

## 전기 전도도를 이용한 H<sub>2</sub>O/LiBr 용액의 실시간 농도의 측정

박 찬 우<sup>†</sup>, 김 정 환\*, 강 용 태\*\*

LG전선(주) 기계연구소, \*경희대학교 기계공학과 대학원, \*\*경희대학교 기계산업시스템공학부

### On-line Measurement of H<sub>2</sub>O/LiBr Concentration using Electric Conductivity

Chan Woo Park<sup>†</sup>, Jung Hwan Kim\*, Yong Tae Kang\*\*

LG Cable Ltd., Machinery Research Center, Anyang 431-080, Korea

<sup>†</sup>Graduate School of Mechanical Engineering, Kyunghee University, Suwon 449-701, Korea

<sup>\*\*</sup>School of Mechanical and Industrial Systems Engineering, Kyunghee University, Suwon 449-701, Korea

(Received July 23, 2002; revision received October 30, 2002)

**ABSTRACT:** The objectives of this paper are to measure the concentration of H<sub>2</sub>O/LiBr solution by measuring the electrical conductivity and to study the effect of the solution temperature and the concentration on the electrical conductivity of the solution. The solution temperature ranges 20°C, 40°C and 60°C for a fixed concentration during the experiment. The valid ranges of the concentration are two regions, low concentration region (1~20% of LiBr) and high concentration region (55~66% of LiBr). The results show that the conductivity of the solution increases linearly with increasing the solution temperature while it increases with increasing the concentration lower than about 35% of LiBr and decreases with increasing the concentration higher than 35%. This paper proposes experimental correlations for the concentration as functions of the solution temperature and the concentration with error bands of ±7% for the low concentration region and ±1% for the high concentration region, respectively. The experimental correlation can be practically used in the on-line measurement without any sampling of solution from the closed system.

**Key words:** Electric conductivity(전기 전도도), Concentration(농도), H<sub>2</sub>O/LiBr(물/리튬브로마이드), Refrigerant contamination(냉매오염)

#### 기 호 설 명

$A$  : 면적[cm<sup>2</sup>]

$C$  : Cell 상수 [cm<sup>-1</sup>]

$G$  : 전도계수 [Simens]

$k$  : 전도도 [mS/cm(S: Simens)]

$L$  : 길이 [cm]

$R$  : 저항 [ohm]

$T$  : 온도 [°C]

$x$  : 농도 [%]

#### 1. 서 론

급격한 산업의 성장과 더불어 전 세계적으로 심각하게 대두되고 있는 환경문제로는, 지구 온난화 현상과 오존층 파괴를 들 수 있다. 특히 압축식 냉난방시스템에서 널리 사용되고 있는 CFC 및 HCFC 계열 냉매는 이러한 환경문제의 주요 원인으로 인식되었다. 이로 인하여 1982년 몬트

<sup>†</sup> Corresponding author

Tel.: +82-31-450-8344; fax: +82-31-450-8361

E-mail address: cwpark@cable.lg.co.kr

리올의정서 및 1997년 교토의정서에 의하여 이들 냉매의 사용을 규제하게 됨에 따라 자연냉매를 사용하는 흡수식 시스템이 각광을 받고 있다. 가스 구동에 의한 흡수식 냉난방시스템은 자연냉매를 사용함으로써 환경친화형 냉난방시스템으로 평가받고 있을 뿐만 아니라, 여름철 최대전력 수요(electric peak demand)를 줄여 주어 계절별 에너지 수급의 불균형을 해소할 수 있다는 장점이 있다.

H<sub>2</sub>O/LiBr 흡수식 시스템의 경우 작동유체로 사용되어지는 LiBr 용액의 농도는 시스템의 성능을 좌우하는 중요한 인자 중 하나이다.<sup>(1)</sup> 일반적으로 부하변동에 따라 시스템의 각 구성요소의 LiBr 농도가 변화하게 된다.<sup>(2)</sup> 현재 용액의 농도를 측정하는 방법은 용액을 추출하여 굴절률계로 굴절률을 측정 후 상관식을 통해 농도를 측정하는 방법<sup>(3,4)</sup>과, 비중계<sup>(5)</sup>로 비중을 측정하여 차트를 통해 농도를 측정하는 두 가지 방법이 가장 대표적인 방법이다. 그러나 이와 같은 방법은 용액을 추출할 때 오차가 발생할 수 있으며, 실험자가 직접 눈으로 눈금을 읽어 농도를 측정하는 것이므로 실험자에 따른 측정오차가 발생할 수 있다. 그 외의 측정방식<sup>(6)</sup>은 광섬유를 이용한 굴절률 방식, 음파 및 초음파를 이용한 방식, 유전체 방식, IR 분광 방식, 자기 특성이용 방식, 특수이온 방식, 코리올리 밀도 센서 등이 있다. 하지만 이러한 방식들은 고가의 장비이거나 LiBr에 대한 각각 특성치가 잘 알려져 있지 않아서 상용화 목적으로는 사용되고 있지 않다고 있다. 그러나 전기 전도도 방식은 저렴하고 신뢰도가 커서 실기기의 상용화로서 이용가치가 매우 크다.

현재 LiBr의 농도를 전기 전도도로 예측한 연구는 일부만 존재하며,<sup>(7)</sup> 냉매오염과 관련된 저농도 부근의 연구는 거의 없다. 한편, NH<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O의 시스템에서 NH<sub>3</sub>의 농도를 전기 전도도로 측정하는 연구<sup>(8)</sup>는 활발히 진행되고 있다. 전기 전도도를 통해 농도를 예측할 경우, 농도측정을 시스템에서 용액을 추출하지 않고 실시간으로 측정이 가능하며, 실험자의 측정오차를 줄일 수 있을 것으로 기대된다. 또한 전기 전도도에 의한 농도측정을 통해 시스템의 운전조건을 쉽게 파악할 수 있으며, 냉매오염의 정도를 실시간으로 파악하여 이에 따른 성능저하 문제를 해결하는 자동회식(auto blow down) 시스템 개발에 응용할 수 있

을 것으로 기대된다. 따라서 본 논문에서는 LiBr 농도 및 온도변화에 따른 전기 전도도 변화실험을 통하여 그 상관관계를 파악하며, 특히 냉매오염과 관련 있는 저농도 부근의 전도도 관계를 파악하고자 한다.

## 2. 이론적 배경

전기 전도도는 전기를 운반하는 능력을 말한다. 전기 전도도는 저항의 역수이며 전극의 표면에 비례하고 전극 사이의 거리에 반비례하며, 운반체의 수와 이동도, 원자가(valence), 그리고 측정온도에 의존하며 다음과 같이 표시된다.<sup>(9)</sup>

$$k = G \frac{L}{A} = \frac{C}{R} \quad (1)$$

여기서

$$C = \frac{L}{A}, \quad G = \frac{1}{R} \quad (2)$$

전도도 Cell은 그 형태 위치, 전극의 크기에 따라 각각의 Cell 상수를 가진다. 보통 전도도를 측정하는 Cell은 1cm 거리에 두 개의 1cm<sup>2</sup>의 표면으로 형성되어진다. 전도도의 측정원리는 Fig. 1에서와 같이 용액에 담겨 있는 두 전극에 일정한 전압(voltage)을 가해 주면 가한 전압이 전류를 흐르게 하고, 이때 흐르는 전류의 크기는 용액의 전도도에 의존한다는 사실을 이용한 것이다. 다

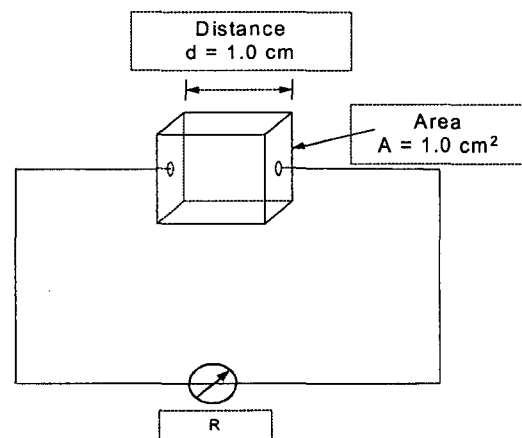


Fig. 1 Concept of conductivity measurement.

시 말해서, 전해질의 전도도는 보통 ohm의 법칙에 의해 두 평행 전극 사이에서 용액의 저항을 측정하여 계산한다.

전도도가 낮은 용액에서는 표면적이 크고 전극 사이가 가깝게 위치되어 있어야 하므로 Cell 상수가  $1.0\text{ cm}^{-1}$ 보다 작은 Cell을 선택해야 하고, 전도도가 높은 용액에서는 전극의 표면적이 작으면서 두 전극의 사이가 멀어야 하므로 Cell 상수가  $1.0\text{ cm}^{-1}$ 보다 큰 Cell을 선택하여야 한다.

### 3. 실험장치 및 방법

실험장치의 개략도는 Fig. 2와 같다. 그림에서 보는 바와 같이 일정온도 조건을 유지하기 위해 항온조를 사용하여 용액을 비커에 담아 증발을 시켜 일정조건을 얻을 수 있도록 하였으며, 교반기를 일정한 속도로 회전시켜 비커 내부의 용액 온도와 농도를 균일하게 유지할 수 있도록 하였다. 용액의 온도를 정확하게 측정하기 위해서 4선 RTD를 사용하였다. 또한 데이터 수집장치를 이용하여 최대 6개 채널까지 동시에 실시간으로 데이터를 받을 수 있도록 하였다.

실험에 사용된 전도도계는 2선식으로서 Fig. 3와 같다. 그림의 좌측에 있는 전도도계는 고농도, 고온 영역을 측정하기에 적합한 것으로 본 실험에서는 55~66%(LiBr 질량%)의 고농도 영역을 측정하기 위해서 사용되어졌다. 고농도용 전도도계 표면재질은 고온 강화 유리로 제작하여 고온에서 비교적 안정된 데이터값을 얻을 수 있도록 설계되었다. 그림의 우측에 나와 있는 전도도계는 비

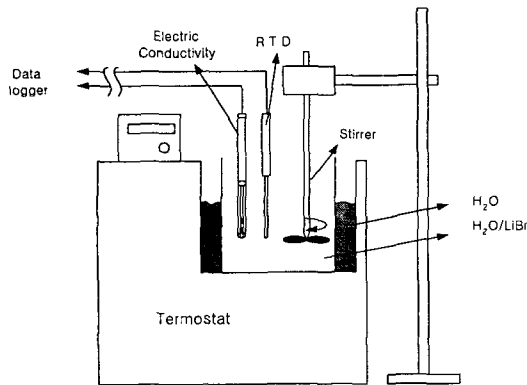


Fig. 2 Schematic diagram of the experimental apparatus.

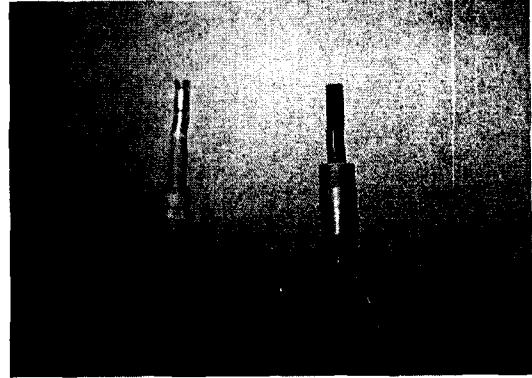


Fig. 3 Photograph of the conductivity measurement rod.

Table 1 Experimental conditions.

Range	Concentration (%)	Temperature (°C)
I	0~20	5~40
II	50~66	40~100

교적 저온 저농도 영역에서 사용하기 적합한 모델로서 본 실험에서는 0~20%의 저농도 영역을 측정하기 위하여 사용되어졌다. 각 센서는 KCl 표준용액을 가지고 보정을 하여 사용하였다.

본 연구에서의 실험조건은 Table 1에 정리되어 있다. 영역 I은 증발기 및 응축기의 냉매오염과 관련된 농도 및 온도 조건에서 하였다. 영역 II는 흡수기 입출구 및 저온 재생기 입구농도 조건과 온도를 기준으로 하였다.

#### 3.1 온도변화 실험

실험은 온도 혹은 농도 중 한 가지를 고정시키고, 다른 하나를 변화시키며 그때의 전도도를 측정하였다. 온도에 변화에 따른 전도도의 영향을 파악하기 위해서 농도를 고정시키고 온도변화에 따른 전도도를 측정하였다. 특히 증발기 및 응축기의 냉매오염과 관련된 저농도 영역(0~20%)인 Range I에서는 설정농도를 아홉 단계로 나누어 온도변화에 따른 변화를 실험을 하였다. 저농도 영역의 경우 농도의 정확성을 위해서 초기 비커 내부의 냉매질량을 측정하고, 첨가한 용액의 농도를 측정하였다. 그리고 용액의 농도를 통해 LiBr의 질량과 H<sub>2</sub>O의 질량을 계산하여 전체 용액에 대한 LiBr의 질량을 통해 농도를 산출하였다. 한

편, H<sub>2</sub>O/LiBr 흡수식 시스템에 가장 많이 사용되고 있는 Range II에서의 실험은 다음과 같다. 농도를 고정시킨 경우, 농도의 변화를 최소한으로 하기 위해 항온조의 온도를 100°C까지 올린 후 온도를 서서히 내리면서 매 10°C마다 전도도를 측정하였으며, 각 농도에서 결정화가 생기기 시작하는 영역<sup>(10)</sup>까지 실험을 하였다. 또한 농도의 변화가 없음을 확인하기 위해서 100°C부터 20°C마다 한번씩 비중계를 통해 농도를 측정하였다. 농도조건은 Range II의 농도조건 범위인 55~66% 범위에서 다섯 단계로 나누어 실험을 하였다.

3.2 농도변화 실험

LiBr 수용액의 온도가 일정할 경우 Range I 및 Range II에 걸친 광범위한 농도변화에 따른 전기 전도도의 변화는 다음과 같이 실험을 하였다. 용액의 온도를 고정된 경우, 비커에 일정량의 LiBr 수용액을 첨가한 후 항온조를 통해 온도가 정상상태에 이르렀을 때 전도도를 측정하고 이를 반복하였다. 온도조건은 20°C, 40°C 및 60°C의 세 단계로 나누었으며, 농도는 10%에서부터 각 온도에서 결정화가 생기는 영역까지 실험을 하였다.

4. 실험결과 및 고찰

Fig. 4에서는 일정온도 조건에서 전도도와 농도의 관계를 보여주고 있다. 특이한 점은 농도가 올라감에 따라 전도도는 상승하다가 대략 33~35% 부근에서 정점을 이룬 후 다시 내려가는 것을 관찰할 수 있었다. 그리고 온도가 높을수록 전도도가 높게 나옴을 알 수 있었다. 이와 비슷한 결과는 다른 연구<sup>(11,12)</sup>에서도 찾아볼 수 있는

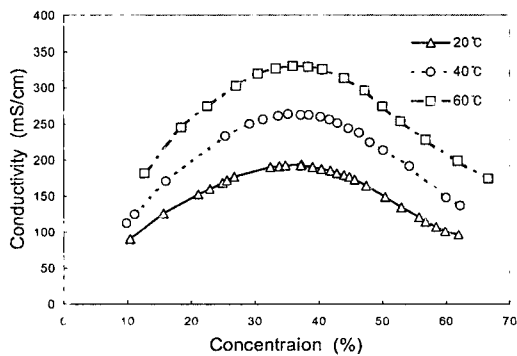


Fig. 4 Conductivity versus concentration.

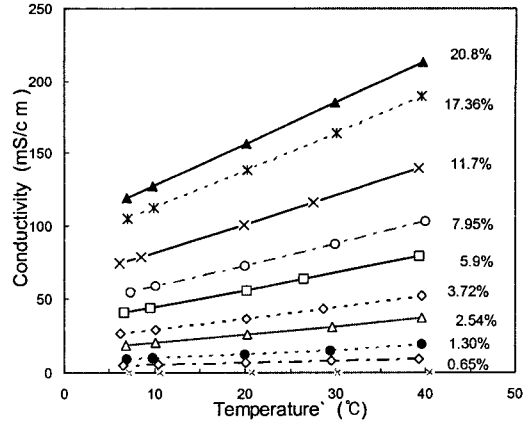


Fig. 5 Conductivity versus temperature at low concentration ranges (0~20%).

데, 이온의 활동도는 이온농도 및 온도에 의해서도 지배되며, 일정농도까지는 매질의 농도에 비례하다가 농도가 올라가면 점도의 영향에 의하여 감소하고 온도에는 비례하여 증가한다는 원리<sup>(13)</sup>에 의한 것이라고 판단된다.

Fig. 5는 저농도 영역(0~20%)인 영역 I에서의 전도도와 온도의 관계를 나타내고 있다. 저농도 영역에서 온도와 전도도는 거의 선형적인 관계를 나타내고 있다. 그리고 농도가 높을수록 기울기가 증가하는데, 희석농도 영역에서는 농도가 높을수록 더 높은 전도도가 나오기 때문이다.

Fig. 6에서는 영역 II의 농도고정 조건에서의 전

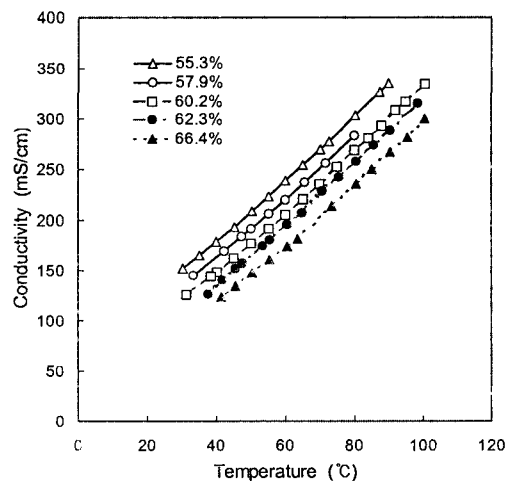


Fig. 6 Conductivity versus temperature at high concentration ranges (55.3~66.4%).

도도와 온도의 관계를 보여주고 있다. 전도도는 온도가 증가함에 따라 거의 선형적으로 증가하는 경향을 보여주었으며, 전 농도 영역에서 거의 일정한 기울기를 나타내고 있다. 그러나, Fig. 4에서 설명한 바와 같이 저농도 영역과는 달리 고농도 영역에서는 농도가 증가할수록 전도도는 감소함을 알 수 있다. 한편, 측정의 반복성과 관련하여 동일 농도 및 온도에서 반복 측정된 결과 측정값들이 거의 기준 측정값 대비 0.2% 내외로 동일하여 전극 사이의 화학반응에 의한 측정값의 이력현상(hysteresis)은 없는 것으로 파악되었다.

본 실험을 통해서 얻은 데이터를 두 가지 영역, 즉 0~20%(5~40°C)의 범위를 가지는 저농도 영역과 55~66%(40~100°C)의 범위를 가지는 고농도 영역으로 나누어 실험적 상관식을 구하였다. 실험적 상관식은 통계처리 프로그램을 사용하여 회귀분석을 통해 도출해내었다.

$$x_{\text{LiBr}} = (a_1 + a_2 \times C + a_3 \times C^2) + (b_1 + b_2 \times C + b_3 \times C^2) \times T + (c_1 + c_2 \times C) \times T^2 \quad (3)$$

Table 2는 본 실험을 통해서 최종적으로 얻어진 실험적 상관식이다.

Fig. 7과 Fig. 8에서 볼 수 있는 바와 같이 상관식은 저농도 영역(0~20%)에서  $\pm 7\%$ , 고농도 영역(55~66%)에서  $\pm 1\%$ 의 오차범위를 가지며 실험값들을 만족한다. 비중계 계측에 의한 오차는 비중계 특성을 감안해서 약  $\pm 0.3\%$ 이다.

한편, 간이실험으로서 측정액의 유속을 0.5m/sec

Table 2 The coefficients of the generic equation (3)

Coefficients	Concentration range	
	0~20%	55~66%
a <sub>1</sub>	0.11269	74.19691
a <sub>2</sub>	0.15134	-0.28535
a <sub>3</sub>	0.00044	0.00062
b <sub>1</sub>	0.00846	0.47040
b <sub>2</sub>	-0.00403	-0.00104
b <sub>3</sub>	-0.00001	0.0000
c <sub>1</sub>	-0.00017	0.00342
c <sub>2</sub>	0.00004	0.0000

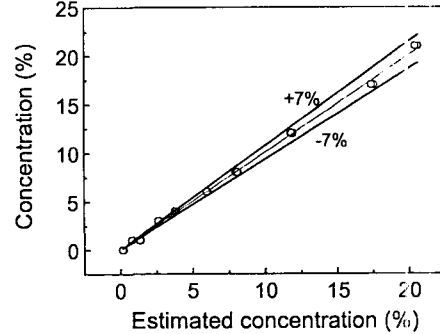


Fig. 7 Correlation for low concentration range (0~22%).

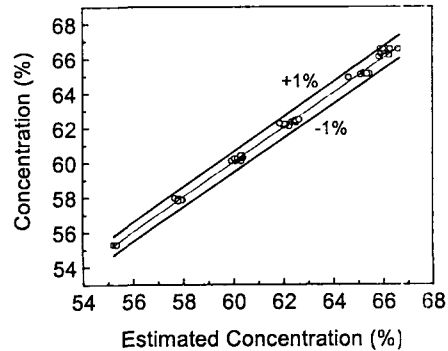


Fig. 8 Correlation for high concentration range (55~66%).

와 3m/sec의 두 유동속도에서 전도도 변화를 측정해 본 결과 동일한 값을 나타내었다. 따라서 흡수식 시스템 내에서 존재하는 유동속도에서는 전도도가 유속의 영향을 거의 받지 않음을 예상할 수 있었으나 충분한 보완 연구가 필요하다.

아울러 실제 시스템에서는 흡수식 시스템 내부의 동관 및 주철 등 금속 부식으로 인한 용액의 오염으로 약간의 흡수용액의 전도도 변화는 예상되나 본 연구에서는 이를 배제하였으며, 향후 이와 관련하여 추가 연구해 볼 예정이다.

## 5. 결론

H<sub>2</sub>O/LiBr 흡수식 시스템에서 증발기 및 응축기의 냉매오염도 및 흡수기 및 재생기의 농도측정을 위하여 열다섯 단계의 일정농도 조건과 세 단계의 일정온도에서 실험을 수행하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

(1) 전도도는 동일농도조건에서 온도가 상승함에 따라 선형적으로 증가하였다.

(2) 전도도는 동일온도조건에서 농도가 약 35% 이하에서는 농도에 따라 증가함을 보였고, 그 이상에서는 감소함을 보였다.

(3) 저농도 영역(0~20%)과 고농도 영역(55~66%)에 대하여 각각  $\pm 7\%$ 와  $\pm 1\%$ 의 오차범위 내에서 만족하는 농도의 실험적 상관식을 제시하였다.

### 참고문헌

1. Park, M. S., Chin, S. M., Park, C. W., Jurng, J. and Jung, B. C., 1999, Measurements of LiBr concentration in an absorber of a commercial-sized absorption heat Pump, Korean Journal of Air-Conditioning and Refrigeration Engineering winter conference, pp. 439-444.
2. Deng, S. M. and Ma, W. B., 1999, Experimental studies on the characteristics of an absorber using LiBr/H<sub>2</sub>O solution as working fluid, International Journal of Refrigeration, Vol. 22, pp. 293-301.
3. Joe, H. C., Kim, C. B., Jeong, S. Y. and Lee, C. S., A study on the concentration measurement of LiBr solution Family by Reflectivity index Method, Korean Journal of Air-Conditioning and Refrigeration Engineering Summer conference.
4. Zaltsh, A. and Ally, M. R., 1992, Refractive indexes of aqueous LiBr solutions, Journal of Chemical and Engineering Data, Vol. 37, No. 1 (Jan), pp. 110-113.
5. Lee, R. J., DiGiulio, R. M., Jeter, S. M. and Teja, A. S., Properties of Lithium bromide-Water Solutions at High Temperatures and Concentrations-II: Density and Viscosity, ASHARE Research Project AT-90-30-5 (3381, RP-527).
6. Heinonen, Everett W. and Tapscott, Robert E., Secondary Properties of Aqueous Lithium Bromide Solutions, ASHARE Transactions: Symposia CH-99-10-5 (RP-919), pp. 804-812.
7. Fried, I. and Segal, M., 1983, Electrical Conductivity of Concentrated Lithium Bromide Aqueous Solutions, Vol. 22, pp. 293-301, Journal of Chemical and Engineering Data, Vol. 28, No. 1 (Jan), pp. 127-130.
8. Eun, H.-C., Jeong, S.-N., Kim, Y.-J., Nam, J.-H., Koo, K.-K., Jeong, S., Jeong, E.-S. and Kim, B.-J., 2001, NH<sub>3</sub> Concentration Prediction from NH<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O System by Conductivity Measurements, Korean Journal of Air-Conditioning and Refrigeration Engineering Summer Conference, pp. 1407-1411.
9. Desktop conductivity meter Instruction manual, Istek. Inc., pp. 7-9.
10. Dirksen, James A., Ring, Terry A., Duvall, Kristin N. and Nathalie Jongen, 2001, Testing of crystallization inhibitors in industrial LiBr solutions, International Journal of Refrigeration, Vol. 24, pp. 856-859.
11. Henryk, P., Mariola, T., Adam, B. and Adam, S., 1997, Conductivity Study of NaCl and NaI Solutions in Water-2-Butoxyethanol Mixtures at 298.15K. The Effect of Ion Pairing on the Standard Dissolution Enthalpies of NaCl and NaI, Journal of Molecular Liquids, Volumes 73-74, pp. 209-221.
12. Jerzy Gregorowicz, Adam Bald and Adam Szejgis, 1998, Conductivity properties and potentiometric studies of NaBr solutions in mixtures of water with propan-2-ol at 298.15 K, Journal of Electroanalytical Chemistry, Vol. 452, pp. 63-68.
13. Kay, R. L. and Broadwater, T. L., 1976, J. Solution Chem., Vol. 15, p. 57.