때 비열은 4.17 kJ/kg · K이며, 10 mass%일 때 4.12 kJ/kg · K으로 약 1 % 감소하므로 동결에 의한 온도 변화로부터 크게 영향 받지 않는 것으로 간주하여 평균 비열값인 4.12 kJ/kg · K을 사용하였다. 또 평균 잠열값은 제빙 과정동안 물만이 얼음으로 상변화 한다는 가정 하에 얼음의 용해 잠열인  $L_{ice} = 334$  kJ/kg으로 사용하였다.

### 3. 실험결과 및 고찰

Fig. 3은 304SS 비커에서 EG 7 mass% 수용액에 대한 온도와 교반동력의 변화를 나타낸 그래프이다. 제빙 개시로부터 약 2시간 30분 경과 후 교반동력이 12 W 근처에서 안정됨을 볼 수 있으며 수용액과 브라인의 온도차가 줄어들어 따라 제빙이 둔화되는 것을 알 수 있다. Fig. 4는 Fig. 3의 조건 하에서 평균냉각열전달률과 시간에 따른 관계를 나타내고 있다. 그림으로부터 비커 내부 평균냉각열전달률의 크기 및 기울기는 시간에 따라 감소함을 알 수 있다. 그 원인으로서는 얼음양 증가에 따른 수용액 감소 및 열저항 증가를 생각할 수 있다. Fig. 5는 EG 7 mass% 수용액의 동결과정 동안 평균냉각열전달률과 교반동력값과의 관계이며, 냉각면 표면의 성상을 임계 표면장력이 작은 순인 PTFE, PFA, PE, SS

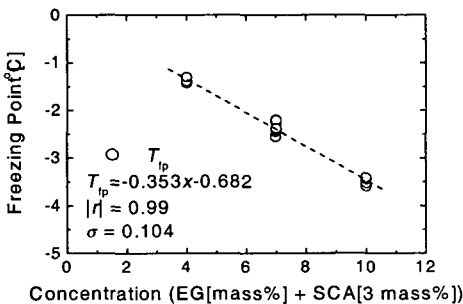


Fig. 2 Freezing point of aqueous solution to EG component.

로 구분하여 나타내었다. 평균냉각열전달률은 비커 내부의 열이 방출되기 때문에 그 값은 음수 (-)로 나타난다. 그림으로부터 동결 과정동안 평균냉각열전달률이 감소하면서 교반동력은 증가하다가 변곡점을 보이고 있으며, 재질에 따라 각기 다른 경향을 보이고 있다. 즉 교반동력은 PTFE, SS, PE, PFA순으로 커지며, 이 교반동력은 벽면 빙 부착과 관계를 가진다. 마찬가지로 EG 4 \_ SCA 3 mass% 수용액과 EG 4 \_ PG 1.5 \_ HD 1.5 mass% 수용액에 대한 평균냉각열전달률과 교반동력과의 관계를 Fig. 6과 Fig. 7에 각각 나타내었다. Fig. 6으로부터 PTFE 코팅비커에서

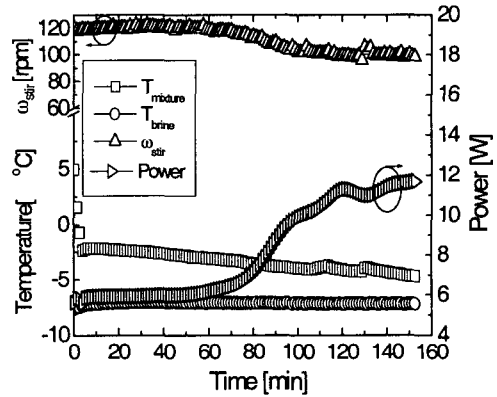


Fig. 3 Time history of solution temperature and stirring power(EG 7 mass%, SUS beaker).

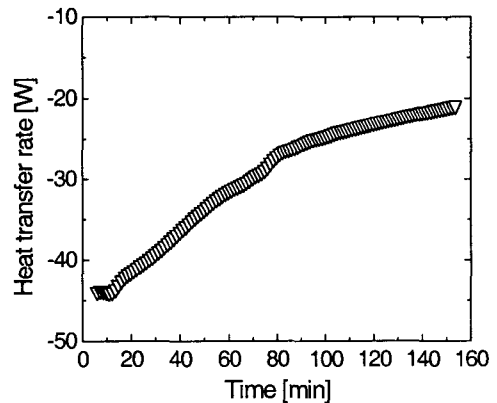


Fig. 4 Relationship between cooling time and heat transfer rate in beaker (EG 7 mass%, SUS beaker).

교반 동력이 상대적으로 낮게 나타났다. 특히 PTFE 재질의 비커를 사용한 경우 평균냉각열전달률이 감소하면서 최대교반동력에 이른 후 다시 교반동력이 1 W정도 감소하고 있다. 반면에 교반회전수는 교반동력의 최대값까지 감소한 후 다시 서서히 증가하는 등 교반동력과는 반대되는 양상을 보이고 있다. 이는 비록 슬러리의 입자크기 및 거동양상에 의해 측정에 제약을 받아서 확인되지 않았으나, 냉각열유속 증가에 따른 교반동력 증가 및 회전수 감소는 빙입자 크기의 증가

에 따른 것으로 추정된다. 또한 최대 교반동력값 이후에 나타나는 교반동력 저하 및 회전수 증가는 교반저항의 감소를 의미하며 이로 인해 빙입자 크기의 균일성이 증대되었다고 판단된다.

Fig. 7은 동결 과정동안 코팅 비커 모두에서 평균냉각열전달률과 교반동력이 증가하다가 최대 교반동력이후 다시 감소하는 경향이 엿보이고 있다. 이는 Fig. 7에서 첨가제로 사용된 HD가 벽면에서 빙부착 또는 빙입자간의 재결합 억제에 있어서 SCA보다 전반적으로 효과적임을 보여주고

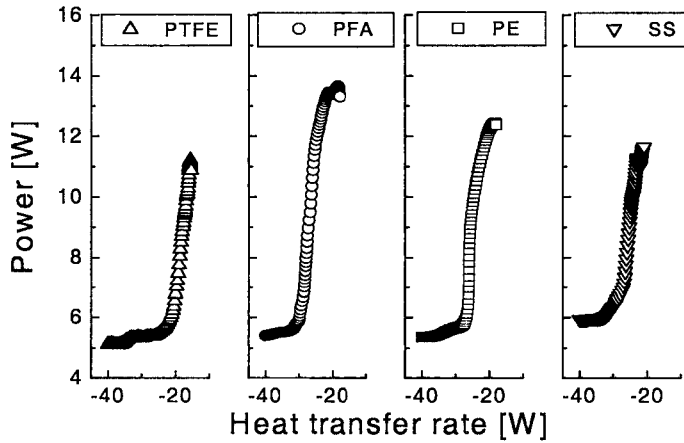


Fig. 5 Comparison of stirring power with respect to heat transfer rate for different cooling surfaces (EG 7 mass%).

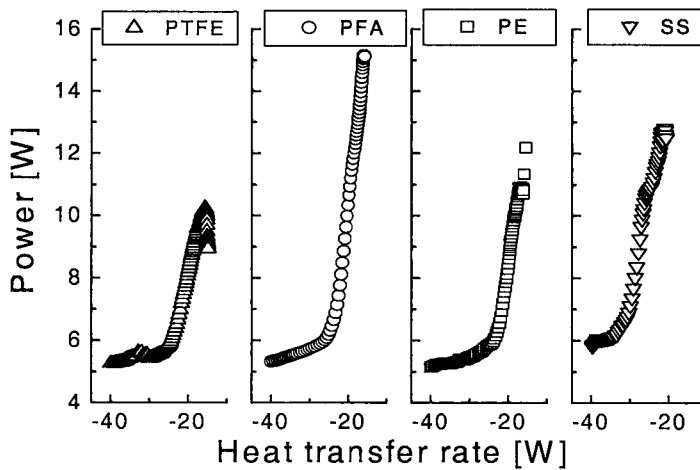


Fig. 6 Comparison of stirring power with respect to heat transfer rate for different cooling surfaces (EG 4 \_ SCA 3 mass%).

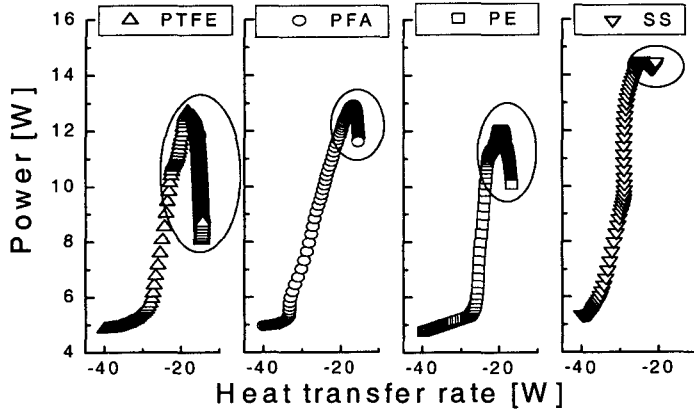


Fig. 7 Comparison of stirring power with respect to heat transfer rate for different cooling surfaces (EG 4 \_ PG 1.5 \_ HD 1.5 mass%).

있다. EG 4 \_ PG 1.5 \_ HD 1.5 mass% 수용액의 제빙실험 결과 최대 교반동력값을 기준으로 PTFE 코팅비커에서는 12.8 W, PFA 코팅비커에서는 13 W, PE 코팅비커에서는 12.1 W, SS 비커에서는 14.5 W로 나타났다. 또 PTFE 코팅 비커에서 제빙 종료 시점의 교반동력은 8.9 W 정도이며 비커 내부의 슬러리(Fig. 8 (a))가 벽면을 타고 흘러나옴을 확인할 수 있었다.(Fig. 8 (b))

Table 1, Table 2에 나타낸 12가지 냉각 실험 가운데 EG 4 \_ SCA 3 mass% 수용액에서 PTFE코팅 비커를 이용하여 실험한 결과 평균 열전달률이 -15.5 W에서 최대교반동력이 10.3 W로 가장 낮게 나타났다. 또한 실험 결과에 의하면 임계표면장력이 동일한 PTFE와 PFA의 경우 동마찰계수가 작은 PTFE에서 교반동력이 작게 나타났다. 반면, 임계표면장력 및 동마찰계수가 PFA보다 모두 큰 PE에서 교반동력이 작게 나타나는 특이한 경향을 보이고 있다. PE의 경우 열전도도가 PFA보다 커서(Table 1) 빙부착이 되기 쉬우나<sup>(5)</sup> 실험 결과 반대되는 양상을 보였다. 따라서 열전도도보다는 임계표면장력이 빙부착에 크게 영향을 준다고 판단된다. 그러나 임계표면장력은 액체를 대상으로 한 값으로서 본 실험에서 고려한 고체와 얼음의 경계에서의 현상을 파악하는 데에는 부족하다고 판단된다. 단, 금속과 비금속의 경우에는 뚜렷한 경향을 보이고 있다. 예를 들면 Fig. 7의 경우 SS표면에서의 교반동력이 피막 표면에서의 값보다 크게 나타나고 있다.

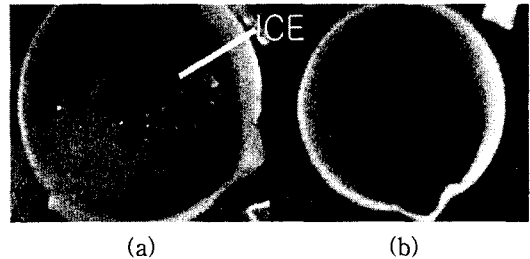


Fig 8 Non-adhesion of ice on cooling wall (PTFE vessel is inside wall and bottom).

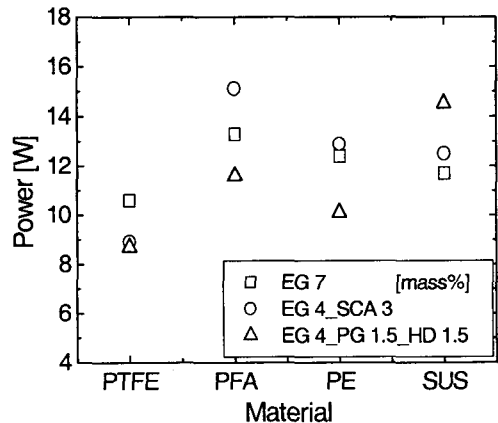


Fig. 9 Comparison of stirring power to different material.

Fig. 9는 제빙종료시점에서의 각 냉각면에 대한 교반동력을 나타낸 것이다. SS 비커에서는 EG 7 mass% 수용액에서 빙부착이 가장 잘 억제되었다. 코팅비커에서는 EG 4 \_ PG 1.5 \_ HD \_ 1.5 mass% 수용액이 EG 4 \_ SCA 3 mass% 수용액보다 빙부착이 억제되었다. 본 실험에서 예상했던 것과는 달리, SCA의 경우에는 모든 비커에서가 아닌 PTFE와 PE 코팅비커에서만 빙부착 억제 효과가 있음을 확인할 수 있었다.

본 연구결과로부터 확인된 첨가제 성분 및 파악처리에 의한 빙부착 억제 효과는 아이스슬러리를 연속적으로 생성하기 위한 제빙열교환기 및 축열재 선정에 기초자료로 활용 될 것으로 판단된다.

#### 4. 결 론

첨가제가 함유된 수용액을 이용하여 각 재료로 코팅된 비커(75 × 120 × 1 mm ( $D_o \times H \times t$ ), 용량 500 ml)를 이용한 교반 제빙실험( $T_{brine} = -7.5$  °C, supercooling degree = 1 K)으로부터 다음과 같은 빙부착 특성을 얻었다.

(1) SS비커를 제외한 코팅비커의 경우 평균냉각열전달률이 일정구간에서 교반동력은 증가하였다.

(2) 냉각면에 의한 영향

동일 평균냉각열전달률 하에서 비급속 냉각면은 급속 냉각면보다 교반동력이 더 작게 나타났으며, 비급속 냉각면 중 PTFE에서 교반동력이 상대적으로 작게 나타났다.

(3) 첨가제에 의한 영향

SCA 함유 수용액에서는 PTFE 코팅비커일 때 최대 교반동력이 10.5 W 정도이며, HD 첨가 수용액에서는 PE 코팅비커일 때 최대교반동력이 12.3 W로 나타났다.

(4) 최대교반동력은 EG 4 \_ SCA 3 mass% 수용액을 PTFE 코팅비커에서 실험한 경우 10.5 W로 가장 낮게 나타났다.

(5) 제빙종료시점에서 안정화된 교반동력은 EG 4 \_ PG 1.5 \_ HD 1.5 mass% 수용액을 PE코팅비커에서 실험한 경우 8.9 W로 가장 낮게 나타났다.

후 기

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

#### 참고문헌

1. Lee, Y. P., 2003, Trends in supply of ice thermal storage system and its technology, Proceeding of the SAREK 2003 Summer Annual Conference (Special session), pp. 1-52.
2. Matsumoto, K., Okada, M., Kawagoe, T., and Kang, C., 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., Okada, M., Oda, S., Matsumoto, K., and 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).
4. 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 Refrigerating Engineering, Vol. 14, No. 5, pp. 385-397.
5. Hirata, T., Kato, M., Nagasaka, K., and Ishikawa, M., 2000, Crystal ice formation of solution and its removal phenomena at cooled horizontal solid surface Part II: onset of ice removal condition, International Journal of Heat and mass transfer, Vol. 43 pp. 757-765.
6. Park, K. W., Inaba, H., and Horibe, A., 2001, Study on ice making behavior of water solution with surfactant, Korean Journal of Air-Conditioning and Refrigerating Engineering, Vol. 13, No. 12, pp. 2001-2012.
7. Seung, H., Peck, J. H., Hong, H. K., and Kang, C. D., 2004, Evaluation of Ice Adhesion in an Aqueous Solution with Functional Materials by Stirring Power, Korean Journal of

- Air-Conditioning and Refrigerating Engineering, Vol. 16, No. 8, pp. 720-727.
8. Kang, C. D., Kang, Y. T. and Hong, H., 2002, Adhesion of ice slurry in a multicomponent aqueous solution with stirring and cooling, Korean Journal of Air-Conditioning and Refrigerating Engineering, Vol. 14, No. 12, pp. 1063-1070.
  9. Tsuchida, D., Kang, C. D., Okada, M., Matsumoto, K., and Kawagoe, T., 2002, Ice formation process by cooling water-oil emulsion with stirring a vessel, International Journal of Refrigeration, Vol. 25 pp. 250-258.
  10. Kariyone, T., 1980, Properties and Application of surfactant Saiwai-shobo co., p. 39.
  11. G. Selvaduray, and H. Bueno, 2003, The critical surface tension of 316L stainless steel : Implications for stent thrombogenicity, ASM International, Anaheim, California, September 8-10, pp. 69-74.