

정지상태 수용액에서 가압과 냉각속도가 과냉각해소에 미치는 영향

김 병 선, 백 종 현*, 홍 회 기**, 강 채 동****

전북대학교 대학원 기계공학과, *한국생산기술연구원, **경희대학교 기계산업시스템공학부,

***전북대학교 기계공학과 / 전북대학교 공업기술연구소

Effect of Pressurization and Cooling Rate on Dissolution of a Stationary Supercooled Aqueous Solution

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

Graduate school of Mechanical Engineering, Chonbuk National University, Jeonju 561-756, Korea

*Korea Institute of Industrial Technology, Chonan 330-820, Korea

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

***Department of Mechanical Engineering, Chonbuk National University, Jeonju 561-756, Korea and
The Research Institute of Industrial Technology, Chonbuk National University, Jeonju 561-756, Korea

(Received July 18, 2007; revision received October 29, 2007)

ABSTRACT: In a supercooled or capsule type ice storage system, aqueous solution (or water) may have trouble with non-uniform dissolution though the system contributes to the simplicity of system and ecological improvement. The non-uniform dissolution increases the instability of the system because it may cause an ice blockage in pipe or cooling part. In order to observe 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 measured 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

G : 유량 [LPM]

P : 압력 [kPa]

T : 온도 [°C]

U : 냉각속도 [K/min]

W : 빙도수 분포

ΔT : 과냉도 ($T_{fp} - T_{dp}$) [K]

하첨자

bri : 브라인 (Brine)

dp : 과냉각 해소점 (Dissolution point)

fp : 동결점 (Freezing point)

† Corresponding author

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

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

sol : 수용액 (Aqueous solution)
vessel : 냉각용기 (Cooling vessel)

1. 서 론

물을 축열매체로 사용하는 과냉각형(Supercooled type) 빙축열시스템은 시스템 구성의 간단성, 축열매체의 안전성 및 환경친화성, 고밀도 에너지 수송, 높은 부하대응성 및 높은 제빙효율 등의 장점을 가지고 있다. 하지만 과냉각기(Supercooling heat exchanger)의 냉각과정에서 축열매체는 반드시 동결점 이하의 불안정한 과냉각 상태를 거치는 것이 근본적인 문제점으로 지적되고 있다. 이에 과냉각 상태를 안정적으로 유지하는 것은 과냉각형 제빙방식에 있어 매우 중요한 요소이다.⁽¹⁾ 글리콜(Glycol)계 물질이 과냉각의 해소에는 어느 정도 기여하는지에 대해서는 아직 정확한 연구결과가 제시되어 있지 않지만, 글리콜이 함유된 수용액의 동결시 미세한 얼음이 생성되는 것은 주지의 사실이다. 이와 같은 특성으로 인해 저농도 수용액은 물과 함께 과냉각의 이력(Hysteresis)을 보이며 유동성 얼음을 만드는 데 널리 사용되고 있다.

글리콜계 수용액을 이용한 동결과정에서 과냉각 해소의 억제를 위하여 여러 인자(첨가제의 종류와 농도, 계면 상태, 냉각면 형상, 냉각속도, 유

량 등)^(2,3) 및 물의 동결특성에 대한 다각적인 연구가 이루어져 왔다.^(4,5)

압력이 물의 동결점에 영향을 주는 사실은 209.9 MPa 환경 하에서 -21.995 °C의 동결점을 갖는 보고를 통해 알 수 있다.⁽⁶⁾ 가압에 의한 동결점 저하현상은 Clapeyron - Clausius 관계로 알려져 있으며 100 MPa 이상의 고준위 압력영역에서 그 관계를 보다 잘 확인할 수 있고, 얼음 결정의 크기와 발생 빈도, 상변화 시간 등에 관계함이 보고되어 있다.^(7,8) 이에 비해 1 MPa이하의 저준위 압력조건 하에서 물 또는 수용액의 과냉각 해소에 관한 연구가 극히 일부 이루어져 있다.⁽¹⁰⁾ 연구 결과에 따르면, 물 내부의 공기가 과냉각 해소의 요인이 될 수 있다는 것이다. 또한 Kang et. al.은 1 MPa이하의 저준위 압력 환경 하에서 냉각조건이 동적 상태, 즉 유동 중인 과냉각 상태의 수용액의 과냉각 해소에 미치는 영향을 살핀 바 있다.^(2,3,9)

본 연구에서는 유동이 관여하는 수용액의 과냉각 현상을 다루었던 기존 연구로부터 수력학적(Hydrodynamic) 영향을 배제시킴으로써 주어진 가압 환경 하에서 정지 상태 과냉각 수용액에 대한 냉각조건이 동결에 어떻게 영향을 미치는지 살펴보고자 하였다. 세부적인 목표로서 냉각용기 속에 밀봉된 수용액을 압력 환경을 달리하면서 과냉각시켰을 때 서로 다른 냉각속도 및 압력조건이 과냉

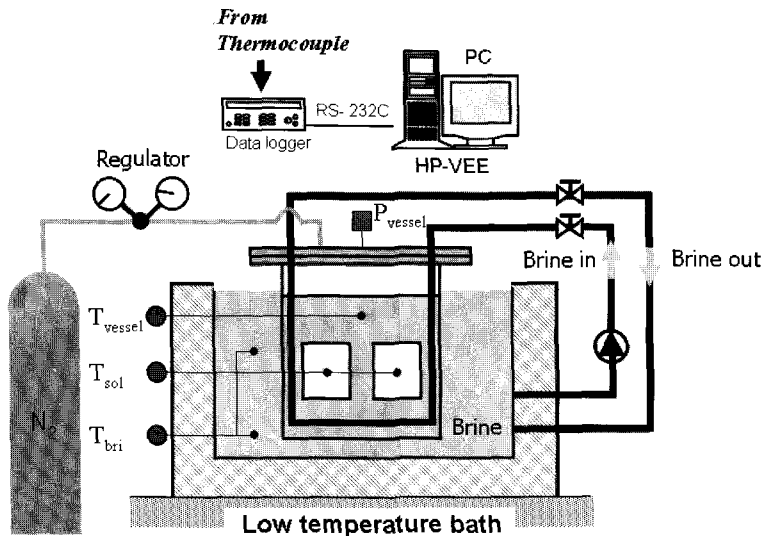


Fig. 1 Schematic of experimental apparatus.

각 수용액의 해소에 미치는 영향을 검토하여 정적 상태 수용액의 과냉각 관련 기초자료를 확립하는 데에 있다.

2. 실험장치 및 방법

2.1 실험장치

Fig. 1은 본 연구에서 사용된 실험장치 및 계측장비를 나타낸 구성도이다. 실험장치는 냉각용기와, 저온항온조, 고압 질소탱크 및 기타 계측장비로 구성된다.

냉각용기는 재질이 스테인리스 강으로서 250 mm × 300 mm × 5 mm ($\phi \times H \times t$)인 것을 사용하였다. 용기 내부에는 수용액 팩의 냉각을 위한 브라인이 들어있다. Fig. 2는 수용액 팩과 지지대를 나타낸 사진이다. 지지대는 아크릴을 이용하여 제작하였으며 하부에는 흔들림 방지를 위해 스테인리스강(SS304)재질의 원형 판을 부착하였다. 실험에 사용된 수용액 팩은 살균식품밀봉용기(Retort-pouch pack)로서 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 속 지지대에는 모두 6개의 수용액 팩이 수직으로 설치되어 브라인에 잠겨있는 상태이다.

팩에 들어 있는 수용액은 알콜계 브라인으로 널리 사용되고 있는 에틸렌글리콜(Ethylene glycol, 이하 EG)을 수도수와 혼합하여 3 mass% 의 농도로 맞추어 냉각실험에 사용하였다. EG는 물에 혼합되기 쉽고 분자 구조적으로 비교적 물과

무기물 사이에 개입하기 쉬운 구조를 하고 있으며, 소량사용 시 환경에 큰 영향을 주지 않는 물질로 알려져 있으며 빙부착 억제에 효과가 있는 물질로 알려져 있다.⁽¹¹⁾ 농도를 3 mass%로 함으로써 축열매체로 사용되는 농도인 6~7 mass%보다 저농도임에도 불구하고 비교적 작은 과냉도에서 수용액의 과냉각특성을 확인할 수 있게 하였다. 또한 수용액의 냉각을 위해 EG농도 50 mass% 수용액(동결점: -36 °C)을 브라인으로 사용하였다.

냉각용기 속 수용액은 저온항온조(제조사: JEIO TECH, 용량: 50 L, 작동온도: -40 °C ~ 110 °C)에 담겨져 있는 브라인과 냉각용기 내측의 10 mm × 1 mm × 3 m ($\phi \times t \times L$) 냉각코일(동관)에 의해 냉각된다. 냉각용기는 저온항온조 내부에 설치되어 브라인에 의해 용기 측면부 및 하부를 냉각시키는 한편, 항온조의 저온브라인 일부를 냉각용기 내의 냉각코일로 순환시켜 냉각 및 주위로의 열손실을 억제하였다. 또한 냉각용기 상부는 발포 폴리스티렌 단열재($t = 5$ mm)로 마감하였다. 이 때 냉각 용기 내부는 각 조건에 따라 고압 질소탱크(20 MPa)를 이용하여 가압하였으며 질소 탱크에 부착된 압력조정기(Regulator)를 이용하여 용기 내부의 압력을 일정하게 유지토록 하였다.

장치의 각 부분의 온도를 측정하기 위하여 각 수용액 팩과 냉각용기 내부, 그리고 항온조 내부에 T-type의 열전대를 설치하였다. 특히 수용액의 온도를 측정하기 위해 팩의 외표면에 열전대를 접착제로 고정시킨 후 소량의 실리콘접착제로 도포하여 브라인으로의 열전달에 의한 측정오차를 줄이고자 하였다. 비록 팩의 외표면에 열전대를 접착시켜 수용액의 온도측정에 시간지연을 가져올 수 있지만, 팩 내부에 열전대를 설치할 경우 열전대 자체에서 나타나는 수 mA의 미소전류가 과냉각수용액의 해소에 영향을 미치는 것을 배제코자 하였다. 열전대를 통해 측정된 데이터는 데이터 로거(Agilent 34970A)와 계측용 프로그램(HP-VEE)을 이용하여 2초 간격으로 PC에 저장하였다. 실험 중 냉각용기에 가해지는 압력은 냉각용기 상부에 설치된 압력계(실리콘 다이어램식)의 지시계를 육안으로 관측하였다.

2.2 실험방법

EG 3 mass% 수용액에 대한 물성은 참고문헌⁽¹²⁾

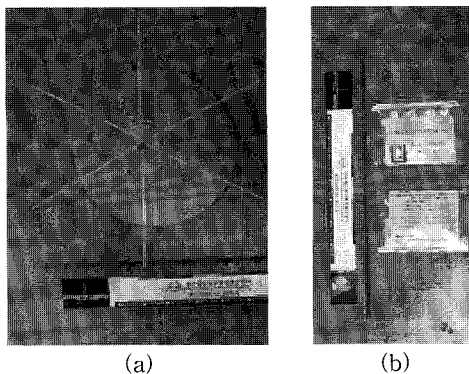


Fig. 2 Photograph of experimental device (a) pack stage (b) aqueous solution pack.

를 참고하였으며 각 항목은 EG 0 mass%와 14 mass%의 값에서 보간하여 구하였다. 이에 따른 수용액의 동결점(T_{fp})은 $-1.1\text{ }^\circ\text{C}$ 이며 본 실험에서 측정된 값($-1.05\text{ }^\circ\text{C}$)과 5% 오차범위 내에서 일치한다. 냉각실험에 사용된 냉각속도 및 냉각용기의 압력을 Table 1에 나타내었다. 냉각속도는 매분마다 강하하는 수용액의 온도차를 의미한다. 냉각속도는 공급되는 저온 브라인온도장치 및 순환유량 조절용 항온조 출구 측 밸브를 이용하여 그 크기를 조절하였다. 수용액이 자연해소가 되어 냉각용기 내의 수용액 팩 모두가 얼음으로 변하면 실험을 중지하였으며 각 압력조건별로 5회 이상씩 반복적으로 실험을 실시하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1 수용액의 냉각특성

Fig. 3은 본 실험을 통해 얻어진 냉각곡선의 한 결과로서 $T_{bri} = -25\text{ }^\circ\text{C}$, $G_{bri} = 10.8\text{ LPM}$, $P_{vessel} = 505\text{ kPa}$ 조건에서 냉각용기 안의 수용액 팩의 온도변화를 나타내는 그래프이다. 냉각이 진행되다가 팩 내부의 과냉각 수용액이 동결되어 온도가 급속하게 상승함을 알 수 있다. 다만 동결 직후 팩의 측정온도가 동결점보다 약 $2\text{ }^\circ\text{C}$ 낮은 값을 가리키고 있는데, 이는 측정점 온도가 팩 속에 생성된 얼음과 나머지 수용액에 의한 혼합평균온도와 팩 외측 저온브라인 온도 사이의 값으로서 다소 브라인온도에 의한 열전달의 영향을 받고 있는 것으로 추정된다. 본 실험에서는 해소직전의 온도를 해소점(T_{dp}), 수용액의 동결점(T_{fp})과의 차이 ΔT 를 과냉도 (Supercooling degree)로 정의하였다.

3.2 가압의 영향

Fig. 4는 $T_{bri} = -15\text{ }^\circ\text{C}$, $G_{bri} = 7\text{ LPM}$ 의 냉각브라

Table 1 Experimental test condition

T_{bri} [$^\circ\text{C}$]	G_{bri} [LPM]	U_{sol} [K/min]	P_{vessel} [kPa]
-15	7	0.10	101
	10.8	0.14	202
-25	7	0.13	303
	10.8	0.16	404
			505

인을 공급하며 얻어진 냉각속도 0.1 K/min 에 대하여 각각의 압력 하에서 수용액 팩의 과냉도 결과를 나타낸 것이다. 각 압력 별로 과냉도의 분포가 나타나고 있으며 전체적으로 압력이 증가함에 따라 과냉도가 증가하는 경향을 보이고 있다. 분포를 정성적으로 파악하기 위해 각 압력에 대한 과냉도값에 대하여 평균값을 구하였다. Fig. 5는 수용액 압력변화에 따른 각 냉각속도 별 평균과냉도를 측정값 편차와 함께 나타낸 그래프이다. 평균과냉도는 전 구간에 걸쳐서 실측값보다 1.06 K 큰, 한편으로는 1.04 K 작은 편차값을 보이고 있다. 그 결과, 비교적 냉각속도가 큰(0.16 K/min) 경우를 제외하고는 수용액 압력이 증가할수록 평균과냉도가 증가하는 경향을 보이고 있다. 또한 수용액 압력이 대기압(101 kPa)일 때 전체 냉각속도에서 1.92 K ($6.86 \sim 8.78\text{ K}$)의 평균과냉도 폭을 보였지만, 압력이 증가할수록 그 폭은 증가하여 505 kPa 일 때에는 3.91 K ($7.19 \sim 11.1\text{ K}$)의 큰 폭을 보였다. 또한 냉각속도 전체를 포함시켜 관측된 과냉도 폭은 수용액 압력이 증가함에 따라 비례하여 증가하는 경향을 보였다. 이는 대기압 하에서의 과냉도 폭과 비교하여 수용액의 가압압력이 증가할수록 과냉각 해소를 억제하는 효과가 커짐을 의미한다. 이상으로부터 동일한 냉각속도 조건에서 압력이 증가할수록 평균 과냉도가 비례하여 증가하는 경향을 보였으며 수용액의 가압은 과냉각 해소 억제에 기여함을 확인하였다.

3.3 냉각속도의 영향

본 연구에서는 압력과 함께 냉각속도를 중요

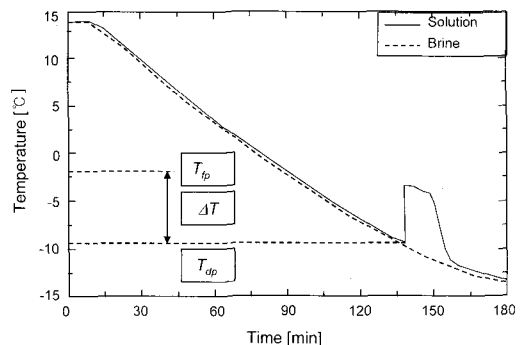


Fig. 3 Cooling and dissolution pattern of solution ($T_{bri} = -25\text{ }^\circ\text{C}$, $G_{bri} = 10.8\text{ LPM}$, $P_{vessel} = 505\text{ kPa}$).

인자로 간주하였으며 각각의 냉각속도별로 30개 이상의 데이터를 가지고 그래프를 표기하였다.

Fig. 6은 냉각속도 조건으로부터 얻어진 과냉도를 수용액 압력 별로 정리한 것이다. 냉각속도가 증가할수록 과냉도의 분포폭은 줄어들고 그 크기가 작아짐을 알 수 있다. Fig. 7은 대기압 조건에서 냉각속도에 따라 과냉도 영역에 따른 과냉각 해소횟수의 분포를 나타낸 그래프이다. 확률 W는 냉각실험의 총 횟수에 대해서 발생된 횟수의 비율로 정의된다. 과냉도는 5.0 K부터 12.0 K 까지 0.5 K 구간간격으로 각 구간에서 발생된 횟수에 대한 비율로 표기하였다. 냉각속도가 0.16 K/min 일 때는 과냉각 해소 영역이 과냉도 6.5~8 K이내에서 전부 나타나며 냉각속도가 작아질수록 해소온도가 대체로 낮아져서 냉각속도 0.10 K/min 조건에서는 과냉도 7.0~9.0 K영역으로 이동하는 것을 확인할 수 있다. 하지만 전체적으로

보면 과냉각 해소영역이 매우 협소한 것을 알 수 있으며 모든 냉각속도에 걸쳐 과냉도 7.5~8.0 K 영역에 60%이상 분포하는 경향을 보였다. Fig. 8은 수용액에 가해지는 압력이 202 kPa일 때의 실험결과를 나타낸다. 냉각속도가 둔화될수록 101 kPa의 경우보다는 약간 해소점이 높아진 영역에서 분포하는 것을 확인할 수 있으며, 분포 영역도 이전보다는 넓어지는 경향을 보여주고 있다. Fig. 9는 압력 303 kPa 조건에서의 실험결과를 나타낸 그래프이다. 냉각속도 0.16 K/min의 경우에는 여전히 협소한 영역(7.0~8.5 K)에서 해소점이 분포하지만 0.14 K/min의 경우는 7.5~9.0 K, 0.13, 0.10 K/min은 7.5~9.5 K 영역으로 점차적으로 과냉도가 증가하는 경향을 확인할 수 있다. Fig. 10과 Fig. 11은 수용액에 가해지는 압력이 각각 404 kPa과 505 kPa일 때의 실험결과를 나타내는 그래프로서 이전의 경우들보다는 뚜렷하게

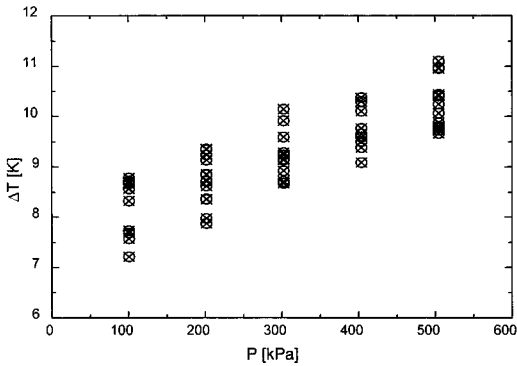


Fig. 4 Relation between pressure and supercooling degree ($U_{sol} = 0.10$ K/min).

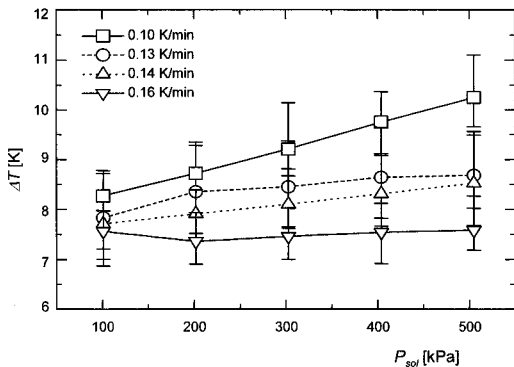


Fig. 5 Relation between the solution pressure and the mean supercooling degree.

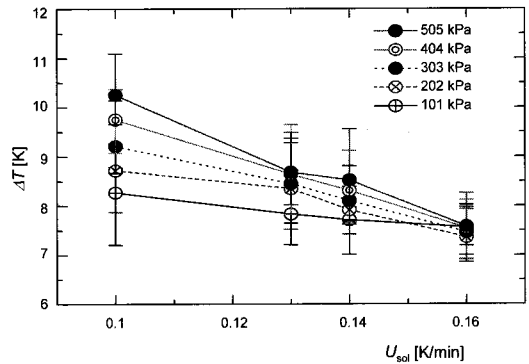


Fig. 6 Relation between cooling rate and supercooling degree.

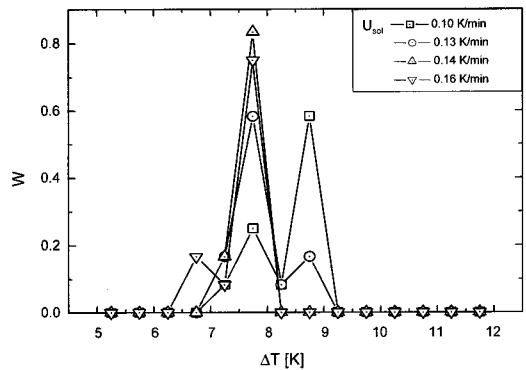


Fig. 7 Relation between frequency distribution and supercooling degree at 101 kPa.

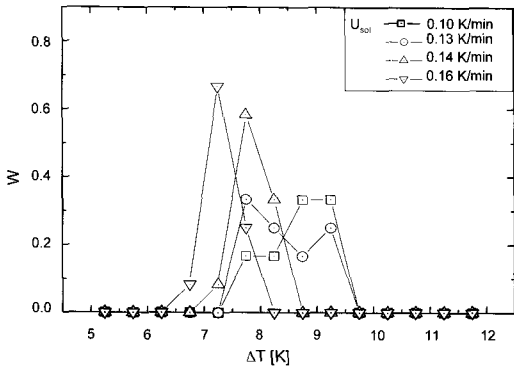


Fig. 8 Relation between frequency distribution and supercooling degree at 202 kPa.

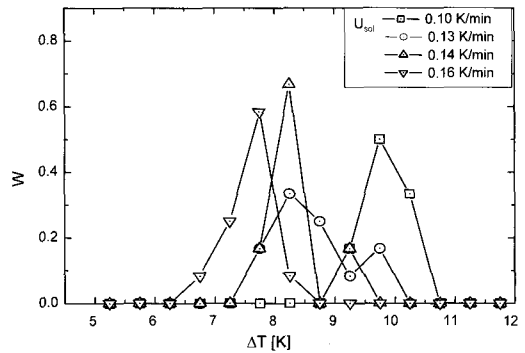


Fig. 10 Relation between frequency distribution and supercooling degree at 404 kPa.

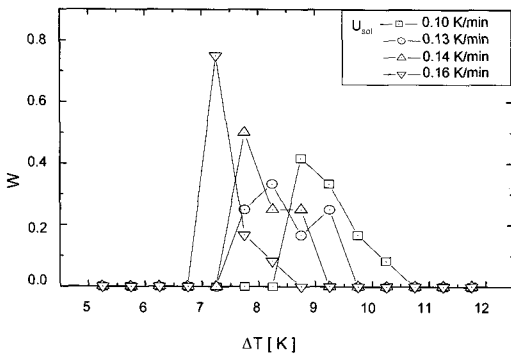


Fig. 9 Relation between frequency distribution and supercooling degree at 303 kPa.

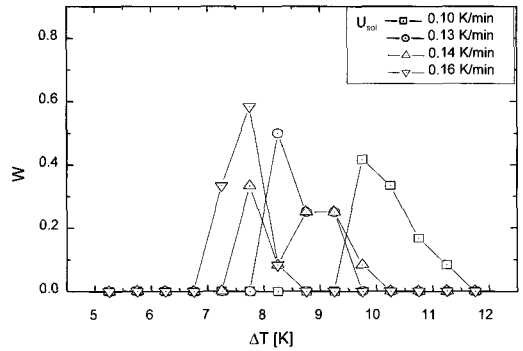


Fig. 11 Relation between frequency distribution and supercooling degree at 505 kPa.

과냉각 해소가 지연되어 과냉도가 커지는 것을 확인할 수 있다. 특히 냉각속도가 0.10 K/min의 경우에는 더욱 뚜렷하게 나타나서 101~303 kPa의 경우보다 과냉도가 훨씬 크게 나타나며 전체적으로 9.0 K 이상의 과냉도 분포를 보였다. 이로부터 수용액의 가압에 의한 과냉각 해소 역제는 냉각속도가 클 때 보다 작을 때 크게 나타남을 확인하였다.

실험의 결과들을 종합하여 볼 때 전체적으로 냉각용기 내부에 가해지는 압력이 증가할수록 해소온도가 낮아 수용액의 과냉도가 증가하는 경향을 보인다. 온도가 감소함에 따라 공기는 물에 잘 용해하는 것으로 알려져 있다. 또한 Henry의 법칙에 따르면 유체에 용해된 공기의 양은 유체의 압력에 비례하고 온도에 반비례하는 것으로 나타났다. Hozumi등에 의하면 순수(Pure Water)를 이용한 정적 상태의 과냉각실험결과로부터 물 내부의 공기가 과냉각 해소의 요인이 될 수도 있

다고 밝힌 바 있다.⁽¹⁰⁾ 즉 온도가 내려가서 과냉각이 된 수용액은 공기의 용해도를 증가시켜 불균일 핵생성을 일으키기 쉽게 하지만, 과냉각 상태의 수용액에 압력을 증가시키면 과냉각수용액 내의 증기(기포)의 발생은 Henry법칙에 의해 억제될 것으로 예상된다. 특히 본 실험의 경우 수용액은 밀폐된 팩 속에 존재하므로 용존 공기량이 일정한 상태에서 냉각에 의한 온도 감소에 따라 어느 정도 증가하다가 멈출 것으로 예상된다. 따라서, 압력의 증가와 함께 냉각속도를 느리게 하는 것이 기포의 발생빈도와 발생속도를 더디게 하여 과냉각해소를 억제하는 데 기여하는 것으로 추정된다.

4. 결론

EG 3 mass% 수용액을 냉각속도 0.1~0.16 K/min의 범위에서 압력조건 101~505 kPa에 대하여 과

냉각실험을 실시하였다. 그 결과,

(1) 냉각속도 0.1~0.16 K/min의 범위에서 얻어진 수용액의 과냉도 폭은 수용액 압력의 증가에 비례하여 증가하였다.

(2) 동일한 냉각속도 조건에서 압력이 증가할수록 평균 과냉도가 비례하여 증가하였으며 수용액의 가압은 과냉각 해소 억제에 기여하였다.

(3) 동일 수용액 압력 하에서 냉각속도가 큰 조건에서 과냉도가 작게, 냉각속도가 작은 조건에서 과냉도가 크게 나타났다.

(4) 본 실험조건을 통하여 냉각속도를 작게, 수용액압력을 크게 할수록 과냉각 해소를 억제하는 경향을 확인하였다.

후 기

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

참고문헌

1. Kozawa, Y., Aizawa, N. and Tanino, M., 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. Seung, H., Hong, H. and Kang, C., 2004, Continuous ice slurry formation using by a plate heat exchanger, *Proceeding of the SAREK 2004 Winter Annual Conference*, pp. 33-38.
3. Baek, K.M., Hong, H. and Kang, C., 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. Park, Y.H. and Ryu, J.I., 1999, Freezing characteristics of still water under a sub-cooling condition, *The Journal of Energy Engineering*, Vol. 8, No. 4, pp. 576-582.
5. Chu, M.S., Yoon, J.I., Kim, J.D., Kamata, Y. and Kato, T., 1997, Analysis of cooling phenomenon of water with the supercooled, *The Journal of KSME*, Vol. 21, No. 7, pp. 862-872.
6. Sanz, P.D., Otero, L., de Elvira, C. and Carrasco, J.A., 1997, "Freezing processes in high-pressure domains", *International Journal of Refrigeration* Vol. 20, No. 5, pp. 301-307.
7. Chevalier, D., Le Bail, A. and Ghoul, M., 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.
8. Otero, L. and Sanz, P.D., 2006, High pressure shift freezing : Main factors implied in the phase transition time, *Journal of Food Engineering*, Vol. 72, No. 4, pp. 354-363.
9. Lee, D.G., Kim, B., Peck, J.H., Hong, H. and Kang, C., 2006, Ice slurry formation of a solution in a pressurized plate heat exchanger, *The Journal of SAREK*, Vol. 18, No. 7, pp. 596-602.
10. Hozumi, T., Saito, A., Okawa, S. and Matsumura, T., 2002, Effect of bubble nuclei in freezing of supercooled water, *International Journal of Refrigeration* Vol. 25, pp. 243-249.
11. Kang, C. Shon, K., Peck, J.H. and Hong, H., 2002, Adhesion of ice slurry in an aqueous solution cooling with stirring, *The Journal of SAREK* Vol. 14, No. 12, pp. 1071-1077.
12. International institute of refrigeration, Thermophysical properties of liquid secondary refrigerant : Ethylene Glycol and Propylene Glycol, p. 80.