

흡수용액의 In-line 농도측정을 위한 기초연구

민 병 혁, 황 덕 용, 정 시 영*, 구 기 갑**

서강대학교 기계공학과 대학원, *서강대학교 기계공학과, **서강대학교 화학공학과

A Preliminary Study on the In-line Concentration Measurement of Absorbent Solution

Byunghyuk Min, Deokyong Hwang, Siyoung Jeong*, Keekahb Koo**

Graduate School of Mechanical Engineering, Sogang University, Seoul 121-742, Korea

*Department of Mechanical Engineering, Sogang University, Seoul 121-742, Korea

**Department of Chemical Engineering, Sogang University, Seoul 121-742, Korea

(Received August 1, 2002; revision received January 15, 2003)

ABSTRACT: Titration method is one of the widely used methods for the concentration measurement of absorbent ammonia/water. However, this method is inconvenient because the solution should be extracted for the measurement. Moreover, significant error can be introduced by the evaporation of ammonia during the sampling and measuring procedure. In this study a reliable in-line concentration measurement method was proposed. To prove the validity of the concept, a measuring apparatus was designed, built, and tested with water. It is found that the location of flow inlet and exit is important in the measurement accuracy. The flow inlet and exit located in the middle of the test cell showed the best result. By the error analysis, it is expected that the ammonia concentration can be measured within the error of $\pm 0.18\%$ assuming the error of 0.1 K in temperature measurement and 0.1 g in weight measurement.

Key words: In-line measurement(in-line 측정법), Concentration(농도), Absorption fluid(흡수용액), Density(밀도), Buoyancy(부력)

기 호 설 명

ρ : 밀도 [kg/m^3]

V_w : 부력추의 체적 [m^3]

하첨자

m_0 : 부력추가 배제한 용액의 질량 [kg]

v : 비체적 [m^3/kg]

a : 참값

T : 온도 [$^{\circ}\text{C}$]

g : 측정값

그리스 문자

ξ : 농도 [wt%]

1. 서 론

흡수식 냉동기에는 다양한 작동유체가 사용될 수 있으나 현재 상용화된 것은 $\text{H}_2\text{O}/\text{LiBr}$ 와 $\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}$ 이며 이들을 사용하는 기기의 개발과 운전에 있어서 흡수용액의 농도를 정확히 측정하는 것은 대단히 중요하다.

† Corresponding author

Tel.: +82-2-705-8633; fax: +82-2-712-0799

E-mail address: syjeong@sogang.ac.kr

H₂O/LiBr을 사용하는 흡수식 냉동기에서는 용액을 추출하여 온도와 비중을 측정함으로써 용액의 농도를 계산한다. 그러나 H₂O/LiBr 시스템은 기내의 압력이 진공상태이므로 용액을 추출하기 위해서는 진공펌프를 설치해야 하는 번거로움이 있고 추출과정에서 오차가 발생할 가능성이 크다.

암모니아 수용액의 농도는 현재 대부분 적정법으로 측정하고 있다. 그러나 용액의 적정을 위해 매번 유체를 장치 외부로 추출하여야 하므로 실시간, 온라인으로 농도를 측정할 수 없고, 또한 Rizvi et al.⁽¹⁾은 시스템에서 고압의 유체를 추출하는 과정에서 시스템과 동일조건을 유지하기 힘들기 때문에 시료의 기화 또는 응축으로 인해 측정의 오차가 발생할 가능성이 크다고 보고하였다. 이러한 이유로 in-line 상에서 용액의 농도를 예측하는 시스템의 연구가 진행되고 있다.

대부분의 in-line 상이나 on-line 상의 농도측정 연구들은 식품가공산업이나 화학분석 또는 생산공정을 위해 여러 가지 방법으로 진행되어 왔다. 이러한 연구 중 하나로 Puttmer et al.⁽²⁾은 on-line 상에서 초음파를 이용한 용액 밀도계를 이용하여 석영유리 막대와 용액 사이의 음파반향계수와 발신기와 수신기 사이에서의 음파전달시간의 관계로부터 용액의 밀도를 측정하였는데, 장치의 안정성과 ±0.1% 내에서 정확도를 가진다고 보고하였다. 이와 유사한 방법으로 연구한 Greenwood et al.⁽³⁾은 용액과 맞닿은 플라스틱과의 계면에 초음파를 쏘게 되면 반사되는 초음파의 양이 용액과 밀도에 따라 변한다는 사실을 이용하여 각 농도로 제작된 설탕 수용액을 가지고 in-line 상으로 밀도를 오차범위 -0.02 g/cm³ 안에서 측정하였다고 보고하였다.

또한 레이저와 광섬유를 이용하여 실시간으로 흐르는 NaCl과 MgCl₂ 수용액의 농도를 실시간 측정한 Krishna et al.⁽⁴⁾은 매우 합리적인 오차범위에서 농도가 측정되었다는 결과를 발표하였다.

또한 Lee et al.⁽⁵⁾은 폐회로 시스템에서 진동하는 U-관 밀도계를 이용하여 냉매/오일 혼합물의 오일농도와 온도를 변화시키면서 비중을 측정하여 비중-농도-온도 상관관계식을 제시하였다. 하지만 U-관 밀도계의 경우 외부의 환경조건에 영향을 많이 받으며 또한 고가의 장비이다.

실제 흡수식 냉동기의 작동유체인 암모니아의 농도를 측정하기 위한 연구는 밀폐용기 내의 적

용하기 위한 적절한 농도계를 개발하기 위한 일련의 실험에서 Kashihara⁽⁶⁾는 암모니아 수용액이 전해질 용액이라는 점에 착안하여 암모니아 농도에 의존한 전기저항 변화가 생성되면, 역으로 전기저항값을 측정하여 농도를 구할 수 있다는 점에서 농도계를 제작, 실험하고 특성과 그 가능성을 서술하였다.

Romero et al.⁽⁷⁾은 유해액막식 암모니아 흡수기의 열역학적 데이터를 얻는데 있어 암모니아 수용액의 농도를 상용화된 전도도 센서를 이용하여 측정하였다고 보고하였다. 미리 알고 있는 농도의 암모니아 수용액을 이용하여 각 온도별 전도도를 측정하였으며, 측정된 전도도를 이용하여 실제 암모니아 흡수기에 장착하여 온도와 전도도를 측정함으로써 농도를 예측하였으나 이렇게 구한 암모니아 전도도의 값에 대한 신뢰성은 검증된 바가 없다.

따라서 본 연구에서 제작과 설치가 간단하며, 흡수식 냉동기 내의 용액을 추출하지 않고 in-line 상으로 농도를 측정할 수 있는 부력법을 이용한 농도측정방법을 제안하고 이에 대한 기초실험을 수행하였다.

2. 실험장치 및 방법

2.1 부력법에 의한 농도측정

H₂O/LiBr와 NH₃/H₂O와 같은 2성분 혼합용액의 밀도는 온도와 압력, 그리고 농도의 함수로 표시할 수 있다.

$$\rho = \rho(T, P, \xi) \quad (1)$$

밀도에 대한 압력의 영향이 크지 않을 경우에는

$$\rho \approx \rho(T, \xi) \quad (2)$$

로 표시되므로, 온도와 밀도를 측정하면 역으로 농도를 알 수 있다.

$$\xi \approx \xi(T, \rho) \quad (3)$$

본 연구에서는 일정한 무게를 지닌 추가 용액에 잠겨 있을 때 추가 배제한 용액의 무게만큼

가벼워지는 부력현상을 이용하여 용액의 밀도를 측정하였다.

2.2 실험장치

부력 측정 실험장치의 구성도는 Fig.1과 같다. 실험장치는 항온조, 냉각기, 저장조, 시험부, 디지털 카메라, 로드셀, 인디케이터, RTD 온도 센서, 유량계로 구성되어 있다.

시험부는 Fig.1과 같이 시험부의 입출구로 들어가는 용액의 유동방향을 자유롭게 선택하기 위한 밸브를 설치할 수 있도록 시험부 상, 중, 하에 구멍을 만들었으며, 가시화 실험을 위해 내경 103 mm, 높이 110 mm의 유리로 제작하였다. 부력을 측정하기 위한 추는 스테인레스 강판을 이용하여 대략적인 부피가 200 cc가 되도록 직경 60.5 mm, 높이 70 mm의 속이 빈 원통으로 제작하였다. 또한 지름 3 mm의 스테인리스 봉을 부력추의 옆면과 1 mm 간격을 두고 네 방향에 설치하여 용액의 유동에 의해 부력 추가 좌우방향으로의 흔들리는 것을 최소화시켜 보다 안정된 데이터 측정을 유도하였다.

2.3 실험방법

2.3.1 부력추의 질량측정 및 온도에 따른 부피보정

정밀 저울을 이용하여 측정된 부력추의 질량은 329.756 g으로 나타났다. 부력추의 재질인 스테인레스강의 온도에 따른 부피변화를 무시할 수 없으므로 온도에 따른 부피변화를 다음과 같이 측정하였다. 우선 주어진 온도에서 비이커와 비이커에 담긴 2차 증류수의 질량을 측정 후, 부력추를 비이커의 바닥면에 닿지 않은 상태로 완전히 잠기게 하고 무게를 측정하여 부력추가 배제한 물의 질량을 구하였다. 온도에 따른 물의 밀도는 물성치 관련식으로부터 정확하게 주어지므로 주어진 온도에서 부력추의 부피를 계산할 수 있다. 이어 물의 온도를 변화시킨 후 같은 방법으로 실험을 실시하였다. 물의 온도가 너무 높아지면 증발에 의한 오차가 커지므로 실험은 20℃와 30℃ 사이에서 실시하였다. Fig. 2는 온도에 대한 부력추의 부피변화를 선형보간하여 그래프로 나타낸 것이다. 실험에 의하여 측정된 부피팽창계수는 스테인레스 강 선팽창계수의 약 3배

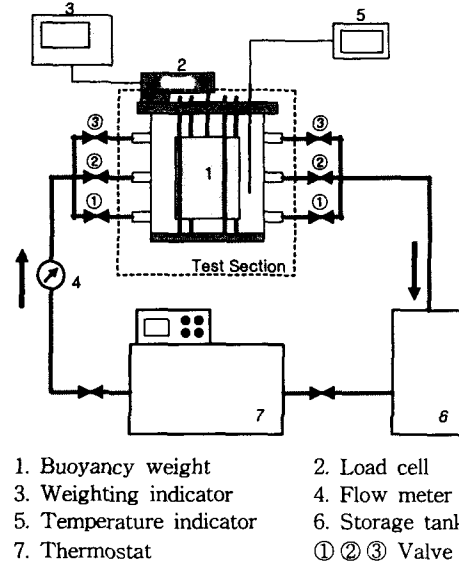


Fig. 1 Schematic diagram of the in-line buoyancy measurement system.

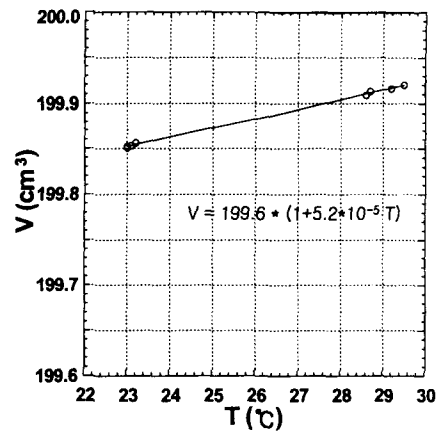


Fig. 2 Volume of the weight as a function of temperature.

인 것을 고려, 실험에서 구한 부피팽창계수가 스테인레스 강 선팽창계수의 3배와 유사한 값으로 나타나므로 선형보간상관식을 검증할 수 있었다.

2.3.2 유동 가시화 실험

시험부로 들어가는 용액의 유동방향에 따른 영향을 가시화를 통하여 알아보기 입구측 밸브에서 검정색 잉크를 주입하고 디지털 카메라를 이용하여 촬영하였다.

2.3.3 입출구 위치에 따른 영향

입출구 방향에 따라 유량변화의 영향을 알아보기 위하여 공급되는 물의 온도를 고정시키고 각각의 입출구 방향에서 시험부로 들어가는 용액의 유량을 변화시키면서 부력에 따른 추의 무게변화를 측정하였다.

2.3.4 온도에 따른 밀도측정

입출구의 영향을 실험한 결과 입출구의 위치가 중간인 경우에 가장 안정적으로 오차가 작게 나타났으므로 이어지는 실험에서는 유량을 37~42 g/s로 고정시킨 후, 온도범위 10~40℃ 범위에서 부력추의 무게변화를 측정하여 온도에 따른 물의 밀도를 측정하였다.

2.4 오차분석

부력 측정장치는 용액의 온도와 밀도 측정을 통해 용액의 농도를 계산하므로, 용액의 온도와 밀도의 정확한 측정이 필요하다. 온도와 밀도 측정에서의 오차가 농도 측정오차에 미치는 영향은 다음과 같다.

용액의 부피와 질량으로부터 비체적의 참값은 다음 식으로 표현된다.

$$v_a = \frac{V_w}{m_0} \tag{4}$$

질량 측정시 Δm 의 오차가 발생하면 비체적의 측정값은 다음 식과 같이 표현된다.

$$v_g = \frac{V_w}{m_0 + \Delta m} = \frac{v_a}{1 + \frac{\Delta m}{m_0}} = v_a \left(1 - \frac{\Delta m}{m_0} \right) \tag{5}$$

이 두 비체적의 차이가 실제 용액의 비체적과 로드셀에서 측정되는 비체적과의 차이이기 때문에 위 두 식을 다시 정리하면,

$$v_g - v_a = \Delta v = -\frac{v_a}{m_0} \Delta m \tag{6}$$

부력 측정장치로부터 계산할 수 있는 용액의 농도는 다른 외부의 영향이 없다면 농도는 비체

적과 온도만의 함수로 나타낼 수 있다.

$$\xi = (v, T) \tag{7}$$

이 관계를 이용하여 비체적과 온도에 대한 농도변화의 식을 구하기 위해 각각의 파라미터에 대해 변화율을 계산하기 위해 식(7)을 편미분하면 다음과 같이 표현된다.

$$\Delta \xi = \left(\frac{\partial \xi}{\partial T} \right)_v \Delta T + \left(\frac{\partial \xi}{\partial v} \right)_T \Delta v \tag{8}$$

식(6)을 위의 식에 대입하여 정리하면

$$\Delta \xi = \left(\frac{\partial \xi}{\partial T} \right)_v \Delta T + \left(\frac{\partial \xi}{\partial v} \right)_T \left(-\frac{v_a}{m_0} \right) \Delta m \tag{9}$$

로 나타낼 수 있다. 또한

$$\left(\frac{\partial \xi}{\partial T} \right)_v \cdot \left(\frac{\partial T}{\partial v} \right)_\xi \cdot \left(\frac{\partial v}{\partial \xi} \right)_T = -1 \tag{10}$$

이므로 식(9)를 다시 정리하면 아래와 같이 표현된다.

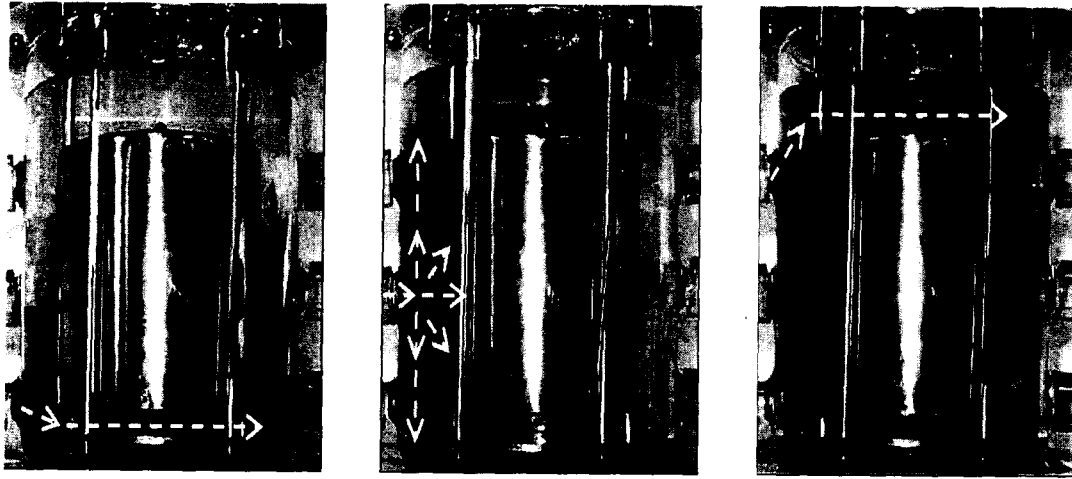
$$\Delta \xi = -\left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_\xi \Delta T + \frac{1}{\left(\frac{\partial v}{\partial \xi} \right)_T} \left(-\frac{v_a}{m_0} \right) \Delta m \tag{11}$$

위의 식에서 온도 측정상의 오차인 ΔT 와 무게 측정상의 오차 Δm 으로부터 농도 측정오차 $\Delta \xi$ 를 계산한다. $\left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_\xi$ 와 $\left(\frac{\partial v}{\partial \xi} \right)_T$ 의 값은 용액의 물성치 프로그램으로부터 구할 수 있다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1 입구조건 및 유량변화 실험결과

용액의 공급방향에 따른 영향을 검정색 잉크로 주 흐름을 가시화하여 Fig. 3의 (a), (b), (c)와 같이 사진으로 나타내었고, 사진에 표시된 화살표는 잉크가 흘러가는 주 방향을 나타낸다. 실험



(a) Inlet located at the bottom (b) Inlet located in the middle (c) Inlet located at the top

Fig. 3 Flow pattern of test section for the several entrance.

중 물의 온도는 20.1℃로, 유량은 28~30 g/s으로 유지하였다.

가시화 결과 유동형태는 출구의 위치에는 크게 영향을 받지 않는 것으로 나타났다. 하단부로 들어가는 용액의 대부분은 추의 아래 면을 지나는 것이 관찰되었고, 그와 반대로 상단부로 들어가는 용액의 대부분은 추의 윗면을 지나는 것으로 관찰되었다. 중단부로 들어가는 용액은 부력 추의 옆면에 부딪혀 잉크가 확산되며 출구 방향으로 흘러가는 것이 관찰되었다.

용액의 온도를 20.1℃로 고정시킨 후, 각 입구 방향에서 공급되는 용액의 유량을 변화시키며 측정된 물의 밀도를 Fig. 4에 나타내었다. 입출구의

위치는 하단부를 1, 중단부를 2, 상단부를 3으로 표시하였다. 물이 하단부로 공급되는 경우에는 부력추의 아래 면을 지나는 물의 속도가 더 크기 때문에 압력이 낮아져 추를 아래쪽으로 당기는 힘이 발생된다. 그러므로 부력 추의 질량은 실제보다 크게 나타나고 결과적으로 물의 밀도는 실제보다 작게 나타난다. 물이 상부로 공급되면 하부로 공급될 때와는 반대로 밀도를 실제보다 크게 측정하게 된다. 용액이 중간으로 공급되면 유속이 상당히 크게 증가해도 물의 밀도 측정에 영향을 미치지 않는 안정된 결과를 얻었다.

용액이 중단부로 유입되는 경우 출구의 위치는 크게 영향을 미치지 않았으나 입구로 공급되는 용액의 유량이 80 g/s 이상일 경우에는 모든 입구방향에 대해서 부력 추가 심하게 요동치는 결과를 보여 부력에 따른 질량 차이를 안정적으로 측정할 수 없었다.

3.2 온도변화 실험결과

Fig. 5는 온도변화에 따라 측정된 물의 밀도를 Sato's Eqn.과 비교하여 그래프로 나타낸 것이다. 실험을 통해 측정된 물의 밀도와 Sato's Eqn.로 구한 물의 밀도와 비교적 잘 맞는 것을 알 수 있다. 측정된 물의 밀도가 연속적으로 나타나지 않고 계단형으로 나타난 것은 로드셀의 최소측정단위가 0.1g이기 때문에 발생하는 질량 측정오차에 기인한 것이다.

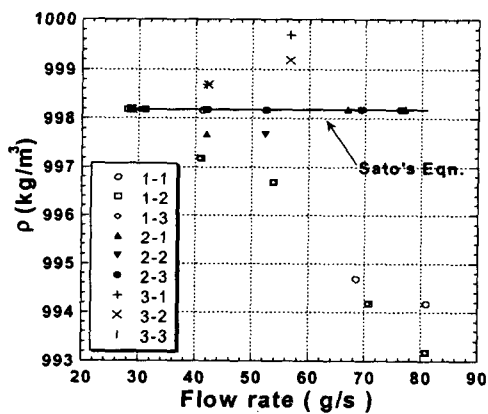


Fig. 4 Effect of the location of the inlet and exit.

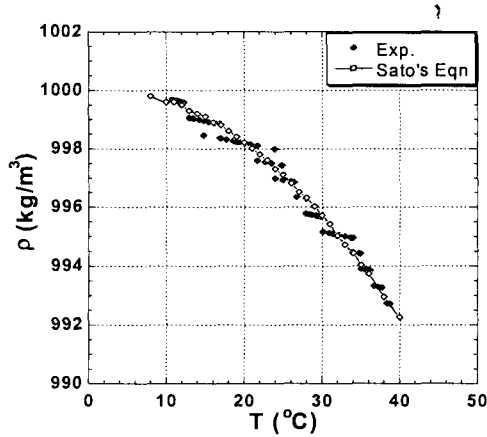
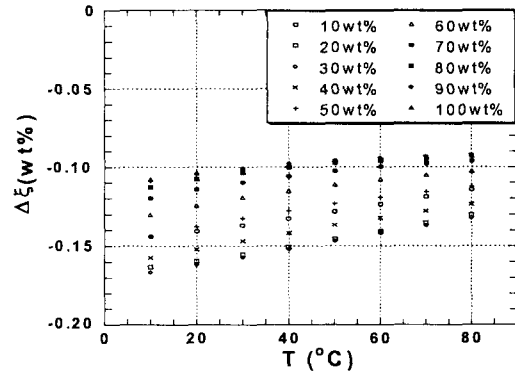


Fig. 5 Densities of water the obtained by the in-line measurement apparatus.

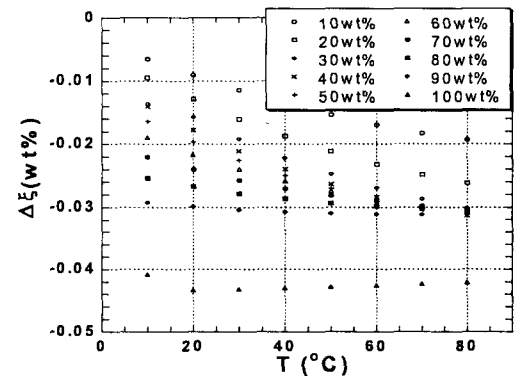
3.3 흡수용액에 적용시 예상되는 오차분석

본 연구에서 제안한 장치로 암모니아/물 흡수 용액의 농도를 측정할 경우의 오차는 주로 질량 측정오차와 용액의 온도 측정오차에 의해 결정된다. Fig. 6는 식(11)로 계산된 농도측정 상의 오차를 보여준다. (a)는 로드셀의 측정오차가 0.1 g인 경우 발생할 수 있는 오차를 각각의 농도에 따라 온도별로 나타내었다. 발생할 수 있는 최대 오차는 30 wt%에서 ±0.167 wt%로 계산되었다. 또한 고농도, 고온의 암모니아 수용액일 경우 그 오차값이 줄어드는 것으로 나타났다. (b)는 온도측정 오차가 0.1 K인 경우 발생하는 오차를 각각의 농도에 따라 온도별로 나타내었다. 이때 발생할 수 있는 최대 오차는 100 wt%에서 ±0.0433 wt%로 계산되었다. 로드셀에서 발생할 수 있는 오차와 달리 고농도, 고온의 암모니아 수용액일 경우 발생오차가 증가하는 것으로 나타났다. 하지만 온도 측정오차는 질량 측정오차보다 영향이 상당히 작게 나타났다. (c)는 두 오차 발생요인을 합하여 최대 발생할 수 있는 오차를 그래프로 나타낸 것이다. 본 연구의 측정장치를 암모니아 수용액에 적용할 경우 발생할 수 있는 가장 큰 오차는 30 wt%, 10°C에서 ±0.1802 wt%로 나타났다.

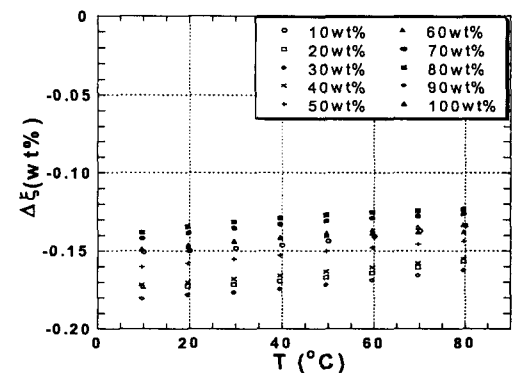
흡수식 냉동기의 경우 용액 순환유량은 변동이 심하지 않기 때문에 계기를 통과하는 유량을 한계치 이하로 유지하면 유동에 의한 오차와 추 밀림 현상에 의한 오차는 거의 무시할 수 있을 것이다.



(a) Effect of error in weight measurement ($\Delta m=0.1$ g)



(b) Effect of error in temperature measurement ($\Delta T=0.1$ K)



(c) Effect of errors in both weight and temperature measurement ($\Delta m=0.1$ g, $\Delta T=0.1$ g)

Fig. 6 Expected error in the concentration measurement.

4. 결 론

부력측정에 의하여 흡수식 냉동기의 용액농도를 in-line으로 측정할 수 있는 장치에 대한 기초 실험결과 다음과 같은 결과를 얻었다.

용액의 입출구가 장치의 중간 위치에 설치된 경우 밀도 측정에 대한 유동의 영향이 가장 작게 나타났다. 유량이 증가하면 유동에 의한 영향이 증가하므로 유량은 한계유량(본 연구에 사용된 장치의 경우 80 g/s) 이내에서 사용되어야 한다.

본 연구에서 제안한 장치의 농도 측정오차는 주로 온도 측정에서의 오차와 질량 측정에서의 오차에 영향을 받는다. 암모니아 수용액의 농도 측정에 본 장치를 적용하였을 경우, 0.1 g의 질량 측정오차가 0.1 K의 온도 측정오차보다 더 크게 영향을 미치는 것으로 나타났으며 최대 오차는 ± 0.18 wt% 정도로 예상된다.

후 기

본 연구는 한국과학재단 특정기초연구 연구비 지원(1999-2-304-007-3)에 의해 수행되었으며 이에 감사를 드립니다.

참고문헌

- Rizvi, S. S. H. and Heldemann, R. A., 1987, Vapor-Liquid Equilibria in the Ammonia-Water System, *J. Chem. Eng. Data*, Vol. 32, No. 2, pp. 183-191.
- Puttmer, A., Hauptmann, P., Henning, B., 2000, Ultrasonic density sensor for liquids, *IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics and Frequency Control*, Vol. 47, pp. 85-92.
- Greenwood, M. S., Skorpik, J. R., Bamberger, J. A. and Harris, R. V., 1999, On-line ultrasonic density sensor for process control of liquids and slurries, *Ultrasonics*, Vol. 37, pp. 159-171.
- Krishna, V., Fan, C. H. and Longtin, J. P., 2000, Real-time precision concentration measurement for flowing liquid solutions, *Review of scientific instruments*, Vol. 71, Issue 10, pp. 3864-3868.
- Lee, J. M., Kim, C. H. and Park, Y. M., 1999, A study on prediction of oil concentration in the R-407C and R-410A refrigeration system, *Korean Journal of Air-conditioning and Refrigeration Engineering*, Vol. 11, No. 3, pp. 384-390.
- Kashihara, T., 1994, Trial Test of Ammonia-water Concentration Meter, *Bulletin of the Electrotechnical Laboratory*, Vol. 58, No. 10, pp. 847-852.
- Romero, R. J., Best, R., Hernández, J., Ramírez, O. and Aguillón, J., 1999, Thermodynamic data in a falling film absorber operating on ammonia/water solutions, *Proc. of the Int. Sorption Heat Pump Conf.*, pp. 24-26.