

다공성 물질이 충전된 정방형 밀폐용기 내에서 수용성
혼합용액의 동결거동에 관한 실험적 연구
Experimental Study on the Freezing of Aqueous Binary Solution
Saturated Packed bed in a Square Cavity

최 주 열*, 김 병 철**
J. Y. Choi*, B. C. Kim**

Key Words : Aqueous Binary Solution(수용성 이원혼합용액), Porous Medium(다공성 물질),
Supercooling(과냉), Remelting(재용해), Freezing(동결)

ABSTRACT

Freezing of the binary solution (H₂O-NaCl) saturating a packed bed of spheres is investigated experimentally. The system is cooled through its top surface, and the bottom is maintained at a temperature above the liquidus. Experiments are performed on the hypolutectic side, and the cold wall temperature is lower than the eutectic point. The effects of initial mixture concentration, superheat and glass bead diameter on temperature and concentration distributions are investigated. Supercooling was observed only at early times of the freezing process for experiments with 5% initial salt concentration. Flow visualization experiments and mushy/liquid interface position observations revealed natural convection in the liquid region. Remelting phenomena was not observed at both the solid-mushy and mushy-liquid interfaces.

기 호 설 명

C = 용액의 농도, wt %
C_i = 용액의 초기농도, wt %
D_s = Darcy number, K/H²
d = 평균 직경, mm
K = 침투율, m²
H = 실험조의 높이, mm
L = 실험조의 폭, mm
N = 부력계수, $\beta(C_h - C_{eq}) / \beta(T_h - T_{eq})$

Ra* = 수정 Rayleigh number, $g \beta(T_h - T_{eq})$
KH / $\nu \alpha$
T = 온도, °C
t = 시간, s
 χ = 가로방향의 거리, mm
Z = 밑면으로 부터 측정한 수직 공간축, mm
 η = 높이방향 무차원 거리, Z/H
 θ = 무차원 온도, $(T - T_c) / (T_h - T_c)$
 ξ = 가로방향 무차원 거리, χ/L
 ϕ = 공극율

* 목포해양 전문대학

** 정회원, 조선대학교 기계공학과

첨 자

- c = 냉각벽
 eq = NaCl 초기농도의 평형상태
 h = 가열면
 i = 초기

1. 서 론

이원혼합용액의 상변화 문제는 토양의 동결과 융해, 토양을 축열체로 한 잠열축열조의 설계, 지하건축물의 단열, 연약한 토양에서의 건설기법으로 응용되는 인위적인 지반응고, 합금의 응고, 음식물과 혈액의 냉동과 보관등에 많이 적용되고 있으며 지구물리학과 공학적인 면에서 그 응용도가 증가되고 있어 현재 연구가 활발히 이루어지고 있는 분야이다. 최근에 Viskanta¹⁾는 다공성 물질에서의 상변화 문제에 대하여 그 응용과 적용범위를 광범위한 문헌을 통하여 상세히 소개하였다.

수용성 이원혼합용액의 동결은 순수한 물질의 경우와는 달리 동결이 진행되는 동안 고체상과 액체상을 구분하는 명확한 경계면을 갖지 못하나, 수용성 이원 혼합용액이 다공성물질로 충전되어 동결될때 계는 냉각면으로 부터 고체영역, 고체액체 상호혼합영역 그리고 액체영역으로 구분된다. 고체영역은 다공성물질과 동결된 고체로 이루어져 있으며 열전달은 전도에 의하여 이루어진다. 고체영역과 액체영역은 머시영역(mushy region)이라 불리워지는 고체상과 액체상이 서로 다른 농도와 온도로 혼합되어 존재하는 고액상혼합영역에 의하여 나누어지며 고액상혼합영역의 범위와 구조는 동결조건, 용액의 초기 구성요건 즉, 고액상혼합영역에서의 열과 물질전달 그리고 동결이 진행됨에 따라 이동하는 계면에서 발생하는 융해열에 의하여 변화된다.

이원혼합용액의 상변화 문제는 동결이 진행됨에 따라 3개의 영역으로 나누어지고 이동되는 고액계면에서의 잠열의 방출과 소모, 용질의 배제 혹은 혼입과 같은 전과조건 때문에 매우 복잡해진다. 또한 용질의 배제를 수반하는 수

용성 이원혼합용액의 동결문제는 동결시 발생하는 구조적인 파장에 의하여 더욱 복잡해지며 이로 인하여 고액계면에서 야기되는 불안정성은 계면을 더욱 거칠게 하여 용질의 혼입을 가져오기도 한다. 물에서 NaCl의 확산계수는 10^{-5} cm²/sec 이고 얼음과 물의 열확산은 각각 10^{-2} cm²/sec, 10^{-3} cm²/sec의 크기를 가지므로 물질전달보다는 열전달이 빨리 일어나게 되어 용질은 고액상의 경계면으로 부터 액체상으로 완전히 배제되지 않는다. 그러나 Week²⁾는 혼합용액의 동결시 얼음의 격자구조내로 혼입되는 용질의 양은 극히 적다는 것을 실험을 통하여 입증하였다. Fig. 1은 수용성 이원혼합용액(H₂O-NaCl)의 상태도를 나타낸 것이다.³⁾

수용성 이원혼합용액의 동결문제는 Hayachi⁴⁾, Fang⁵⁾, Chellaiah와 Viskanta⁶⁾, Chellaiah⁷⁾, Sasaguchi⁸⁾, Okada⁹⁾, Cao와 Poulidakas¹⁰⁾등에 의하여 다양하게 연구되어 왔다.

본 연구에서는 다공성물질을 이루는 직경 2.85 mm와 6mm의 구형유리입자가 충전된 용기내에서 수용성 이원혼합용액(H₂O-NaCl)이 수평한 상부전열면으로부터 응고될 때, 혼합용액의 초기농도, 과열, 그리고 다공성물질의 입자직경이 온도와 농도분포에 미치는 영향을 실험하였으며 동결이 진행됨에 따라 이동하는 고액상혼합영역의 위치를 측정하였다. 또한 유동현상을 가시화하여 동결시 미동결층내에서의 열과 용질에 의한 자연대류의 영향을 사진관찰하였다.

본 실험의 주목적은 수용성 이원혼합용액의 동결시 열과 물질전달에 대한 기초적인 실험자료를 얻는데 있으며 차후 이 자료를 이론적인 동결 모델을 개발, 비교분석하는데 있다.

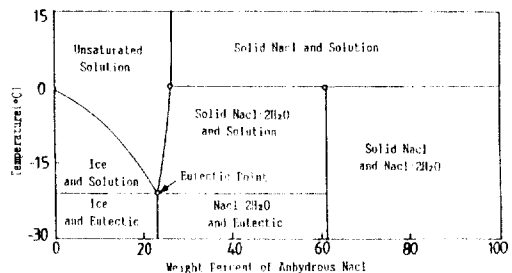


Fig. 1 Equilibrium Phase diagram for water-NaCl solution.

2. 실험장치 및 방법

실험은 길이와 높이가 149.2mm이고 폭이 73 mm인 시험조에서 행하였으며 Fig. 2에 개략도를 나타냈다. 시험조의 전후면과 측면은 아크릴 판으로 구성되었으며 상하면은 다통로(multi-pass) 열교환기에 6.3mm두께의 동판이 장착되어 실험시 냉각면과 가열면의 역할을 하도록 설계하였다. 모든 아크릴 판은 50mm두께의 스티로폼으로 둘러싸서 주위로 부터 열흡입을 차단하였다. 다공성물질로는 평균직경이 2.85mm, 6 mm인 구형유리입자를 이용하였으며 수용성 이원혼합용액의 농도는 증류되고 탈이온화된 순수한 물에 필요한량 만큼의 실험용 NaCl을 증량비로 혼합하여 $C_i=5, 10, 15\%$ 로 맞추었다. 이러한 방법으로 처리된 $H_2O-NaCl$ 용액을 기포가 발생하지 않도록 사이폰관을 이용하여 다공성물질이 충전된 시험조에 넣었다.

상하부의 열교환기는 항온조 (NESLAB ULT-80 DD, HAAKE A82)에 연결하였다. 실험은 $-52^{\circ}C$ 까지 냉각된 에틸알코올(100%)을 냉각면으로

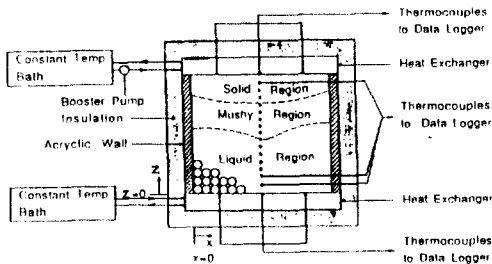


Fig. 2 Schematic diagram of the test cell.

유동시키므로써 시작되며 승압펌프(Booster pump)를 냉각용 항온조의 출구측에 장치하여 냉각제의 유동율을 증가시켰다.

모든 실험에서 냉각면과 가열면의 벽면온도는 설정온도의 $\pm 0.1^{\circ}C$ 범위내로 유지하였다. 전열면의 온도균일을 얻기위하여 열교환기에 각각 3개씩의 열전대를 부착하였으며 시험조의 중심 수직선을 따라 $\eta=0.07$ 과 $\eta=0.93$ 사이의 등간격으로 15개의 열전대를 설치하였다. 모든 열전대(T-type)는 $\pm 0.1^{\circ}C$ 내에 있도록 보정하였다. 시험조내의 온도분포와 열교환기의 온도변화는 150초의 간격으로 HP3497 데이터로거에 의하여 기록하였다.

동결시 액체영역과 고액상혼합영역의 농도변화를 측정하기 위하여 정해진 위치에서 피하주사기로 1~2방울의 용액을 추출, $\pm 0.5\%$ 의 정확도를 갖는 리프렉토메타(Kernco Hand Refractometer)를 이용하여 농도를 측정하였다. 실험시 주위로부터 열유입과 이로인한 유동과 온도장의 교란을 피하기 위하여 온도측정실험, 유동가시화실험, 그리고 농도측정실험을 각각 분리하여 행하였다.

3. 실험결과 및 고찰

Table 1에 나타낸 바와 같이 용액의 초기농도를 5, 10, 15%로 다공성물질의 직경을 2.85 mm와 6.0mm로 그리고 냉각면과 가열면의 벽면온도를 변화시켜 실험을 행하였다. 본 연구의 실험범위는 용액의 초기농도를 공융점 이하로

Table 1. Summary of experimental conditions

Exp.	C_i (%)	T_{eq} ($^{\circ}C$)	d (mm)	T_c ($^{\circ}C$)	T_h ($^{\circ}C$)	Φ	$K \times 10^{-9}$ (m^2)	Ra^*
1	5	-3.0	2.85	-39.4	3.5	0.377	6.41	80.1
2	5	-3.0	2.85	-39.4	9.3	0.377	6.41	151.6
3	5	-3.0	6	-39.4	3.5	0.396	35.02	424.2
4	5	-3.0	6	-39.4	9.4	0.396	35.02	848.3
5	10	-6.5	6	-39.4	9.4	0.396	35.02	1278.3
6	15	-10.7	6	-39.4	9.4	0.396	35.02	1391.6
7	5	-3.0	6	-39.4	8.9	0.396	35.02	814.2

유지하였으며 공용점온도 이하로 냉각면을 유지하고 가열면은 초기농도에 상응하는 응고점온도 이상으로 하였다.

Fig. 3은 Exp. 3에 대하여 시간에 따른 온도분포를 나타낸 것으로 가열벽면 근처에서는 자연대류가 존재함을 나타내고 있다. Fig. 4는 Exp. 3에 대하여 전형적인 무차원온도 θ 를 무차원위치 η 의 함수로 나타낸 것으로 고체와 고액상 혼합영역의 온도분포는 거의 직선적임을 보여주고 있다. 여기서 공용온도는 $\theta=0.375$ 이며 응고점

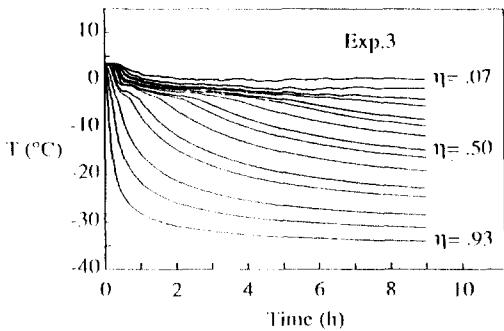


Fig. 3 Temperature vs time history for experiment 3.

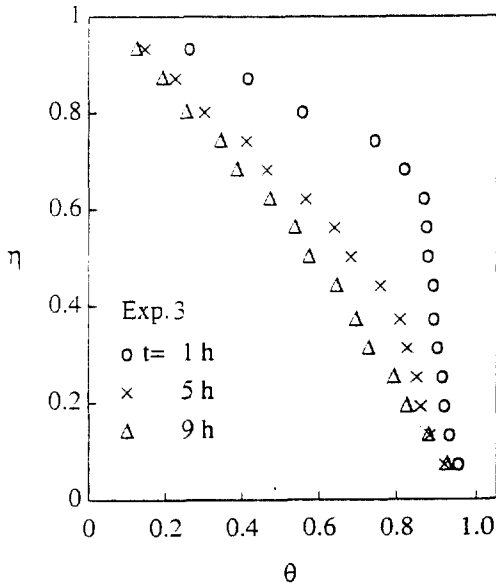


Fig. 4 Temperature distribution at the center of the test cell for experiment 3 at t= 1 h, 5h and 9h.

온도는 $\theta=0.746$ 이다. 동결이 진행되어 갈수록 용질은 고체와 액체의 계면에서 배제되고 미동결층의 농도는 초기농도로부터 점차 증가하게 된다. 따라서 용질에 의한 부력은 열부력에 의한 유동을 방해하기 때문에 점차 응고초기($t=1h$)에 더 강한 자연대류가 일어나게 된다. 이 때 부력계수 N의 값은 -2.2이며, 시간이 경과함에 따라 그 값도 증가하게 된다.

Fig. 5는 $\eta=0.50, 0.68, 0.87$ 의 위치에서 다공성물질의 입자크기의 변화에 따른 온도분포를 나타낸 것으로 실선은 $d=2.85mm$ (Exp. 2) 점선은 $d=6mm$ (Exp. 4)의 온도를 나타내고 있다. 상부 냉각면 근처 ($\eta=0.87$)에서는 입자크기의 영향이 거의 없었으나 $\eta=0.50, 0.68$ 의 위치에서는 그 영향이 확실하여 $d=2.85mm$ 의 온도분포가 $d=6mm$ 경우보다도 더 낮았다. 초기응고과정에 $\eta=0.5$ 근처에서는 강한 자연대류의 영향을 받아 $d=6mm$ 의 온도분포는 $d=2.85mm$ 의 경우보다 더 낮았다.

Exp. 4와 Exp. 5는 다공성물질의 크기, 냉각면과 가열면의 온도는 같고 용액의 초기농도가 각각 5%, 10%이다. Fig. 6은 $C_i=5\%$ 와 $C_i=10\%$ 의 용액을 동결하였을 때 동결개시 이후 $t=1h, 9h$ 일때의 온도분포를 나타낸 것이다. 동결초기에는 ($t=1h$) 상부냉각면 근처에서 용액의 초기농도 차이가 온도분포에 미치는 영향이 미소하였으나 상부냉각면으로부터 멀어질수록 그리고 동결이 진행되어 갈수록 온도차이는 증가되어 확실한 초기농도의 영향을 보였다. 상부

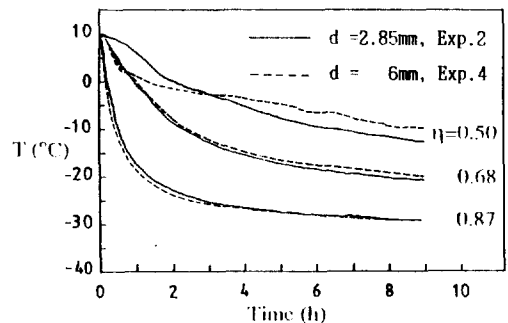


Fig. 5 Effect of bead diameter on the temperature vs. time history for experiments 2 and 4.

냉각면 근처에서는 농도가 5%일때가 10%일때보다 낮은 온도분포를 보였으나 상부냉각면에서 멀어질수록 동결과정중 증가된 과열과 강한 자연대류 때문에 농도차이에 의한 온도분포가 반전되는 현상을 보이고 있다.

Fig. 7은 과열이 온도분포에 미치는 영향을 $\eta = 0.5, 0.68, 0.87$ 의 위치에서 측정 한 온도로서 비교하였다. 그림에서 실선은 과열이 6.2°C (Exp. 3), 점선은 12.4°C (Exp. 4)인 경우의 온도분포로서 과열이 작은 경우는 큰 경우보다 훨씬 낮은 온

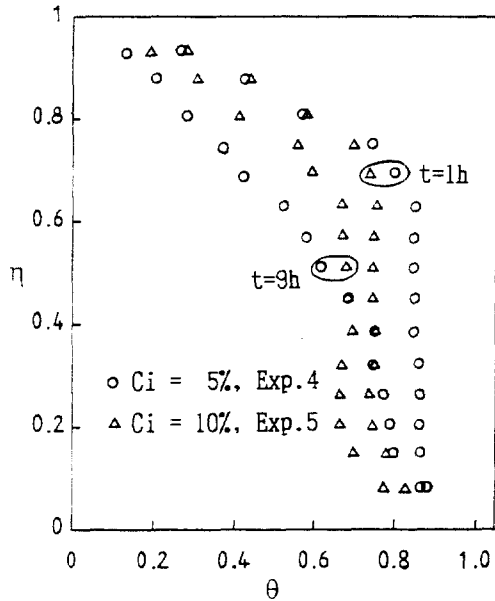


Fig. 6 Effect of initial salt concentration on the temperature distributions between experiments 4 and 5.

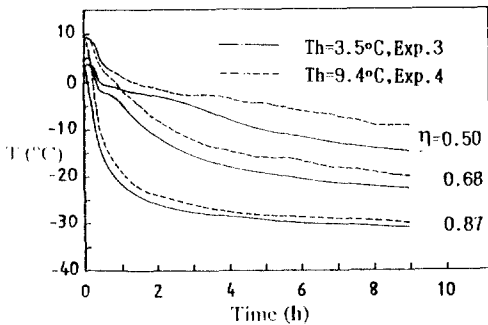


Fig. 7 Effect of superheat for 6mm diameter beads.

도분포를 보였다. 다공성물질의 입자크기 $d=6\text{ mm}$ 인 경우는 과열의 차이가 온도분포에 미치는 영향이 확실하였으나 $d=2.85\text{mm}$ 의 실험 (Exp. 1, 2)에서는 상대적으로 작아진 침투율 때문에 $d=6\text{mm}$ 일 때보다 과열이 온도분포에 미치는 영향이 감소되어 큰 차이를 보이지 않았다. 이 원혼합용액의 응고과정중 고액혼합영역과 액체 영역에서의 농도변화를 측정하기 위하여 $T_c = -39.4^{\circ}\text{C}$, $T_b = 9.4^{\circ}\text{C}$ $d=6\text{mm}$ 의 조건에서 용액의 초기농도를 5, 10, 15%로 변화시켜 실험하였다. 수직중심선의 $\eta = 0.19, 0.80, 0.87$ 위치에 삽입된 피하주사바늘로 부터 정해진 시간마다 1~2방울의 용액을 채취하여 리프랙토메타로 농도변화를 측정하였다.

실험결과 $\eta = 0.97$ 에서 동결개시 초기에는 농도가 급격히 증가하지만 공용농도에 도달하여 갈수록 완만한 증가폭을 보였으며, 열과 용질에 의한 자연대류에 의하여 $\eta = 0.80$ 과 $\eta = 0.19$ 위치에서의 농도변화는 매우 작았다. 용액의 초기농도가 증가되어 갈수록 공용농도에 이르는 시간은 더 많이 걸렸으며, 이로부터 초기농도가 감소될수록 동결율이 증가되어감을 알 수 있다.

Fig. 8은 초기농도가 5%일 때의 동결실험중 $\eta = 0.80, 0.87$ 의 위치에서 열전대로 측정 한 용액의 실제온도(실선)와 리프랙토메타로 측정 한 농도에 상응하는 응고점온도(점선)와의 관계를 나타낸 것이다. 초기농도가 5%인 경우, 동결초기에 상대적으로 작은 과냉현상이 관찰되었으나

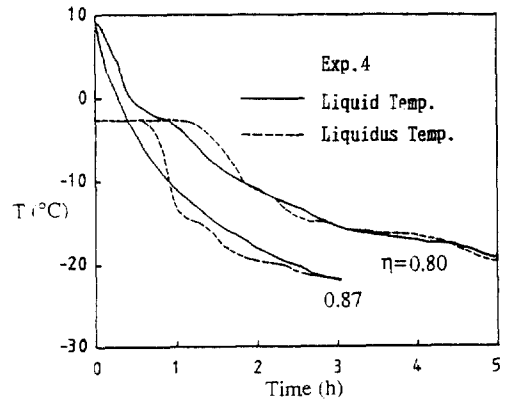
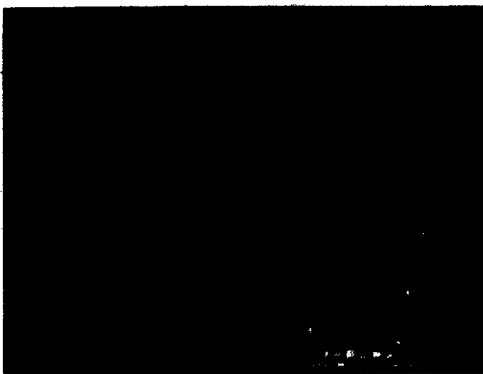


Fig. 8 Dependence of the liquid and liquidus temperatures for experiment 4.

동결이 진행되어 갈수록 실제액체의 온도는 응고점온도보다 더 높은 분포를 보였다. 농도가 10%, 15%인 경우, 전체 동결과정중 과냉은 관찰되지 않았으며 실제용액의 온도는 응고점 온도보다 더 높았다. 이는 열전달율보다 상대적으로 낮은 물질전달율과 고액상혼합영역의 농도가 자연대류에 의하여 영향받기 때문이라 여겨진다. 고체와 액체의 경계면 주위에는 용질이 급격히 농축된 영역이 발달되며, 이는 이 동결층에서 구조적인 과냉의 원인으로 된다. 그러나 실제용액의 온도가 응고점 온도보다 더 높은 경우에는 재용해 현상이 일어나며 이 온도차는 재용해의 강도를 나타낸다. 유동의 가시화기법은 전기분해에 의한 PH변화와 이로인하여 캐소드(Cathode)주위에 페놀프탈레인 용액을 붉



(a) t = 1h,



(b) t = 2.5h

Fig. 9 Photograph illustrating fluid motion for experiment 7.

게 착색시키는 방법을 이용하여 고액상혼합영역과 액체영역에서의 유동현상을 사진촬영하였다.(Fig.9(a), (b)참조)

동결초기에는 유동은 시험조 외부쪽에서 상승하여 내부쪽으로 하강하는 양상을 보였으나 동결이 진행되어 갈수록 유동현상은 변화되 시험조의 양측벽면 가까이에서 상승하여 수직중심선을 대칭축으로하여 하강하는 2개의 유동셀(Cell)이 관찰되었다. 유동실험중 붉게 변한 페놀프탈레인용액이 고체성분이 비교적 적은 고액상혼합영역에 혼입되었으며 이 현상은 고액상혼합영역에 유체의 침투가 이루어짐을 분명히 나타내고 있다.

Fig. 10은 동결이 진행됨에 따라 이동하는 고액상혼합영역과 액체영역의 경계면 위치를 나타낸 것이다(Exp. 7). 동결이 개시되면 상부냉각면으로부터 고액상혼합영역이 형성되어 점차 성장하여 동결초기에는 거의 평탄한 고액상혼합영역과 액체영역의 계면현상을 보이나 동결이 진행되어 갈수록 계면현상의 2차원성이 증가되어 시험조의 양측벽면쪽에는 열과 용질에 의한 자연대류유동의 영향을 받아 국부동결율이 작고

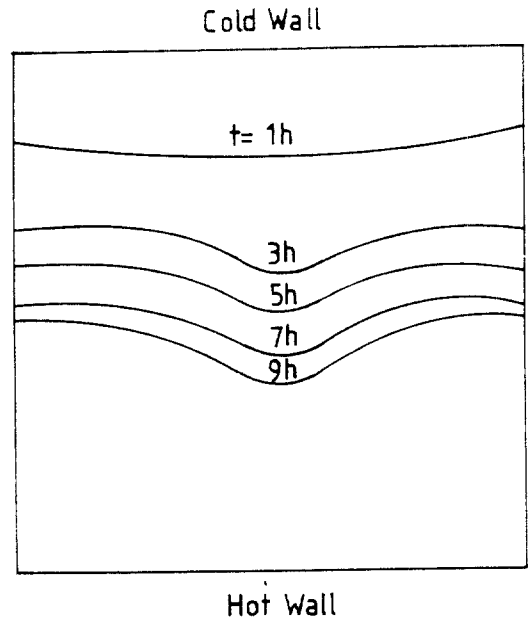


Fig. 10 Evolution of the mushy-liquid interface with time for experiment 7.

수직중심선 부근에서는 국부동결율이 큰 형태를 보여 계면현상이 유동양상과 잘 일치함을 보여 주고 있다. 용액의 초기농도를 5, 10, 15% by wt로 변화시킬때 $t=9h$ 에서 관찰한 고액상혼합영역-액체영역의 계면현상을 측정된 결과 용액의 초기농도가 감소될수록 전체적인 동결율을 증가하였으며 열과 용질에 의한 자연대류현상이 증대되므로 계면현상의 2차원성은 더욱 증가되었다.

Cao와 Poulikakos¹⁰⁾는 수평한 상부전열면으로부터 다공성 물질(Glass Bead)이 충전된 H_2O-NH_4Cl 용액의 동결실험을 행하여 열관성과 다공성물질의 유동방향로 인하여 고체와 고액상혼합영역, 그리고 고액상혼합영역과 액체영역의 계면에서 재용해현상이 관찰되었으며 하부전열면이 단열되었을때보다 가열되었을때 더욱 크게 일어난다고 발표하였다. 본 실험에서는 계면에서의 재용해현상을 관찰하기 위하여 $T_c = -39.4^\circ C \sim -26.4^\circ C$, $T_h = 3.5^\circ C \sim 23^\circ C$, $d = 2.85$ 또는 $6mm$, $C_i = 5, 10, 15\%$ 의 범위에서 실험을 행하였다. 그 결과 $T_c = -26.4^\circ C$, $T_h = 23^\circ C$, $C_i = 5\%$, $d = 2.85mm$ 의 실험에서 고액상혼합영역의 상부에서 약 $0.5^\circ C$ 의 온도상승이 있었을 뿐 계면에서의 재용해현상은 전혀 관찰되지 않았다.

4. 결 론

다공성물질이 충전된 $H_2O-NaCl$ 용액이 수평한 상부냉각면으로부터 동결될때 다공성물질의 입자크기와 과열 그리고 용액의 초기농도가 열전달율과 계면형상에 미치는 영향을 실험을 통하여 조사하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

- 1) 다공성물질의 입자크기와 상부냉각면의 온도가 증가되어 갈수록 과열이 열전달과 동결율에 미치는 영향은 증대되었다.
- 2) 상부냉각면 근처에서는 액체의 초기농도가 5%일때가 10%일때보다 더 낮은 온도분포를 보였으나 냉각면에서 멀어질수록 과열이 증가되고 자연대류가 더욱 강해지므로 온도-시간의 변화는 반전되어 초기농도가 5%일때가 10%일때보다 더 높은 온도분포를 나타냈다. $C_i = 5\%$ 의 실험에서는 동결초기에 과냉현상이 관찰되었으

나 $C_i = 10, 15\%$ 의 경우에는 전체동결과정동안 액체의 실제온도가 응고점온도보다 더 높았다.

- 3) 용액의 초기농도를 감소시킬수록 고체와 고액상혼합영역의 범위는 증대되었으며 비교적 평탄한 고액상혼합영역과 고체영역의 계면이 더욱 강해진 자연대류유동의 결과로 2차원성이 큰 계면형상을 보였다.

- 4) 재용해측정실험 결과 고액상혼합영역의 상부부분에 미소한 온도상승이 있었으나 재용해를 야기할 만큼의 것은 아니었으며 고체영역과 고액상혼합영역, 고액상혼합영역과 액체영역의 계면에서 재용해현상은 관찰되지 않았다.

참 고 문 헌

1. Viskanta R., 1991, "Phase Change Heat Transfer in Porous Media", Proceedings of the Third International Symposium on Cold Region Heat Transfer, J. P. Zarlring, ed, University of Alaska, Fairbanks, Alaska, pp.1-24.
2. Weeks W., and Lofgren G., 1967, U. S. Army Cold Regions Research and Engineering Laboratory, Hanover, N. H.
3. M. W. Kellogg Company, 1972, Saline Water Conversion Engineering Data Book, Office of Saline Water Report, U. S. Department of the Interior, Washington, D. C.
4. Hayashi Y., and Komori J., 1979, "Investigation of Freezing of Salt Solutions in Cells", ASME J. of Heat Transfer, vol.101, pp.459-464.
5. Fang L. J. et al, 1984, "Selective Freezing of a Dilute Salt Solution on a Cold Ice Surface", ASME J. of Heat Transfer, vol.106, pp.384-393.
6. Chellaiah, S. and Viskanta, R., 1990, "Freezing of Salt Solutions on a Vertical Wall", Exp I. Heat Transfer, vol.1, pp.181-195.
7. Chellaiah, S. et al, 1991, "Solidification of Aqueous Salt Solutions in the presence of Thermo Solute Convection", ASME/JSME Thermal Engineering Proceedings, vol.2, pp. 165-173.
8. Sasaguchi, K. et al, 1990, "An Experimental

- Study on Solidification of a binary Mixture”, 27th National Heat Transfer Symposium of Japan, 1, pp.253-255.
9. Okada, M. et al, 1991, “Solidification of Porous Media Saturated with Aqueous Solution in a Rectangular Cell”, 28th National Heat Transfer Symposium of Japan, 1, pp.304-306.
10. Cao and Poulikakos, 1991, “Freezing of a Binary Alloy Saturating a Packed Bed of Spheres”, Journal of Thermophysics and Heat Transfer (AIAA), vol.5, pp.46-53.