



고압 밀도계의 보정에 대한 연구

오경실 · 배 원* · †김화용

서울대학교 화학생물공학부, *미원상사주식회사
(2005년 9월 2일 접수, 2005년 9월 22일 채택)

Calibration of High Pressure Vibrating Tube Densimeter

Kyoung Shil Oh · Won Bae* · †Hwayong Kim

School of Chemical & Biological Engineering, Seoul National University
San 56-1, Shilim-dong, Gwanak-gu, Seoul 151-744, South Korea

*Miwon Commercial Co., Ltd.

(Received 2 September 2005, Accepted 22 September 2005)

요 약

본 연구에서는 넓은 범위의 온도(420 K), 압력(70 MPa)에서 밀도를 측정할 수 있는 Anton Paar DMA 512P vibrating tube densimeter를 보정하고, 장치의 건전성을 확인하였다. 보정을 위해서 기준물질로 물과 질소 그리고 물과 진공의 period를 측정하여 각각을 비교해보았다. 온도는 313.15부터 353.15 K까지 10 K 간격으로 5 isotherms를 측정하였고, 압력은 5부터 30 MPa까지 대략 5 MPa 간격으로 측정하였다. 또한 이산화탄소의 밀도를 측정하여 NIST에 보고된 밀도값과 비교해 보았다. 기준물질로 물과 진공보다 물과 질소를 사용하였을 때 더 좋은 결과를 보였고, 이산화탄소의 경우 측정범위 내에서는 오차가 대략 0.3%로 비교적 낮은 결과를 보였으며 이로써 장치의 건전성을 확인하였다.

Abstract – This work was to calibrate Anton Paar 512P vibrating tube densimeter which is a special type for density measurement under high pressure (up to 70 MPa) and temperature (up to 420 K) and checked the validity of the new apparatus. Calibration was performed with water, nitrogen and water, vacuum as reference fluids. Temperature is measured from 313.15 K and 353.15 K at 10 K intervals, and pressure is measured up to 30 MPa at 5 MPa intervals, respectively. To check the validity of new apparatus and the calibration method we compared the values obtained by measuring density of carbon dioxide with those given by NIST Thermophysical Properties of Pure Fluids Database. The average deviations between the NIST and the experimental data were 0.3% with water and nitrogen as reference fluids.

Key words : Anton Paar 512P vibrating tube densimeter, Density, Water, Nitrogen, Carbon dioxide

I. 서 론

순수물질과 혼합물의 P-밀도-T거동은 산업분야 뿐만 아니라 여러 가지 연구 분야에서 매우 중요하다. 온도, 압력, 조성의 함수로서의 유체의 밀도는 산업에서 공장, 파이프라인, 펌프 등을 디자인하기 위해서는 반드시 필요하다. 게다가 정확한 밀도 값은 새로운 correlation식과 상태방정식의 발전을 위한 기초가 된다.

본 논문에서는 유체의 밀도 측정에 앞서, Anton Paar DMA 512P vibrating tube densimeter를 이용한 넓은 온

도, 압력 범위에서 밀도를 측정할 수 있는 장치를 꾸미고, 이를 보정하였다. 이때 기준물질로는 물과 질소 그리고 물과 진공을 사용하여 비교해 보았다. 또한 이산화탄소의 밀도를 측정하여 장치의 건전성을 확인하였다.

II. 이 론

2.1. 밀도계

밀도를 측정하는 방법으로는 크게 hydrometer를 이용하는 방법, pycnometer를 이용하는 방법, U-tube속 유체의 진동수 차이를 이용하는 방법 등 3가지로 나뉘어

†주저자:hwayongk@snu.ac.kr

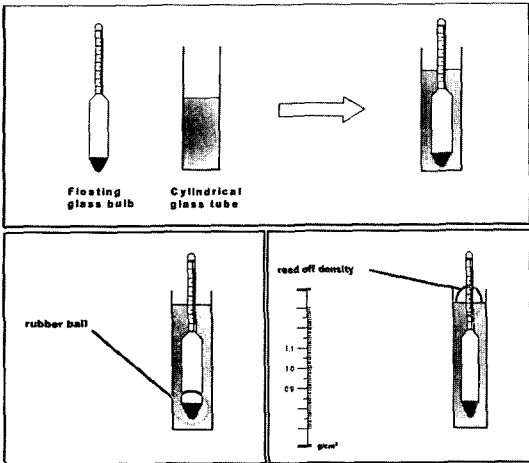


Fig. 1. Principle of hydrometer.

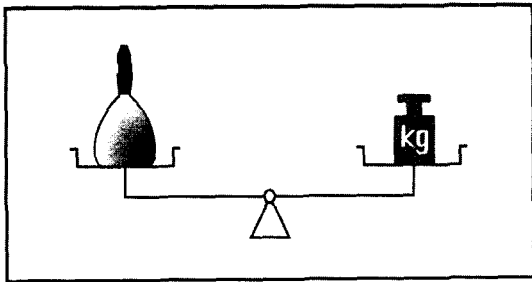


Fig. 2. Principle of pycnometer.

진다. Fig. 1에서 보여 지는 바와 같이 hydrometer 방법은 끝에는 고무구가 달려있고 위에는 밀도 단위의 눈금이 적혀있는 실린더를 시료에 담가 눈금을 읽어서 재는 방법이다[1].

Fig. 2는 pycnometer이다. 부피를 알고 있는 플라스크에 시료를 넣고 무게를 재서 아래 공식을 이용하여 밀도를 계산하는 방법이다.

$$\text{density} = \frac{\text{weight}}{\text{volume}} \quad (1)$$

앞에서 제시한 두 가지 방법 모두 액체시료의 밀도만 측정할 수 있다는 단점이 있다. U-tube method의 원리는 Fig. 3과 같다.

U-tube에 물과 같이 밀도가 큰 물질을 넣었을 때는 진동수가 작고, 공기와 같이 밀도가 작은 물질을 넣었을 때는 진동수가 상대적으로 크게 나타난다. 진동수의 주기와 밀도의 상관관계는 아래의 식과 같다. 이 관계식에 의해 진동수(f)를 밀도(ρ)로 환산하게 된다. M_u 는

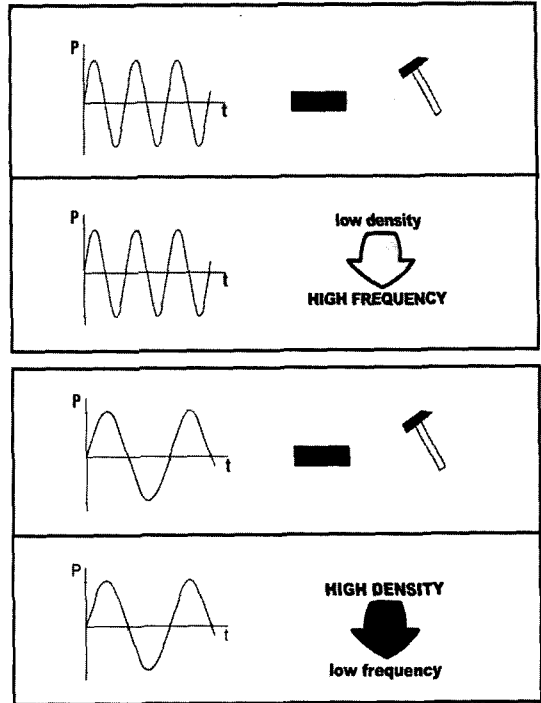


Fig. 3. Principle of U-tube.

tube의 질량이고 V_u 는 tube 내부의 부피, C 는 elasticity 상수를 나타낸다.

$$f = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{C}{M_u + \rho V_u}} \quad (2)$$

$$\frac{1}{f} = \lambda = 2\pi \sqrt{\frac{M_u + \rho V_u}{C}} \quad (3)$$

$$\rho(T, P) = A(T, P)\lambda^2 + B(T, P) \quad (4)$$

$$A(T, P) = \frac{C(T, P)}{4\pi V_u(T, P)} \quad (5)$$

$$B(T, P) = \frac{M_u}{V_u(T, P)}$$

위에서 설명한 hydrometer와 pycnometer와는 달리 U-tube method는 액체는 물론, 기체의 밀도도 측정할 수 있을 뿐만 아니라 광범위한 온도 압력범위에서 밀도를 측정할 수 있는 방법이다.

앞에서 설명한 밀도를 측정하는 3가지 방법들의 특징을 Table 1에 정리하였다.

Table 1. Density measurement method.

	Hydrometer	Pycnometer	U-Tube
Volume of sample	>100 ml	10 to 100 ml	1 ml
Time per measurement	A few minutes	A few hours	A few minutes
Uncertainty of measurement	10 ⁻³ to 10 ⁻⁴ g/cm ³	10 ⁻⁴ to 10 ⁻⁵ g/cm ³	10 ⁻³ to 10 ⁻⁵ g/cm ³
Repeatability	10 ⁻³ to 10 ⁻⁴ g/cm ³	10 ⁻³ to 10 ⁻⁴ g/cm ³	10 ⁻⁴ to 10 ⁻⁶ g/cm ³
Limiting factors	temperature surface tension human influence	temperature volume determination human influence	dynamic effects

2.2. 밀도계 보정

밀도계를 보정하기 위해서는 기준물질이 필요하게 되는데 이는 밀도가 잘 알려진 물질 중에 비교적 밀도가 큰 물질과 작은 물질을 사용한다. 물과 진공 또는 물과 질소를 기준물질로 가장 많이 사용한다. 물과 진공을 기준물질로 사용하는 경우 다음 식에 의해 밀도로 환산된다[2-4].

$$\rho(T, P) = \rho_w(T, P) + \frac{\rho_w(T, 0.1)}{\lambda_w^2(T, 0.1) - \lambda_v^2(T)} [\lambda^2(T, P) - \lambda_w^2(T, P)] \quad (6)$$

ρ 는 구하고자하는 물질의 밀도이고, ρ_w 는 물의 밀도, λ_w 는 물의 oscillation period, λ_v 는 진공의 oscillation period, λ 는 밀도를 알고자 하는 물질의 oscillation period이다.

물과 질소를 기준물질로 사용하는 경우는 아래의 식에 의해 밀도로 환산 된다.

$$\rho(T, P) = \rho_w(T, P) + \frac{1}{A(T, P)} [\lambda^2(T, P) - \lambda_w^2(T, P)] \quad (7A)$$

$$\frac{1}{A(T, P)} = \frac{\rho_w(T, P) - \rho_N(T, P)}{\lambda_w^2(T, P) - \lambda_N^2(T, P)} \quad (7B)$$

ρ_N 은 질소의 밀도이고, λ_N 는 질소의 oscillation period이다. 나머지 변수는 위의 진공의 경우(식 6)와 동일하다[5-7].

III. 실험 방법

3.1. 밀도계 보정

밀도계 보정에 필요한 물은 HPLC급을 한회 여과후 degasing하여 사용하였고, 질소[순도 min. 99.999%]는

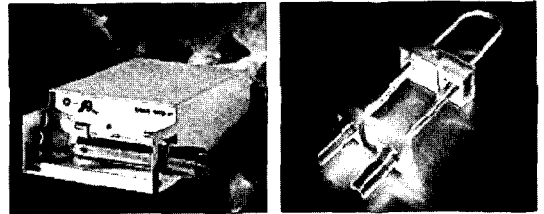


Fig. 4. U-tube in Anton Paar 512P.

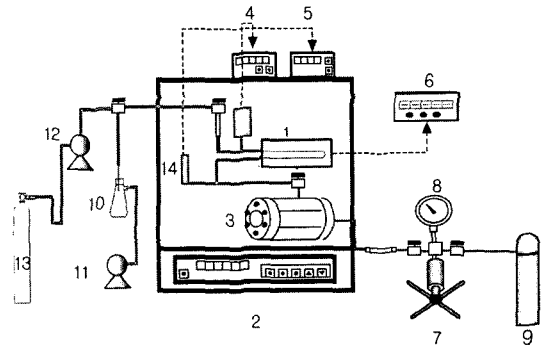


Fig. 5. Schematic diagram of experimental apparatus.

(1) U-tube; (2) Air bath; (3) View cell; (4) Digital pressure transducer; (5) Digital thermometer; (6) U-tube indicator; (7) High pressure generator; (8) Pressure gauge; (9) Water or Nitrogen bomb; (10) Trap; (11) Vacuum pump; (12) Gas booster; (13) CO₂ bomb; (14) fast response PRT

대한가스에서 구입하였다.

Fig. 4는 U-tube method를 이용한 밀도계로 Anton Paar 512P (Anton Paar, Graz, Austria) 실제 모델의 사진이다. Stainless steel Hastelloy C-256 (내부 부피 : 1 cm³)로 되어있는 U-shaped tube 온도는 420 K, 압력은 70 MPa까지 측정할 수 있다. Fig. 5는 장치도를 개략적으로 나타내었다. Anton Paar 512P를 양쪽에 투시창이 달려 있는 30 ml 용량의 window가 달린 고압 cell에 연결하여 유체의 상태를 관찰하였으며, 전체를 오븐에 넣어 온도를 조절 하였다.

유체의 oscillation period는 아래와 같은 순서에 의해

측정되었다. 먼저 밀도계 보정을 위해서 진공, 물, 질소의 period를 측정 하였다. 진공 펌프를 이용하여 진공을 10 Pa 이하로 걸어 313.15에서 353.15 K까지의 온도 범위에서 10 K 간격으로 진공의 period를 측정하였다. 물과 질소는 High pressure generator(High Pressure Equipment Co., model 62-6-10)를 이용하여 U-tube와 cell에 채우고 온도와 압력을 조절하여 온도 범위는 313.15에서 353.15 K까지 10 K 간격으로, 압력은 5 MPa에서 30 MPa까지 5 MPa 간격으로 period를 측정 하였다.

압력은 digital pressure transducer (setra, model 280E, accuracy of 0.11%)와 pressure indicator (GCA, model MD1000)를 이용하여 측정하였고, 온도는 PRT type의 thermometer (HART SCIENTIFIC INC., model 1502A, accuracy of 0.009 K)로 측정하였다.

3.2. CO₂ period 측정

장치의 건전성을 보기위해 측정한 이산화탄소[순도 min. 99.999%]는 대한가스에서 구입하여 사용하였다. Fig. 5의 장치도에서 보여지는 바와 같이 진공 펌프를 이용하여 진공을 건 다음 booster 펌프를 이용해서 이산화탄소를 원하는 조건으로 채워서 물과 질소와 같은 온도, 압력 범위에서 CO₂의 period를 측정하여 밀도로 환산하였다. 이때 물과 진공 그리고 물과 질소를 기준 물질로 하여 보정하고 각각을 비교해 보았다[8].

IV. 결과 및 토론

4.1. 밀도계보정 결과

보정을 하기 위해 기준물질로 물과 진공, 물과 질소의 period를 각각의 온도와 압력 영역에서 측정하였다. 진공은 온도 313.15부터 353.15 K 사이를 10 K 간격

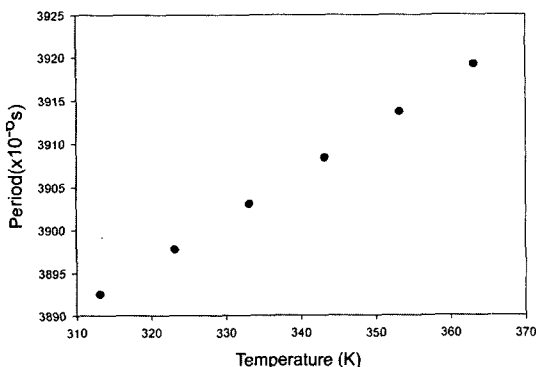


Fig. 6. Oscillation periods of vacuum.

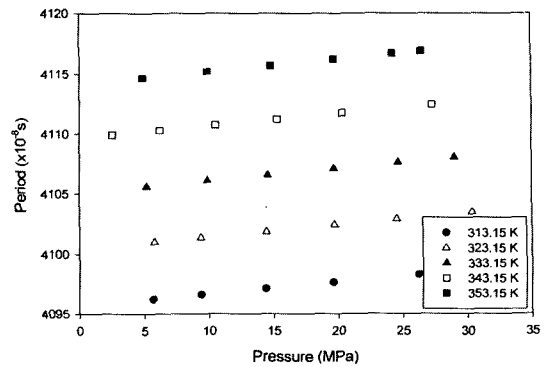


Fig. 7. Oscillation periods of water.

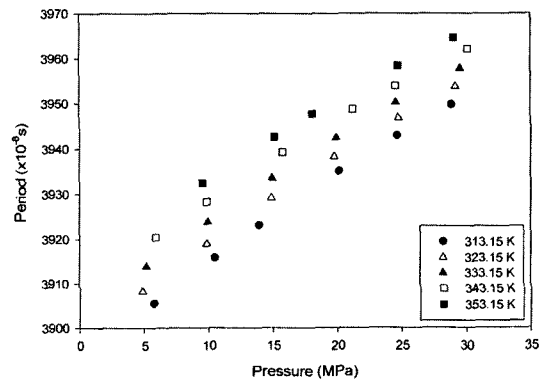


Fig. 8. Oscillation periods of nitrogen.

으로 측정하였으며 질소와 물은 온도는 진공과 같은 범위인 313.15부터 353.15 K 사이를 10 K 간격으로 압력은 5 MPa에서 30 MPa까지 5 MPa간격으로 측정하였다. Fig. 6, 7, 8은 각각의 측정 결과이다.

Fig. 6은 진공의 period측정 결과를 나타내었다. 온도가 증가함에 따라 period가 선형으로 증가함을 알 수 있었다. Fig. 7은 물의 측정 결과를 나타내었다. 각각의 온도에서 압력에 따른 period의 변화가 선형으로 증가하였다. 또한 period가 1 μ s 증가함에 따라 온도는 2 K, 압력은 10 MPa증가하는 것을 알 수 있었다. 질소의 period 측정 결과는 Fig. 8에 나타내었다. 각각의 온도에서 압력에 따른 period변화가 물 과 달리 비선형의 결과를 보였다. 구간별로 차이는 있지만 period가 1 μ s 증가함에 따라 온도는 약 2.5 K, 압력은 약 0.5~0.6 MPa 증가하였다.

4.2. CO₂의 밀도 계산 결과

이산화탄소의 period 측정 결과를 이용하여 보정식으로 결정된 밀도를 보고 된 실험결과와 비교, 검토하여

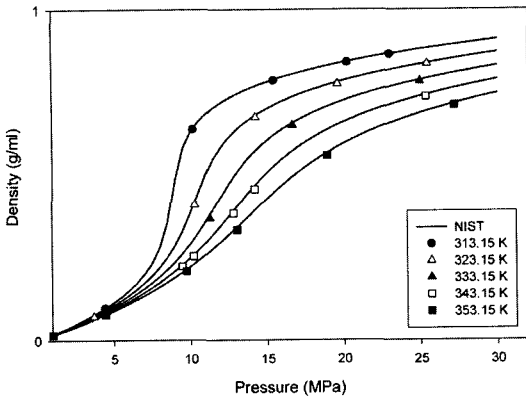


Fig. 9. Density of carbon dioxide; reference fluids - water and vacuum.

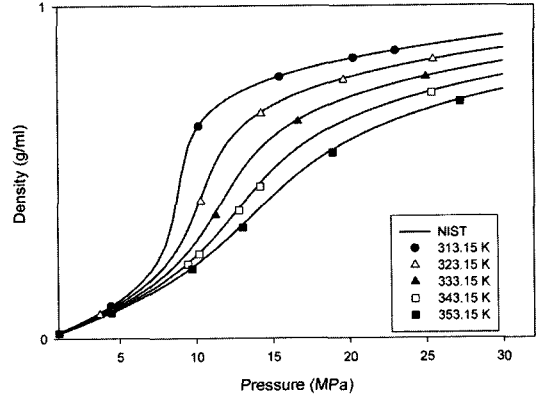


Fig. 10. Density of carbon dioxide; reference fluids - water and nitrogen.

Table 2. Deviation of CO₂.

Temperature (K)	Pressure (MPa)	Deviation(exp-nist) / exp × 100	
		Reference fluids (water, vacuum)	Reference fluids (water, nitrogen)
313.15	5~30	0.327	0.170
323.15		1.005	0.268
333.15		0.601	0.603
343.15		1.592	0.318
353.15		1.590	0.217

실험 장치의 건전성을 확인하는 실험을 하였다. 기준물질로 물과 진공을 사용했을 때와 물과 질소를 사용했을 때를 비교해 보았다.

물과 진공을 기준물질로 사용할 때에는 식 (6)을 이용하여 이산화탄소의 밀도를 계산하였다. 진공과 물의 측정값과 물의 밀도, 그리고 이산화탄소의 period 측정값을 이용하여 계산하였다. 계산결과와 NIST에 보고된 실험결과와 비교하여 Fig. 9에 나타내었다. 저압에서, 특히 5 MPa 이하에서는 CO₂가 기상이기 때문에 4~5%의 상당히 큰 오차를 나타내었고 5 MPa 이상에서는 1% 내외의 오차를 보였다. Table 2는 온도에 따른 오차를 자세히 나타내었다.

물과 질소를 기준물질로 사용할 때에는 식 (7A), (7B)를 이용하여 밀도를 계산하였다. 질소와 물의 period 측정값, 그리고 질소와 물의 밀도, 이산화탄소의 period 측정값을 이용하여 계산한 결과를 Fig. 10에 나타내었다. 저압에서는 여전히 큰 오차를 보였지만 진공

과 물을 기준물질로 사용했을 때 보다 오차가 훨씬 줄어들음을 확인하였다. 5 MPa 이하에서는 3% 내외의 오차를 나타내었고 5 MPa 이상에서는 0.3% 내외의 비교적 낮은 오차를 나타냈다.

V. 결 론

본 연구에서는 U-tube method를 이용하여 고온, 고압 및 초임계까지 밀도를 측정할 수 있는 실험 장치를 설계하고 이를 보정하였다. 이때 기준물질로 물과 진공, 물과 질소의 각각의 oscillation period를 측정하여 보정하였다. 또한 CO₂ period를 측정하여 밀도계 보정식으로 결정된 밀도를 NIST에 보고된 밀도와 비교, 검토하여 실험장치의 건전성을 확인하였다. 물과 질소를 기준물질로 사용하여 보정하였을 때가 훨씬 오차가 적음을 확인 하였다.

감사의 글

본 연구는 교육인적자원부 BK21 사업의 연구비 지원으로 수행되었으며 이에 감사를 드립니다.

참 고 문 헌

- [1] <http://www.anton-paar.com>
- [2] B. Lagourette *et al.*, "Densimeter Calibration Method Versus Temperature and Pressure", *Measurement Science Technology*, **3**, 699-703, (1992)
- [3] C. Bouchot and D. Richon, "An Enhanced Method to Calibrate Vibrating Tube Densimeters", *Fluid Phase Equilibria*, **191**, 189-208, (2001)

- [4] R. Chang and M. Moldover, "High-temperature High-pressure Oscillating Tube Densimeter", *Rev. Sci. Instrum.*, **67**(1), 251-256, (1996)
- [5] C. Holcomb and S. Outcalt, "A Theoretically-based Calibration and Evaluation Procedure for Vibration-tube Densimeters", *Fluid Phase Equilibria*, 150-151, 815-827, (1998)
- [6] C. Bouchot and D. Richon, "Direct Pressure-volume-temperature and Vapor-liquid Equilibrium Measurements with a Single Equipment Using a Vibrating Tube Densimeter up to 393 K and 40 MPa; Description of the Original Apparatus and New Data", *Ind. Eng. Chem. Res.*, **37**, 3295-3304, (1998)
- [7] R. Laznickova and H. Huemer, "Investigations on the Limits of Uncertainty of Gas Density Measurements with Vibrating Tube Densimeters", *Meas. Sci. Technol.*, **9**, 719-733, (1998)
- [8] NIST Thermophysical Properties of Pure Fluids Database, National Institute of Standard and Technology, Washington, DC.