

계면활성제 농도가 빙결정의 입자크기에 미치는 영향

박 기 원* · 稻 葉 英 男** · 오 후 규***

Growth of Ice Crystal with Concentration of Surfactant in Water Solution

K-W Park* · H-Inaba** · H-K Oh***

Key words : Surfactant(계면활성제), Water solution(수용액), Growth of ice crystal(빙결정 성장), Ice slurry(빙수 슬러리), Ice thermal storage system(빙축열 시스템)

Abstract

Recently, a thermal energy storage system has been developed actively for the purpose of saving energy and reducing the peak electrical demand. Especially, ice slurry is a promising working fluid for low temperature energy storage systems. A flow of ice crystals has a large cooling capacity as a result of the involvement of latent heat. However, there are still problems related to the recrystallization of ice crystals for realizing long term storage and long distance transportation. To find improvements for this, a method for the creation of ice crystals resistant to recrystallization has been proposed and researched by the use of an antifreeze protein (AFP) solution etc.

In the present study, it has been investigated the growth of ice crystal in several kinds of water solution added non-ionic surfactant. The results shows that size of ice crystal was smaller with increasing in added surfactant. And ice crystal was not increased with added surfactant.

기 호 설 명	
C_{sol} : 시험수용액의 질량농도 [mass%]	h_{BE} : 시험용기의 높이 [mm]
C_{sur} : 계면활성제의 첨가농도 [ppm]	N : 빙결정수
d_{BE} : 시험용기의 내경 [mm]	n_w : 교반날개의 회전수 [s^{-1}]
d_{ice} : 빙결정의 입자직경 [mm]	T_b : 냉각브라인온도 [K]
d_{m32} : 빙결정의 체적-면적 평균직경 [mm]	T_{fi} : 빙핵물질 투입시의 수용액온도 [K]
d_w : 교반날개의 직경 [mm]	T_{fs} : 수용액 초기 농도에 대한 응고온도 [K]
	u_{sol} : 수용액의 주속도 [m/s]
	ΔT_{fi} : 빙핵 투입 과냉각도 [K]

* 여수대학교 냉동공학과
** 岡山大學 大学院 自然科學研究科
*** 부경대학교 기계공학부

ΔT_{fs} : 브라인 과냉각도 [K]

1. 서 론

지구가 온난화되는 문제나 여름철에 주야간의 전력수요격차가 커지는 문제 등이 대두되면서 환경보존에 효과적이면서 에너지를 효율적으로 이용할 수 있는 기술개발에 박차를 가하고 있다. 그 대책 중 하나로써, 소비전력부하의 평준화가 가능한 빙축열 시스템의 도입이 추진되고 있는 실정이다¹⁾.

특히 최근에는 static형 제빙에서의 문제점을 해소하면서 미세한 slurry모양의 얼음을 생성함으로써 축열매체인 얼음입자를 쉽게 수송할 수 있는 dynamic형 제빙에 대한 관심이 높아지고 있다^{2,5)}. 이처럼 빙수 슬러리는 큰 축열밀도와 우수한 유동성을 지니고 있어 냉열축열수송매체로 주목받고 있지만, 얼음으로 인해 전열면 위에 빙결정이 부착하거나 얼음끼리 응집하는 등의 문제가 제기되고 있다.

이러한 빙결정의 응집성을 억제하기 위한 연구로서, Grandam 등^{6,7)}과 Yabe 등⁸⁾은 부동화단백질 (antifreeze protein, AFP)이나 이와 분자구조가 유사한 실란 카플링제(silane coupling agent, SCA)를 빙수 슬러리에 적용할 것을 제안하고 있다. 그러나 이들은 고가로 일반화되지는 못한다.

따라서 본 연구에서는 새로운 빙결정 성장 억제제로서 계면활성제에 주목하였다. 본 연구에서는 이러한 계면활성제의 첨가농도, 유동속도 등이 빙결정 성장에 어떠한 영향을 미치는지에 대해 실험적으로 검토하였다. 즉, 계면활성제 첨가와 주속도 변화에 따른 빙결정의 입자크기와 그 분포도를 살펴보았다.

2. 시료의 물성

유기물질로는 동결방지제로 사용되는 유기염인 초산칼륨(Potassium Acetate, CH₃COOK)과 부동액이나 빙결완화제로 널리 사용되는 알코올계인 프로필렌글리콜(Propylene Glycol, C₃H₈O₂)을 선정하였으며, 무기물질 용질로는 일반적으로 축냉제나 브라인으로 사용되는 무기염인 염화나트륨(Sodium Chloride, NaCl)을 선정하였다. Table

Table 1 Properties of water solutions.

Solute	Chemical formula	Molecular weight	ΔT_{fs} [K] at 1.7mass%
Potassium Acetate	CH ₃ COOK	98.14	0.66
Propylene Glycol	C ₃ H ₈ O ₂	76.10	0.40
Sodium Chloride	NaCl	58.44	1.10

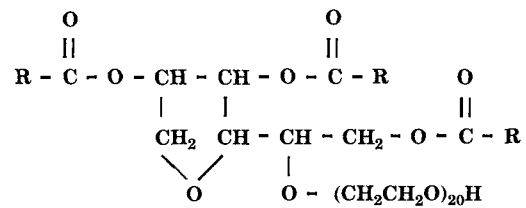


Fig. 1 Molecular structure of surfactant.

1 에는 사용 수용액의 물성값을 나타내었다.

계면활성제로는 빙결정끼리 합체되는 것을 막는 분산제로서 크래프트점(Kraft point)이 없어 저온에서도 사용할 수 있을 것으로 판단되는 비이온계인 TOPOES(trioleatepolysorbate)를 계면활성제로 사용하였다. Fig. 1은 이 계면활성제의 분자구조를 나타낸다.

3. 실험장치 및 실험방법

Fig. 2는 실험장치의 개략을 나타낸 것이다. 본 실험장치는 시료를 냉각하는 저온항온조, 교반기를 포함한 시료교반계, 시험용기 및 시료온도를 측정하는

Table 2 Shear velocity and specification of test beakers

Inner diameter of beaker d_{BE} [mm]	50	50	55
Diameter of stirrer d_w [mm]	24	24	34
d_w/d_{BE}	0.48	0.48	0.62
Number of rotation n_w [s ⁻¹]	15	20	20
Shear velocity u_{sol} [m/s]	0.21	0.28	0.41

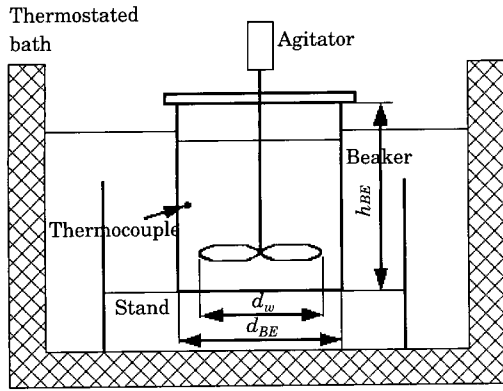


Fig. 2 Schematic diagram of experimental apparatus.

온도측정계로 구성된다. 저온항온조는 조내 크기 400×500×350mm이고, -35℃에서 상온까지 ±1℃ 범위내에서 일정온도로 유지되도록 설계되어 있다. 또 저온항온조내의 냉각브라인으로는 농도 45mass%인 에틸렌글리콜 수용액을 사용하였다.

Table 2에는 본 실험에 사용한 시험용기와 교반기의 사양 및 운전상태를 나타내었다.

시험수용액의 온도를 측정하기 위해 0.3mm인 T형 열전대를 직접 시험용기내의 시험수용액 속에 삽입하였는데, 열전대 자체가 시험수용액의 유동을 방해할 가능성이 있어, 본 실험에서는 시험수용액 온도측정시에만 시험용기내 시료에 열전대를 삽입하였다.

본 실험에 들어가기 전에 3종류의 계면활성제 첨가수용액을 교반하면서 냉각한 결과 비교적 안정하게 과냉각상태를 유지하는 것을 관찰할 수 있었다. 이 때문에 시험수용액으로부터 제빙할 때 서로 다른 과냉각도에서 과냉각상태를 해소시키면 수용액의 초기 빙결정량이 달라져 계면활성제에 의한 빙결정의 응집방지 및 성장억제효과를 정량적으로 평가하기 곤란하다고 생각된다. 따라서 본 연구에서는 수용액 속의 초기 빙결정량을 일정하게 하기 위하여 일정한 과냉각도에서 자체 제작한 빙핵물질인 빙결정¹⁰⁾을 투입하였다.

본 연구에서 사용한 빙핵 투입 과냉각도 ΔT_{fi} 는 식 (1)을 사용하여 구하였고, 빙핵 투입후에 빙결정 성장의 구동력이 되는 냉열량을 결정하는 냉각브라인온도 T_b 는 식 (2)의 관계를 이용하였다. 그

리고 빙결정의 입자경을 평가할 때 체적-면적 평균 직경¹⁰⁾ d_{m32} 를 사용하였는데, 이는 식 (3)과 같이 정의된다. 여기서, d_{ice} 는 얼음입자의 직경이고, N은 빙결정입자의 개수이다.

$$\Delta T_{fi} = T_{fs} - T_{fi} \quad (1)$$

$$\Delta T_{fk} = T_{fs} - T_b \quad (2)$$

$$d_{m32} = \frac{\sum (d_{ice}^3 \times N)}{\sum (d_{ice}^2 \times N)} \quad (3)$$

4. 실험결과 및 고찰

4.1 계면활성제의 농도와 주속도에 따른 얼음입자의 성장거동

Fig. 3은 농도 $C_{sol}=1.7\text{mass}\%$ 인 초산칼륨(PA) 수용액에 계면활성제의 첨가농도 C_{sur} 를 0ppm에서 5000ppm까지 변화시키면서 저온항온조에서 냉각한 뒤 빙핵물질인 빙결정을 투입한지 2시간 후에 시험수용액 안에 존재하는 빙결정의 입자경 d_{ice} 의 분포를 나타낸 것이다. 실험조건은 시험수용액의 주속도 $u_{sol}=0.21\sim 0.41\text{m/s}$ 이고, 브라인의 과냉각도 $\Delta T_{fk}=1.0\text{K}$ 이다.

Fig. 3에서와 같이 계면활성제의 첨가농도를 증가시킬수록 시험수용액 안에 생성된 빙결정의 입자경 d_{ice} 가 큰 영역이 줄어들고, 전체적인 입자분포영역도 축소하는 경향을 볼 수 있다.

이것은 계면활성제가 시험수용액 안의 빙결정 표면에 흡착됨에 따라 계면활성제간의 인력이 작용하여 빙결정 상호간의 응집을 방해하기 때문이라고 생각된다. 또 한 가지는 빙결정 표면에 흡착된 계면활성제가 열저항으로 작용하여 얼음결정의 성장을 억제하는 것이라 추측된다. 따라서, 계면활성제를 수용액에 첨가함으로써 비교적 균일한 입자경을 가진 빙결정이 생성됨을 알 수 있다. 이 때문에 축열매체인 빙결정을 배관으로 수송하는 경우에는 높은 IPF로 slurry를 수송할 수 있고, 배관의 폐색도 어느 정도 회피할 수 있을 것으로 기대된다.

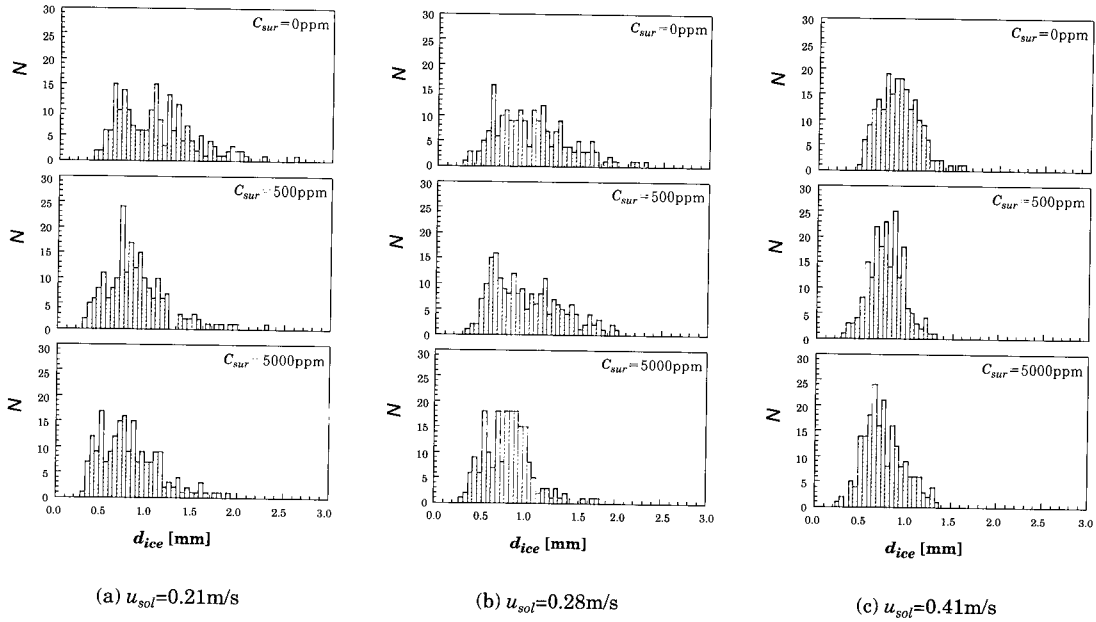


Fig. 3 Distribution of ice crystal size(Solute : Potassium Acetate, $C_{sol}=1.7\text{mass}\%$, $\Delta T_{fk}=1.0\text{K}$, $\Delta T_{fs}=1.0\text{K}$).

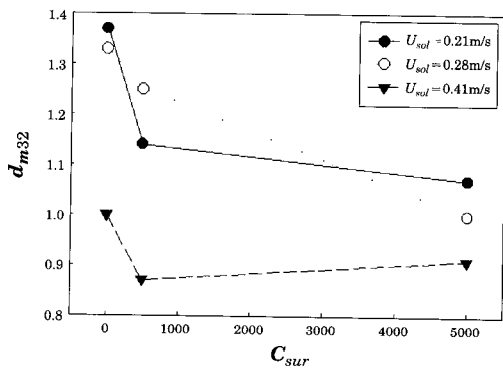


Fig. 4 Change of mean diameter of ice crystal.

또 Fig. 4는 Fig. 3에서와 동일한 조건에서 체적-면적 평균 입자경의 변화를 나타낸 것인데, 그림에서와 같이 전체적으로는 계면활성제의 첨가에 따라 평균 입자경이 작아져 계면활성제에 의한 효과가 있는 것으로 판단된다. 그러나 주속도가 작은 $u_{sol}=0.21\text{m/s}$ 및 0.28m/s 의 조건에서보다 주속도가 큰 $u_{sol}=0.41\text{m/s}$ 의 조건에서 계면활성제의 첨가농도 C_{sur} 에 의한 빙결정의 성장 억제효과가 그다지 크지 않음을 알 수 있다.

그 이유는 수용액의 주속도 u_{sol} 가 증가함에 따라 시험용기벽면에서의 수용액 유동에 의한 전

단력이 증대하기 때문으로 추측된다.

4. 2 계면활성제의 농도와 수용액의 종류에 따른 얼음입자의 성장거동

브라인의 과냉각도 $\Delta T_{fk}=1.0\text{K}$ 인 조건에서 계면활성제를 첨가한 3종류 수용액에 빙핵생성물질을 투입하였고, 각각 1시간, 2시간 후에 시험수용액에 존재하는 빙결정의 입자경을 살펴보았다.

Fig. 5는 초산칼륨(PA) 수용액에 빙결정을 투입한 결과를 나타낸 것이다. 1시간 후인 (a)에서는 계면활성제를 첨가하여도 빙결정의 입자직경분포는 큰 차이를 보이지 않았다. 투입 2시간 후인 (b)에서는 계면활성제를 첨가함에 따라 큰 입자직경의 빙결정수가 약간 감소하고, 입자들의 분포도 약간 좁은 범위로 됨을 알 수 있다.

Fig. 6은 프로필렌글리콜(PG) 수용액에서의 결과를 나타낸 것이다. 1시간 후인 (a)에서는 계면활성제를 첨가하여도 빙결정 입자들의 분포에서는 큰 차이를 보이지 않아, PA수용액을 이용한 경우와 같은 양상을 보였다. 2시간 후인 (b)에서는 계면활성제를 첨가함에 따라 큰 입자직경의 빙결정수가 다소 감소하고, 입자들의 분포도 좁은 범위에

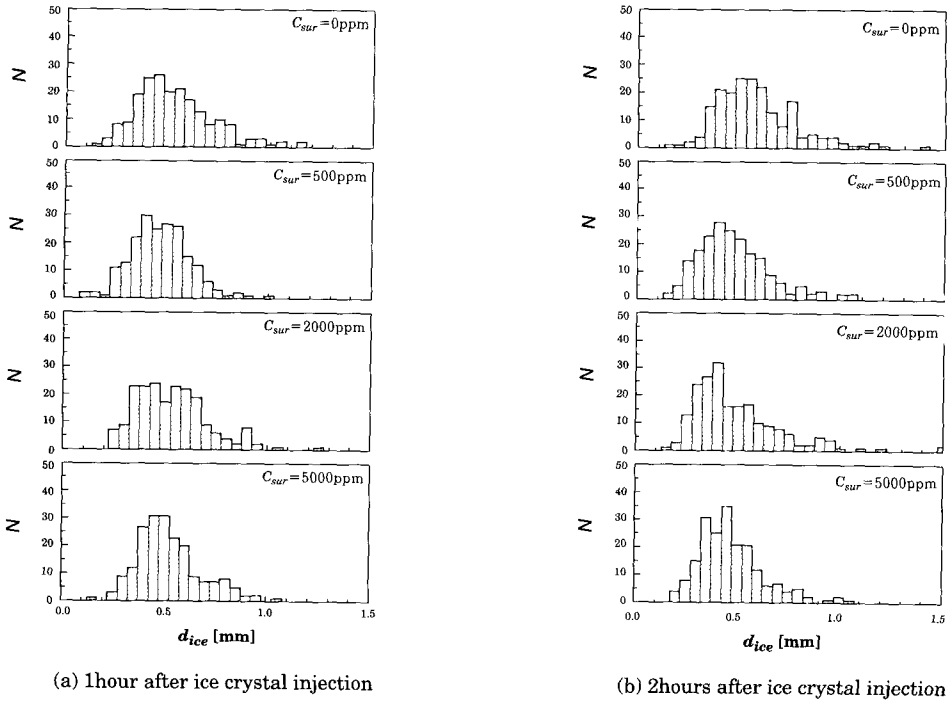


Fig.5 Distribution of ice crystal size in Potassium Acetate solution ($C_{sol}=0.3\text{mol}$, $\Delta T_{fi}=1.0\text{K}$, $\Delta T_{fk}=1.0\text{K}$).

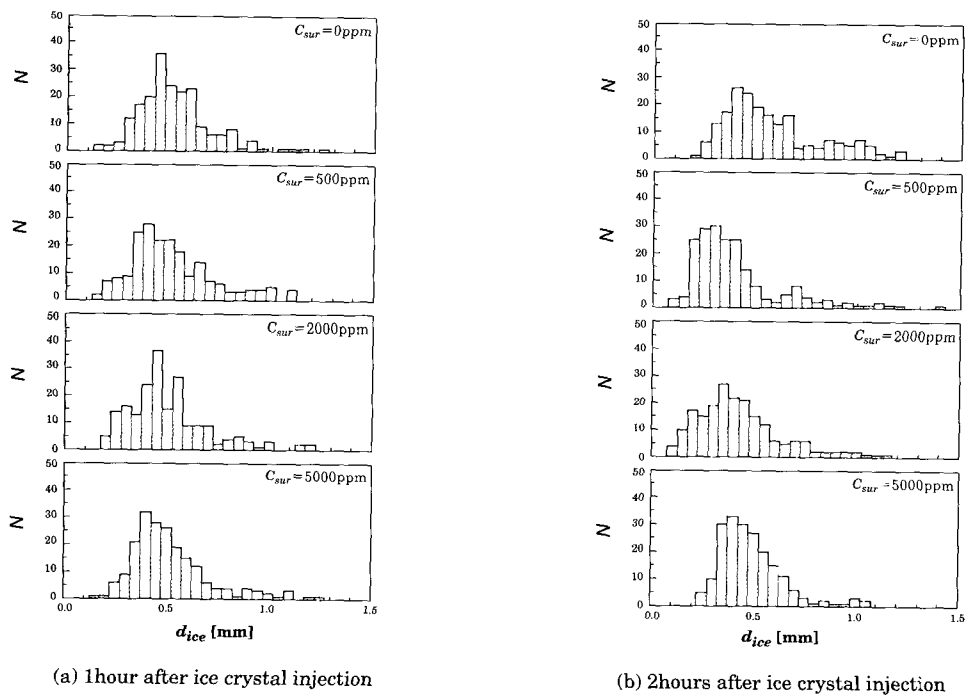


Fig. 6 Distribution of ice crystal size in Propylene Glycol solution ($C_{sol}=0.3\text{mol}$, $\Delta T_{fi}=1.0\text{K}$, $\Delta T_{fk}=1.0\text{K}$).

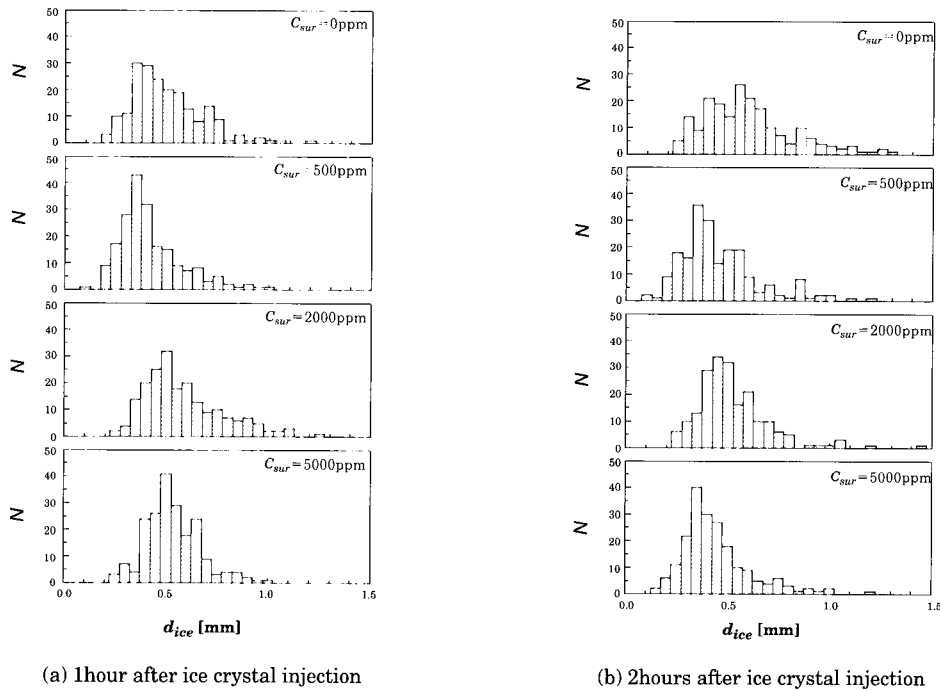


Fig. 7 Distribution of ice crystal size in Sodium Chloride solution ($C_{sol}=0.3\text{mol}$, $\Delta T_f=1.0\text{K}$, $\Delta T_f=1.0\text{K}$).

분포함을 알 수 있다. 또, $C_{sur}=0\text{ppm}$ 의 경우 시간의 경과에 따라 전체적으로 입자직경이 커지는 쪽으로 분포하고 있으나, 계면활성제를 첨가한 경우에는 시간이 경과하여도 입자들의 분포범위는 그다지 변화하지 않는 것을 볼 수 있다.

Fig. 7은 염화나트륨(SC) 수용액에서의 결과를 나타낸 것이다. 1시간 후인 (a)에서는 PA수용액과 PG수용액의 경우처럼 계면활성제를 첨가하여도 빙결정 입자들의 분포에 대해서는 큰 변화는 볼 수 없었다. 2시간 후인 (b)에서 계면활성제를 첨가한 수용액으로부터 생성된 빙결정이 큰 입자직경의 수가 줄어드는 경향이고, 입자들의 분포범위도 좁아지는 경향을 나타내고 있는데, 이는 PA수용액 및 PG수용액의 경우와 비슷한 양상이다. 또, $C_{sur}=0\text{ppm}$ 의 경우에는 시간이 경과함에 따라 큰 입자들의 수가 증가하는 경향을 보이지만, 계면활성제를 첨가한 경우에는 시간이 경과하여도 입자들의 분포범위에는 변화가 거의 없는 모습이 관찰되었다.

Fig. 8은 각 수용액에 첨가한 계면활성제의 농도

와 경과시간에 따라 빙결정 입자의 체적-면적 평균 직경을 나타낸 것이다.

각 수용액에서 빙결정 투입 1시간 후에는 계면활성제를 첨가하여도 빙결정이 커지는 경향을 나타내고 있다. 그러나 시간이 경과함에 따라 빙결정의 입자 직경은 전체적으로 작아지고 있음을 알 수 있다. 또, $C_{sur}=0\text{ppm}$ 이나 500ppm의 경우에는 시간이 경과함에 따라 전체적으로 입자직경이 커지는 경향을 보이고 있지만, 계면활성제를 첨가한 $C_{sur}=2000\text{ppm}$ 이나 5000ppm의 경우에는 시간이 경과함에도 불구하고 평균입자경에 변화가 없거나 오히려 작아지는 것을 알 수 있다.

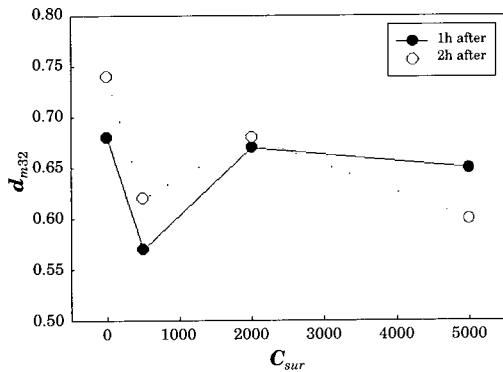
따라서 계면활성제를 첨가함에 따라 빙결정의 성장을 어느 정도 억제할 수 있는 효과가 있음을 짐작할 수 있다.

5. 결 론

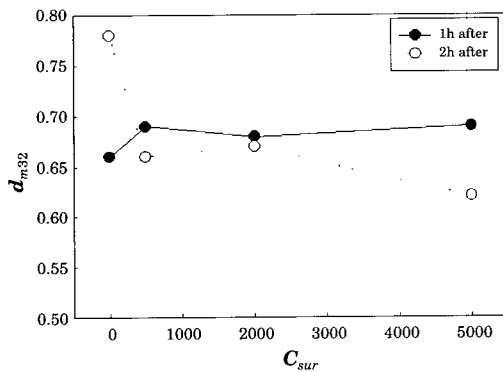
(1) 계면활성제 첨가수용액에 계면활성제의 농

도를 변화시켜 봄으로서 농도가 짙어질수록 빙결정의 입자직경이 작아졌다.

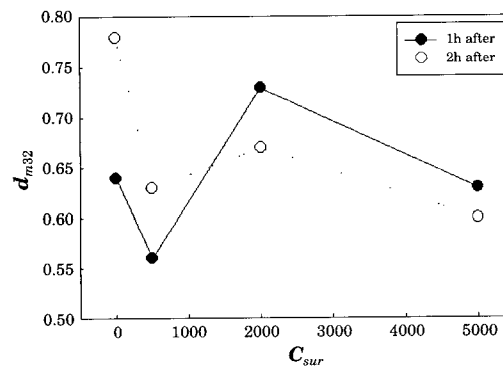
(2) 주속도가 작은 조건에서는 계면활성제의 첨가에 의해 빙결정의 성장억제효과가 일부 나타났



(a) Potassium Acetate water solution



(b) Propylene Glycol water solution



(c) Sodium Chloride water solution

Fig. 8 Change of mean diameter of ice crystal.

으며, 주속도가 빠를수록 수용액에서 생성되는 빙결정의 크기가 작아졌다.

(3) 계면활성제를 첨가하여도 빙결정의 입자크기에 그다지 큰 변화는 없지만, 다소 감소하는 경향을 보였다.

(4) 빙핵투입후 시간이 지남에 따라 계면활성제를 첨가하지 않은 경우에는 빙결정이 성장하지만, 첨가한 경우에는 빙결정의 성장이 둔화됨을 알 수 있었다.

참고 문헌

1. 박승상, 백중현, 2000, "빙축열과 에너지절약 및 환경문제", 기계저널, Vol.40, No.4, pp.40~44.
2. 박기원, 1998, "빙축열 시스템의 현재와 전망", 냉동공조기술, Vol.15, No.4, pp.119~131.
3. Onojima, H., Takemoto, Y., Fukushima, M. and Takemoto, K., 1991, "A study on the hydraulic transportation of ice-water mixture for district cooling systems", Proc. 1st ASME/JSME Fluids Engineering Conference, pp.241~246.
4. 윤석만, 김종보, 2000, "지역냉방시스템에의 적용을 위한 마찰저항감소 첨가물 특성 연구", 설비공학 논문집, Vol.12, No.3, pp.251~257.
5. 岩宮正治, 今井智將, 1998, "氷水搬送システムの研究開発(基礎實驗結果報告と今後の展望)", ヒートポンプとその應用, No.46, pp.50~53.
6. Grandum, S., 矢部彰, 中瞬和哉, 田中誠, 竹村文男, 小林康徳, Frivik, P. E., 1997, "不凍化蛋白質を利用する氷スラリーの結晶構造のマイクロな研究", 日本機械學會論文集B, Vol.63, No.607, pp.1029~1034.
7. Grandum, S., Yabe, A., Tanaka, M., Takemura, F. and Nakagomi, K., 1997, "Characteristics of Ice Slurry Containing Antifreeze Protein for Ice Storage Applications", Journal of Thermophysics and Heat Transfer, Vol.11, No.3, pp.461~466.
8. 齊藤剛士, 矢部彰, 稻田孝明, 張旭, 田中誠, 1999, "シランカップリング劑を利用した氷スラリー生成機構のマイクロ觀察", 日本機械學會論文集B, Vol.65, No.630, pp.463~468.
9. 박기원, 三浦秀俊, 堀部明彦, 稻葉英男, 2000, "유기수용액에 의한 냉각관내 연속제빙시의 제빙량", 에

너지공학, Vol.9, No.3, pp.221~227.

- 10. 分體工學研究會編, 1975, "粒度測定技術", 日刊工業新聞社, p.6.

저 자 소 개



박기원 (朴基元)

1960년 1월 8일생. 1983년 부산수대 냉동공학과 졸업(공학사). 1985년 동 대학원 졸업(공학석사). 1993년 동 대학원 졸업(공학박사). 1999년 한국과학재단 Post-doc, (일본 岡山大). 1988~1992년 동명전문대 가스냉동과 조교수. 현재 여수대학교 냉동공학과 부교수 재직중.



稻葉英男

1947년 2월생. 1979년 일본 북해도대학 대학원 공학연구과 수료(공학박사). 캐나다 알버타 대학 박사연구생. 1980년 北見 공업대학 조교수. 1986년 미국 애리조나 대학 객원연구원. 독일 뮌헨공과대학 객원연구원. 현재 일본 岡山대학 대학원 자연과학연구과 교수 재직중.



오후규 (吳厚圭)

1948년 12월생. 1975년 부산수대 식품공학과 졸업. 1977년 동 대학원 냉동공학과 졸업(석사). 1983년 일본 와세다대학교 기계공학과 졸업(박사). 현재 부경대학교 공대 냉동공조공학과 교수 재직중.