

수용액의 동결에 영향을 미치는 계면활성제의 효과에 관한 연구

김 명 준†

(원고접수일 : 2007년 4월 25일, 심사완료일 : 2007년 7월 16일)

A Study on the Effect of Surfactant on the Freezing of Aqueous Solution

Myoung-Jun Kim†

Abstract : This present study has dealt with the effect of surfactant on the freezing of aqueous solution. Sodium chloride aqueous solution was used to measure the effect of surfactant and the main parameters of this experiment were temperature of bath, revolution of stirrer, and the radial velocity of NaCl solution. The acquired main conclusions are as follows: 1) the lower super-cooling temperature make hardly to attach the ice on beaker, 2) the size of ice become smaller to add the surfactant, 3) the ice packing factor increase with increasing of stirrer revolution.

Key words : Sodium chloride aqueous solution(염화나트륨 수용액), Surfactant(계면활성제), Ice packing factor(빙충진율), Radial velocity(원주방향속도), Super cooling(과냉각)

1. 서 론

최근에 들어 에너지 유효이용의 일환으로 계절간 및 주야간 공조시스템 소비전력의 격차를 줄이기 위한 목적으로 야간의 잉여전력을 이용한 제빙 시스템인 빙축열 시스템이 주목을 받고 있다⁽¹⁾⁻⁽³⁾.

에너지 유효이용의 측면으로 볼 때 이러한 빙축열 시스템은 매우 고무적인 연구이나, 제빙부의 얼음생성과 동시에 발생하는 관폐색현상, 즉 아이스 브릿징(Ice bridging)현상이 빙축열시스템의 개발 및 보급에 큰 지장을 초래하고 있다. 관폐색현상이 발생되면, 용해가 제대로 이루어지지 않으며, 관을 폐쇄시켜 수송동력의 손실을 초래하는 등 빙축열

시스템 내에서 매우 심각한 문제를 야기한다⁽⁴⁾⁻⁽⁶⁾.

본 연구는 상기와 같은 문제를 해결하기 위한 하나의 방법으로 수용액에 계면활성제를 첨가해 계면활성제가 수용액의 동결현상에 미치는 영향에 대해서 실험적으로 검토한 것이다.

2. 계면활성제

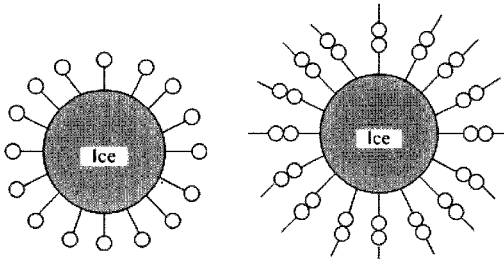
본 실험에서 사용한 계면활성제는 물에 용해되기 쉬운 친수기와 용해되기 어려운 소수기의 2개의 상반되는 성질을 가지고 있으며 물질계면에서 서로 결합하기 쉽고 물질계면의 성질을 변화시키는 특성을 가지고 있다.

† 교신저자(군산대학교 동력기계시스템공학전공), E-mail:mjkim@kunsan.ac.kr, Tel:063)469-1849

비이온계 계면활성제는 친수기로서 수산기 (-OH)와 에테르결합(-O-)을 하고 있지만, 수산기나 에테르결합은 물중에서 이온해리를 하지 않기 때문에 친수기가 가지고 있는 성질은 매우 낮고 계면활성제는 물에 잘 녹지 않는다⁽⁷⁾. 본 실험에 사용한 계면활성제는 다가알콜형(Polyhydric alcohol) 계면활성제이고 불용성의 솔비탄에스테르형(Sorbitan ester) 비이온 계면활성제에 친수기를 가지는 에틸렌옥사이드(Ethylene oxide)를 첨가한 것이다. 계면활성제를 첨가한 수용액내에 빙결정이 존재하는 경우, 계면활성제는 소수기를 빙결정층에 친수기를 수용액측으로 하여 모여 있다. Fig. 1에 그 모델을 나타내고 있다.

3. 실험장치 및 방법

Fig. 2에는 실험장치의 개략도를 나타내었다. 실험장치는 크게 저온항온조, 교반기, 비이커 지지대 및 직류전원장치로 구성되어 있다. 교반기의 회전수는 직류전원으로부터 교반기모터에 연결한 전압 및 교반기 변속기어를 이용하여 회전수를 조절한다.



(a) Hydrophobic group (b) Hydrophilic group
Fig. 1 Model of surfactant added in ice water solution

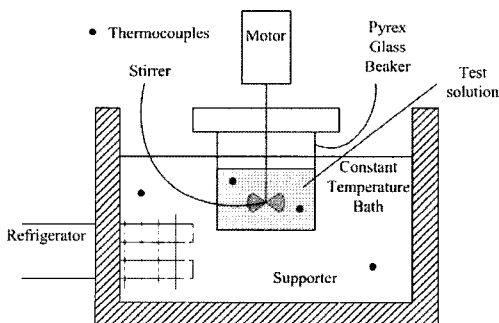


Fig. 2 Schematic of experimental apparatus

실험의 절차는 아래와 같다.

- 소정의 농도로 조정된 계면활성제 첨가 수용액을 내열강화유리(Pyrex glass)제의 비이커내에 넣은 후 저온항온조내의 지지대에 설치한다.
- 비이커내의 수용액을 교반함과 동시에 소정의 온도까지 냉각시킨다.
- 비이커내에 빙핵을 투입하고 저온항온조의 브라인 온도를 소정의 온도로 유지한다.
- 일정 시간 경과후 비이커내의 수용액을 원심분리기로부터 수용액과 얼음으로 분리해 얼음의 입자경 및 질량을 측정한다.

얼음의 입자경 측정에 관해서는 디지털 비디오 카메라를 이용해 빙결정과 참조 스케일을 동시에 촬영한다. 촬영한 영상을 디스플레이에 표시한 후 참조 스케일과 빙결정의 크기를 비교해, 빙결정의 입자경을 산출한다. 빙충진율(Ice Packing Factor, IPF)의 측정은 질량법을 이용했다. 질량법은 고정도의 밸런스(평균오차, $\pm 10^{-3}$ gram)를 이용하여 측정하였다.

실험조건은 아래의 Table 1과 같다.

Table 1 Experimental conditions

Test fluid*	NaCl solution (100ml, 1.7mass%)
Degree of supercooled of ice nucleus	$\Delta T_{fi} = 1.0\text{K} (\Delta T_{fi} = T_{fi} - T_{fi}^0)$ 1.0 [K]
Degree of supercooled of brine in constant temperature bath(ΔT_{fk})	1.0, 1.5, 2.0, 5.0 [K]
RPM of stirrer	100, 400
Surfactant	T-81(Polyhydric alcohol) 1000, 2000, 5000 [ppm]

* mean fixed parameters

여기서, T_{fi} 는 빙핵을 투입할 때의 수용액 온도, T_{fi}^0 는 수용액의 초기 농도에 해당하는 응고점 온도를 각각 나타내고 있다.

4. 실험결과 및 고찰

4.1 항온조 온도에 따른 IPF의 시간 변화

Fig. 3은 항온조 브라인 과냉각도 ΔT_{fk} 와 빙충

진을 IPF 의 관계를 나타내고 있다. $\Delta T_{fk} = 1[K]$ 의 경우 T-81의 첨가농도에 관계없이 빙핵물질 투입 8시간이 경과하여도 얼음이 비이커 벽면에 부착하지 않았으며, 수용액은 유동성을 유지하였다. 그러나 $\Delta T_{fk} = 1.5[K], 2.0[K]$ 및 $5.0[K]$ 의 경우에는 빙핵물질 투입 후 1시간 이내에 T-81의 첨가농도와는 무관하게 유동성을 잃었다. 즉, ΔT_{fk} 가 크게 됨에 따라 수용액이 유동성을 잃게 되는 시간이 짧게 되고 계면활성제에 의한 얼음의 벽면부착 방지효과는 보이지 않았다.

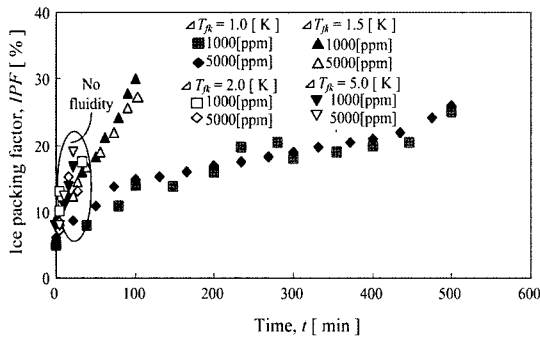


Fig. 3 Relationship between ΔT_{fk} and t

4.2 계면활성제가 빙결정의 입자분포에 미치는 영향

Fig. 4는 빙핵물질 투입 과냉각도 $\Delta T_{fi} = 1.0[K]$, 항온조 브라운 과냉각도 $\Delta T_{fk} = 1.5[K]$, 교반기 회전수 400(rpm)의 실험조건에서 계면활성제를 첨가하지 않은 경우에 대한 빙결정 입자분포를 나타낸 것이다. 본 실험에서 산출한 평균 입자경 d_{ave} 는 SAUTER평균 입자경이다.

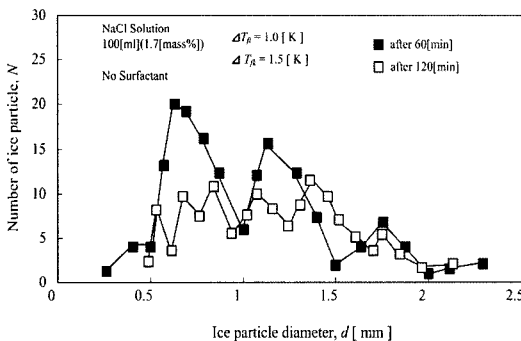


Fig. 4 Effect of surfactant on the ice particle diameter distribution(in the case of 0[ppm])

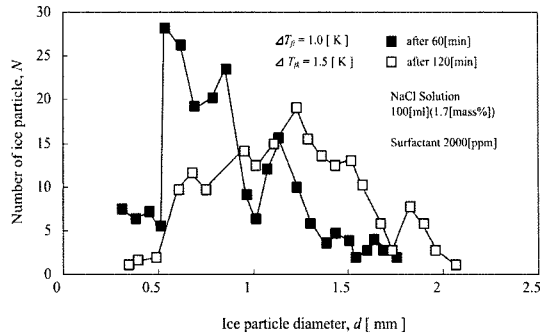


Fig. 5 Effect of surfactant on the ice particle diameter distribution(in the case of 2000[ppm])

Fig. 4에서 보는 바와 같이, 실험 후 1시간이 경과했을 때, 빙결정의 입자경 분포는 0.8[mm]부근에 집중하고 있으며, $d_{ave} = 1.13[mm]$ 이다. 2시간이 경과한 후에는 입자경이 넓은 범위에 걸쳐 분포하고 있음을 알 수 있고, 또한 $d_{ave} = 1.48[mm]$ 로 증가하고 있음을 알 수 있다. 즉, 교반기에 의한 강제적인 혼합에 의해 시간이 경과함에 따라 비이커내의 온도 분포가 일정하게 유지되어 1시간 경과 후의 얼음 입자 분포에 비해 2시간 경과한 경우가 보다 균일한 얼음 입자를 구성하고 있음을 알 수 있다. 또한 시간의 경과에 따라 입자경의 평균 크기도 증가하고 있음을 알 수 있다.

Fig. 5는 Fig. 4에서 행한 실험과 동일한 조건 하에서 계면활성제, T-81을 첨가한 경우의 빙결정의 입자분포를 나타내고 있다. Fig. 4에서 얻은 결과와 같이 시간의 경과에 따라 입자경이 증가하는 경향을 보이고 있다. 평균 입자경은 1시간 경과 후 0.85[mm], 2시간 경과 후 1.13[mm]로 되었다. Fig. 4와 5를 비교해 보면, 계면활성제를 첨가한 경우(Fig. 5 참조)가 수용액 중의 빙결정 입자경이 작게 나타나는 것으로부터 계면활성제는 얼음의 성장을 억제하는 효과를 가지고 있음을 알 수 있다.

현재까지의 연구를 보면, 이러한 결과를 유발하는 계면활성제의 정확한 물리적인 메커니즘은 발견된 것이 없으나, 추측 가능한 현상으로는 Fig. 1에 나타난 바와 같이 계면활성제의 소수기(Fig. 1(a)) 및 친수기(Fig. 1(b))의 작용이 빙입자의 성장에 영향을 미치기 때문으로 해석할 수 있다.

즉, 소수기가 얼음입자에 부착한 후, 친수기와 다른 얼음입자에 형성된 친수기가 서로 결합하여 얼음의 성장을 방해한다. 하지만 이러한 친수기의 역할로 인해 얼음입자 상호간의 결합이 약해져 클러스터가 형성되지 않아, 아이스슬러리가 관내를 쉽게 유동할 수 있도록 도와준다.

4.3 교반기 회전수의 영향

Fig. 6은 빙핵물질 투입 과냉각도 $\Delta T_{fi} = 1.0$ [K], 항온조 브라인 과냉각도 $\Delta T_{rk} = 1.5$ [K], 교반기 회전수를 400[rpm] 및 100[rpm]으로 했을 때의 IPF의 시간에 대한 변화를 나타낸 것이다. 또한 T-81의 첨가농도는 1000(ppm), 5000(ppm)이다. 교반기의 회전수가 400(rpm)인 경우 측정개시 2시간 후의 IPF는 8%에서 32%까지 증가하고 있다. 비이커 표면에서 얼음의 부착이 발견된 시점은 빙핵 투입 후 1시간경이고 그 때의 IPF는 약 20%정도였다. 하지만, 교반기의 회전수가 100(rpm)의 경우는 빙핵을 투입한 직후부터 비이커 표면에서 빙입자의 부착이 발견되었고, 2시간 경과 후 IPF를 측정한 결과 400(rpm)의 경우에 비해 2배정도 작게 나타남을 알 수 있다. 이러한 현상에 대해서는 다음의 2가지로 생각할 수 있다.

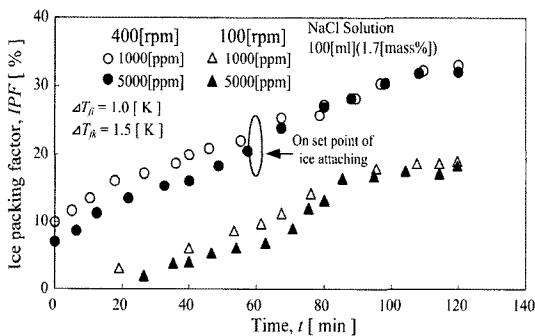


Fig. 6 Effect of stirrer RPM on the ice packing factor

첫째는 교반기의 회전수가 작게 됨에 따른 비이커 표면에서 발생하는 수용액의 전단응력이 감소해 빙입자가 비이커 표면에 부착하기 쉽게 되고, 부착된 얼음층이 열저항으로 작용하여 IPF가 감소하게 된다.

두 번째는 교반기의 회전수 감소에 따라 수용액의 혼합이 충분히 이루어지지 않기 때문에 열전달이 저하되기 때문으로 생각된다.

4.4 수용액의 원주방향 속도와 IPF의 관계

Fig. 7은 빙핵물질 투입 과냉각도 $\Delta T_{fi} = 1.0$ [K], 항온조 브라인 과냉각도 $\Delta T_{rk} = 1.5$ [K], 교반기 회전수 400(rpm)으로 조정된 실험조건에서 계면활성제 T-81을 2000(ppm)첨가한 경우 및 첨가하지 않은 경우에 대한 수용액의 원주방향 속도와 IPF의 시간에 대한 변화를 나타낸 것이다. 수용액의 원주방향 속도는 초음파유속계(Ultra Sonic Velocity Profile, UVP)를 이용하여 측정하였다. 그리고 Fig. 7의 시간축인 x축과 원주방향 속도를 나타내고 있는 y1축과의 교점에 있어 차이가 있는 이유는 빙핵을 투입하기 전 상태인 염화나트륨 수용액의 유동상황을 동시에 나타내기 위함이다. 다시 말해, 시간축인 x축이 0이 되는 시점에 빙핵을 투입하였다는 것을 나타내고 있다.

Fig. 7로부터 알 수 있는 바와 같이 IPF의 증가와 함께 원주방향 속도는 감소하고 있다. 그 원인으로서는 IPF의 증가에 따라 빙결정이 유동저항으로 작용하기 때문으로 판단된다. 또한 계면활성제를 첨가한 경우의 IPF는 감소하지만 슬러리의 원주방향 속도는 미세하게 증가하고 있다. 즉, 계면활성제를 첨가함에 따라 계면활성제의 친수기 및 소수기의 작용으로 상호간의 결합력이 작은 얼음이 생성되어 양호한 유동성을 가지는 아이스슬러리가 형성된다는 것을 나타내고 있다.

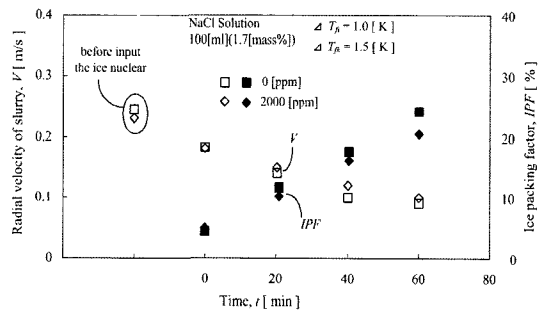


Fig. 7 Relationship between ice packing factor and radial velocity of ice slurry

Fig. 7의 y1축에 나타난 아이스슬러리의 원주방향 속도에 대한 데이터(□:0(ppm), ◇:2000(ppm))를 살펴보면, 미세한 차이이지만 계면활성제가 2000(ppm)첨가된 수용액의 경우에 해당하는 값들이 높게 나타나고 있다. 이러한 현상은 전술한 계면활성제의 영향으로 유동성이 양호한 아이스슬러리가 형성되고 있다는 것을 의미한다. 그리고 y2축에 나타난 빙충진을 데이터(■:0(ppm), ◆:2000(ppm))를 보더라도 계면활성제를 첨가하지 않은 경우의 얼음입자 생성이 활발하게 일어나고 있음을 알 수 있다. 이러한 현상들은 계면활성제의 소수기 및 친수기의 작용으로 얼음입자에 계면이 형성되기 때문에 열저항으로 작용하여, 계면활성제가 첨가된 경우가 얼음의 생성이 저하하고 있음을 나타내고 있다.

5. 결 론

본 연구는 빙축열 시스템이 가지고 있는 주된 문제점 중의 하나인 관폐색현상(Ice bridging)의 억제에 도움을 줄 수 있는 연구의 일환으로 염화나트륨 수용액에 계면활성제를 첨가함에 따른 동결억제 현상에 대한 기초 실험을 행하여 아래와 같은 결론을 얻었다.

- (1) 수용액의 초기농도 응고점에 대한 과냉각도를 작게 한 경우 빙결정은 비이커 벽면에 부착하기 어려웠다.
- (2) 계면활성제를 첨가한 경우 생성된 빙결정의 입자경이 작게 된다.
- (3) 교반기의 회전수가 크게 됨에 따라 IPF는 증가한다.

참고문헌

- [1] Y.P.Lee, "Trends in supply of ice thermal storage system and its technology", Proceeding of the SAREK Summer Annual Conference(Special session), pp.1-52, 2003.
- [2] H. M.Lim, S.H.Pyo, "Scraped-surface

Ice slurry generator", the SAREK Summer Annual Conference, pp. 441-468, 2004.

- [3] E. Stamatiou, M. Kawaji, B. Lee, V. Goldstein, "Experimental investigation of ice-slurry flow and heat transfer in a plate-type heat exchanger", Proceeding of the 3rd IIR Workshop on Ice Slurries, pp. 61-68.2001.
- [4] H.Seung, J.H.Pack, H.Hong,C.Kang, "Evaluation of Ice Adhesion in an Aqueous Solution with Functional Materials by Stirring Power", The Magazine of the SAREK, Vol. 16 No. 8, pp. 720-727, 2004.
- [5] J. Bellas, I. Chaer, S. A. Tassou, "Heat transfer and pressure drop of ice slurries in plate heat exchangers", Applied Thermal Engineering, Vol 22, pp. 721-732, 2002.
- [6] H. Ohkubo, T. Murakami, "Phase Diagram of Ethanol Water Solution", the 37th National Heat Transfer Symp. of Japan, Vol.1, pp. 97-98, 2000.
- [7] 粟米, "界面活性劑の性質と応用", 幸書房, pp. 55~63, 1988.

저 자 소 개



김명준(金明俊)

1971년 3월 18일, 1994년 한국해양대학교 해사대학 기관공학과 졸업(공학사), 1998년 한국해양대학교 대학원 기관공학과 졸업(공학석사), 2002년 일본 오카야마대학 대학원 자연과학연구과 졸업(공학박사), 2002년~2003년 일본 오카야마대학 기계공학부 외국인 객원연구원, 2003.9~현재 군산대학교 해양과학기술 동력기계시스템 공학부 조교수.