

Clark Cell을 이용한 ppb 단위 용존산소 측정기술개발

정 경 열* · 류 길 수**

Development of ppb Level Dissolved Oxygen Measuring Technology using Clark Cell

K-Y Chung* · K-S Rhyu**

Key words : Dissolved oxygen, Voltammetry, Electrochemical, Sensing algorithm, On-line measurement, Electrode, Polarograph, Clark cell, Diffusion current

Abstract

Measuring of the dissolved oxygen is widely used for the environmental control of natural waters, sewage waste treatment, medical and biochemical studies, soil husbandry, food and drug process control, and prevention of corrosion in boilers. Especially, a power plants need special management for preventing accidents from corrosion, therefore, it is essential to measure the concentration of dissolved oxygen in real-time.

In this paper we present a method of measuring dissolved oxygen very accurately up to ppb units. This method, called polarograph method, is based on the measures of the electric current generated by the oxidation process in cathode and de-oxidation process in anode, assuming that the amount of the current is proportional to the density of dissolved oxygen.

1. 서 론

산업사회에 있어서 가장 중요한 역할을 맡고있는 발전설비는 용존산소에 의한 보일러, 배관 및 터빈 등의 부식 문제가 심각하다. 보일러 운전 시작시에는 전처리를 거친 초순수에 가까운 용수를 보일러에 공급하고 있지만, 운전계통 중에 산소가 녹아 들기 때문에 항상 측정하여 일정량 이상 발생

할 경우 용수를 교체하거나 화학적인 방법으로 하이드라이진, 또는 아황산소다 등을 투여하여 용존 산소를 제거해 주어야 한다. 용존산소의 측정 방법으로는 winkler법, 요오드적정법(iodometry), 격막전극법이 이용되고 있다. 이들 방법 중에서 ppb 단위의 용존산소를 고정도로 측정하기 위한 기술로는 격막전극법이 주로 이용되고있다. 그러나 이 방법은 센서의 노화가 쉽게 되고 불순물, 온도, 압

* 한국기계연구원 환경설비 연구부
** 한국해양대학교 자동차 정보공학부

력에 의한 오차가 크다는 문제점을 가지고 있다.¹⁾

현재 국내에서는 약 1,500여대의 용존산소 분석기가 설치되어 운용중에 있으며, 노후화와 함께 측정오차가 커짐으로 인해 유지보수와 A/S등에 과도한 지출 등으로 인한 손실이 크다. 따라서 강인하면서 고정도의 용존산소 분석기 개발이 절실히 요구된다.

본 논문에서는 상기한 격막전극법의 문제점인 온도와 압력에 의한 측정 오차를 보정알고리즘을 통해 줄이면서 고정도로 용존산소를 측정할 수 있는 기술을 제안한다. 즉, 폴라로그래프(polarograph) 전극법, 격막전극법과 Clark Cell을 이용한 산화·환원 반응법에 의해 전류를 구한 다음 온도와 압력에 기인하는 전류오차를 보상하고, 다중 증폭함으로써 용존산소가 정밀하게 측정될 수 있도록 하는 기술을 제안한다. 개발한 용존산소 측정시스템의 성능을 평가하기 위해 발전소 현장에서 인정하고 있는 신뢰도가 높은 측정시스템과 동일 환경 하에 직접 실험하여 성능을 비교한다.

2. 용존산소 측정원리

Fig.1은 격막(membrane)을 사용하여 측정하는 원리의 전기화학적 반응을 나타내고 있다. 그림에서 격막을 통과한 용존산소는 KCl 용액과 반응한다. 반응으로 인하여 음극(cathode)은 전자과잉 상태로 되고 양극(anode)은 전자부족상태가 된다. 이 두 전극의 전위차로 인하여 전류가 양극에서 음극으로 흐르게 된다.

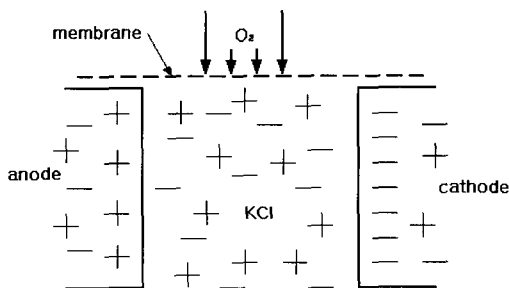


Fig.1 Measuring method of dissolved oxygen

한편 ppb단위의 용존산소를 측정하기 위해서는 전극의 안정화가 필요한데, 이 경우 Clark Cell의 원리를 이용하는 것이 바람직하다.

Fig.2에 나타낸 Clark Cell 측정기술은 1956년에 L. C. Clark Jr.²⁾가 특허를 낸 것으로 절연체원통의 중앙 위치에 봉입한 원판형 백금 음극작업전극으로 구성되어 있다. 이 절연체 아래쪽 끝 둘레에 고리모양의 은 전극이 있고, 원통 모양의 절연체와 전극이 염화칼륨 완충용액이 들어있는 제2의 원통 안에 설치되어 있다. 박막으로 형성되어 갈아 끼울 수 있는 테프론 또는 폴리에틸렌으로 만든 멤브레인이 관 밑바닥에 둥근 고리로 고정되어 있으며, 음극과 막 사이에 존재하는 전해질 용액의 두께는 약 10 μ m 정도를 이루고 있다.

측정원리는 산소검출기를 흐르는 용액이나 유동하는 용액속에 담그면 산소가 멤브레인을 투과하여 원판형 음극 가까이 있는 전해질층으로 들어가서 즉시 확산되어 물로 환원된다. 정상적인 유체역학적 전극과는 반대로 두 가지 확산과정이 포함되는데, 하나는 멤브레인을 투과하는 것이고, 다른 하나는 멤브레인과 전극표면 사이의 용액을 투과하는 것이다. 이때 환원되는 에너지를 신호로 전환하여 측정한다.

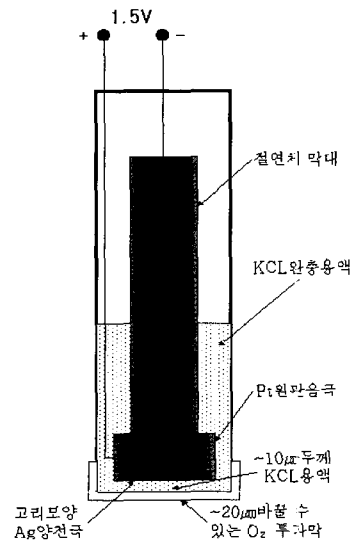


Fig.2 Schematic diagram of Clark Cell

3. 용존산소 측정시스템

3.1 측정시스템의 구성

본 논문에서 제안한 용존산소 측정시스템은 계통수에 함유된 용존산소의 양을 고정도인 ppb 단위까지 측정하기 위해 다중증폭과 온도·압력 보상 등을 고려하였다. 또한, 정밀한 측정을 위해 폴라로그래프 전극법을 이용하여 센서를 구성하였다. 그러나 이 방법은 출력전류가 적기 때문에, 본 논문에서는 먼저 양극과 음극의 면적을 조절하고, 산소의 환원반응이 일어나는 음극의 표면에 미세한 표면 거칠기를 부여함으로써 출력 전류 값을 수 μA 에서 수십 μA 로 증가시키는 방법을 제안하였다.

한편 전류의 안정화는 산소의 환원반응 이외에 불순물의 환원에 의한 잔류전류의 발생, 음극표면의 비활성화, 양극전극의 평형전위의 안전성 감소, 음극과 멤브레인 간의 간격 등의 복합적인 요소들에 의해 영향을 받는다. 이러한 문제를 해결하기 위해 온도 및 압력센서와 제 3의 기준전극인 불순물 제거용의 보조전극을 제안하였으며, 전극에는 0.4mV의 전압이 가해지고 이온의 측면 확산을 방지하도록 구성하였다.

Fig.3은 측정시스템의 전체 구성도를 보여주고 있다. 시스템은 크게 용존산소, 온도, 압력을 측정하는 센서부, 측정된 신호를 증폭하고 처리하는 신호처리부, 그리고 마이크로프로세서에 의한 연산, 통신, 디스플레이를 하는 디지털처리부로 구성된다.

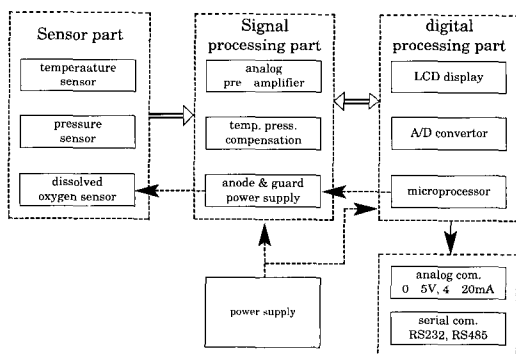


Fig.3 Diagram of measuring system

3.2 시스템 설계

3.2.1 센서부

용존산소를 측정하기 위하여 개발한 센서는 Fig.4와 같이 격막을 사용한 폴라로그래프 전극법과 Clark Cell을 이용하여 설계 제작하였다. 용존산소 전극은 계측 전극으로서 기능을 하는 양극(anode), 작용 전극으로서 기능을 하는 음극(cathode) 그리고 전해액 내의 산소나 은 이온의 측면 확산을 방지하기 위해서 가드(guard) 전극을 설계하였다.

용존산소 측정 센서의 양극부는 반응에 필요한 산화전위를 음극부에 주기 위한 기준 전극으로 동작하여야 하며, 전류의 흐름에 있어서 전위 값의 변화가 적어야 하고, 제작된 측정센서를 장시간에 걸쳐 사용하기 위해서는 양극부의 전기용량이 크고 반응 효율이 높아야 한다. 이를 만족하기 위해 양극부는 Ag와 3% Al의 합금으로 설계하였다. 실제 제작에 있어서는 표면적을 크게 해서 분극을 최소화 시켰다.

용존산소 측정 센서의 음극부는 높은 교환전류 밀도를 가져야 하며, 흡착 층이 두껍지 않고, 산소 환원이 일어나는 곳에서 부식이 일어나지 않아야 하므로 100% 금(Au)으로 설계하였다.¹⁸⁾ 실제 제작에 있어서는 장시간 사용 시 세척 및 표면 처리되는 부분을 고려하여 1mm 두께의 금으로 만들었는데, 제작의 편의를 위해 구리봉 위에 장착하는 이중구조로 설계하였다.

측정센서에서 사용되는 전해액은 양극부의 반응을 고려하여 선택하여야 하는데, 여기서는 은을

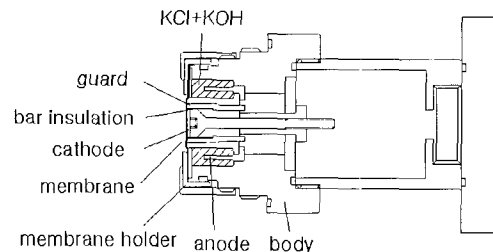


Fig.4 Structure of dissolved oxygen measuring sensor

양극부로 선정하였으므로 전해액은 산성 용액인 1 몰의 KCL 용액을 사용하였다⁴⁾.

용존산소 측정센서에서 격막은 측정전극과 전해질을 주위 환경으로부터 보호하여 전극의 오염 방지와 전해질 농도변화를 막아 주는 역할을 한다.¹⁰⁾ 또한 산소가 격막을 통하여 전극으로 이동하게 되므로 격막은 측정센서의 감도와 같은 특성을 좌우하는 중요한 요소가 된다. 따라서, 격막으로 25 μ m의 공극을 가지는 PTFE 재질을 사용하였다.

용존산소 측정센서의 몸체는 각 부분을 지지해주는 역할을 수행하면서 시료 용액과 직접 접촉하고 있으므로 안정성을 고려해야 하며, 또한 전반적인 센서의 성능을 고려하여 설계되어야 한다. 그러므로 센서의 몸체로 사용하는 재질은 용액과의 반응을 고려하여 PP(poly-propylene)로 설계 제작하였다. 구조는 물속에 함유된 기포의 효과적인 배출을 위해 플로 챔버의 출구 쪽을 센서 상단부(음극 외곽부)에 위치시켰다. 그리고 트랜스미터와 센서간에는 특수도금의 커넥터를 사용하였으며, 전선 접속 부근에는 절연 및 방수를 위해 실리콘 처리하여 제작하였다.

3.2.2 센서 증폭회로

플라로그그래프 전극 센서에서 출력되는 전류는 극히 미소하므로 소신호 증폭단의 노이즈 방지와 다중증폭이 가능하도록 회로를 설계하였다. 노이즈 방지를 위해 증폭기의 성능은 입력 바이어스 전류가 0에 가깝고 입력 임피던스가 ∞ 에 가까운 OP 앰프를 사용하였다.¹⁵⁾¹⁶⁾ 이 증폭기는 초저 바이어스

전류인 50pA로 입력 바이어스 전류에 의한 오차가 더욱 작아졌으며, 입력 임피던스 역시 1,015 Ω 으로 아주 커 용존산소 측정 센서에 영향을 줄일 수 있다. 또한 아주 작은 출력신호를 측정하기 위해 증폭비를 단계별로 두어 정도를 높이도록 설계하였다. 이것은 마이크로프로세서가 아날로그 스위치 선택신호를 내보내고, 이를 통해 증폭비를 선택하는 방식이다. 즉 아날로그 스위치에 의해 신호 증폭비율이 달라지게 하는 방식이다. 이와 같이 설계한 회로를 Fig.5에 나타내었다.

미소 전류 다중증폭회로의 테스트를 거쳐 증폭비가 10배로 증가 될 때마다 기울기가 10배로 증가하도록 설계하였고, 용존산소의 온도 보상을 위해 센서 셀 내부에 온도 센서를 내장하였다. 온도 센서로는 서미스터(thermistor)를 사용하고 CPU에서 그 값을 보상하도록 하였다. 측정 회로는 저항과 서미스터가 직렬로 연결되고 온도 값에 따라 서미스터 양단 전압을 측정하여 회로 뒤 부분이 서미스터에 미치는 영향을 없애기 위해 버퍼링 시킨 전압을 출력시키도록 하였다.

압력을 보상하기 위해서 대기압 센서를 트랜스미터 쪽에 내장하였고, 압력은 100mBar 마다 약 0.15mV 변하는 것으로 선형성을 나타내었다. 이 센서에서 나오는 신호를 현재의 mbar로 변환하는 알고리즘 역시 CPU에서 처리하도록 설계하였다.

3.2.3 디지털 처리부

용존산소 측정시스템의 마이크로프로세서로는 8Bit CPU로서 80c552를 채택하였으며, 기능별로 모듈화하여 시스템의 디버깅이 용이하도록 제작하였다.¹⁷⁾¹⁸⁾¹⁹⁾ 측정알고리즘이 복잡하고 프로그램의 크기가 메모리에 수용할 수 없을 정도로 커서 외부 메모리를 사용하였으며, 정밀도를 높이기 위해 16Bit의 외부A/D 변환기를 별도로 사용하였다. 또한 일정량 이상의 용존산소가 검출되면 알람을 발생시키고, 외부로의 데이터 전송을 위해 0~5V(1~5V) 또는 4~20mA, RS-232 또는 RS-485의 출력이 가능하게 하였으며, 시스템의 키패드와 표시 모듈에는 대화식으로 메뉴를 설정하고 측정값을 디스플레이 할 수 있도록 하였다.

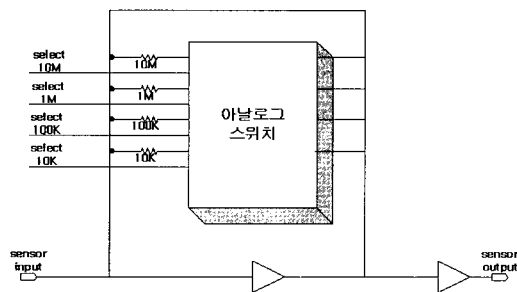


Fig.5 Sensor output amplification circuit block

3.3 용존산소 측정시스템 프로그래밍

3.3.1 메인 프로그램

측정시스템의 전원을 켜면 시스템은 마이크로 프로세서, LCD, 주변 소자 등을 초기화하며, 초기화 작업이 끝나면 메인 루틴을 수행하게 되는데, 메인 루틴은 현재의 동작 상태(측정, 옵션 세팅, 종료)에 대한 적절한 함수를 호출하여 계속적으로 반복 수행한다. 즉, 메인 루틴은 EEPROM의 설정 값을 읽고 용존산소와 온도·압력 값을 측정하여 필요한 보정 과정을 거친 후 용존산소량을 농도 값으로 디스플레이 하도록 프로그래밍 하였다.

캘리브레이션 단계에서는 센서가 대기 중에 있는 상태에서 흐르는 전류, 온도, 압력 값을 측정한 후 이 값들을 이용하여 캘리브레이션 테이블에서 용존산소 농도 값을 찾아서 메모리에 저장한다. 이 테이블에는 온도와 압력에 대한 대기중의 농도 정보도 저장되어 있으며, 온도·압력에 대한 가중치 중간 값을 계산하여 사용한다. 온도는 1℃, 압력은 5mb단위로 테이블이 구성되어 있다.

용존산소 측정 후 온도와 압력에 의해 보정 되어진 값은 농도 값으로 변환되어 디스플레이 되고,

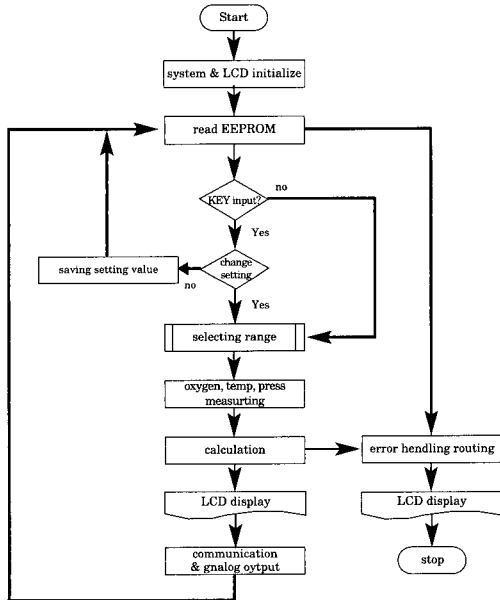


Fig.6 Flow chart of the proposed system

동일한 데이터를 RS232 또는 RS485, 0~5V(1~5V) 또는 4~20mA출력 단자를 통해 외부에 전송된다. Fig.6은 이상의 흐름도를 나타내고 있다.

3.3.2 측정알고리즘

용존산소 측정알고리즘에서는 전류의 세기에 따라 다중증폭하여 측정의 정밀도를 높이기 위해 측정값의 전압범위가 허용 범위를 벗어나는지 검사하고 그 범위에 따라서 증폭의 정도를 달리하게 된다. 증폭비가 결정되고 나면 온도와 압력에 의한 보정을 하고 그 값들을 메모리에 저장하게 된다. Fig.7은 이상의 측정알고리즘을 나타낸다.

알고리즘의 세부동작은 A/D 변환기에서 초기에 읽은 값이 0.5~5V 사이의 값이면 초기 증폭비의

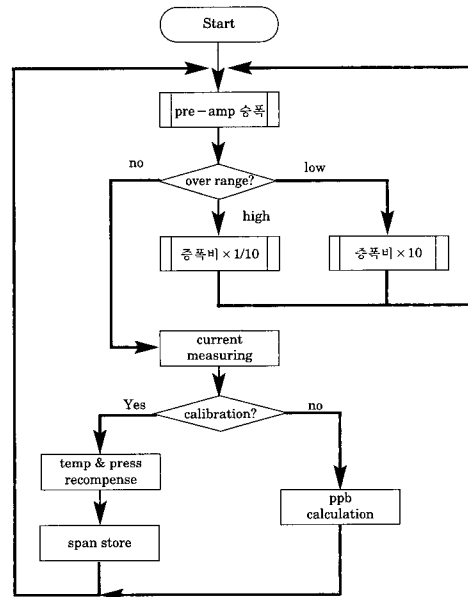


Fig.7 Measuring algorithm

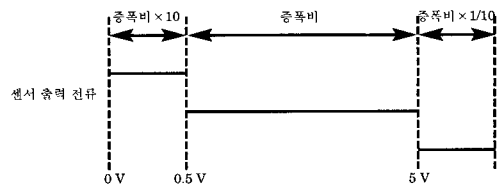


Fig.8 Range of amplification ratio

값으로 증폭을 계속하게 되고, 0.5V 이하의 값이면 초기 증폭의 10배 값으로 증폭을 하게 된다. 예를 들어 출력 전압 값이 0.3V이면 100kΩ 저항이 연결된 아날로그 스위치를 동작하게 되는데, 이것은 초기 10kΩ의 증폭비에서 약 10배의 증폭비를 더 증폭하고 그 값은 3V로 출력하게 된다. 만약 10배의 증폭비로 증폭을 하였는데 0.5V 이하의 출력 값이면 다시 초기 증폭의 100배로 증폭을 하게 된다. 1MΩ의 증폭 저항으로 연결되었을 경우 그 증폭비는 초기 10kΩ의 약 100배정도 이다. 즉 센서로부터의 미소 전류는 회로에 의해 전압으로 바뀌고 그 전압의 크기에 따라 다중증폭 한다. Fig.8은 상기한 다중 증폭비의 변경 범위를 보여주고 있다.

또한, 노이즈를 처리하기 위하여 고속A/D 변환기로 다수 측정값의 평균을 이용하고, 이 값을 다시 이동 평균을 사용하여 흔들림을 방지함으로써 정밀한 값을 얻을 수 있도록 하였다.

4. 실험 및 성능 평가

본 논문에서 제안한 용존산소 측정시스템을 이용하여 K원자력 발전소와 B복합화력 발전소 2곳

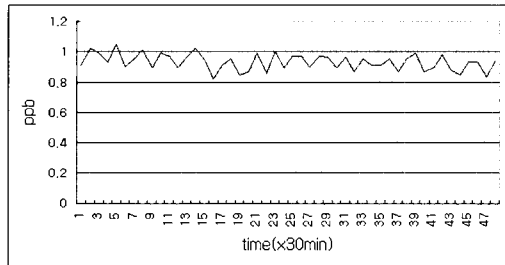


Fig.9 Test result of first experiment for one day

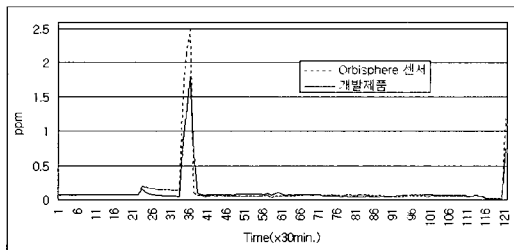


Fig.10 Test result of second experiment for 4 days

을 대상으로 현장실험을 실시하였으며, 실험 결과 값은 현재 한국전력에서 가장 많이 사용하고 있는 O사(스위스) 및 R사(미국) 시스템과 비교함으로써 성능을 평가하였다.¹¹⁾¹²⁾ 설비에서의 센서 설치 위치로는 복수기를 지나 탈기기로 들어가는 배관 사이에 위치하여 실험을 진행하였다.

1차 실험은 K원자력 제1발전소 1호기에 설치하여 진행하였다.

Fig.9는 제안한 측정시스템의 측정데이터를 보여주고 있다. 현재 발전소에 설치되어 있는 R사(미국) 측정시스템이 약 0.9ppb를 지시하고 있는 것과 비교한다면, 제안한 측정시스템이 안정적이고 정확하게 용존 산소량을 계측하고 있음을 보여주고 있다. 일부 0.1ppb정도의 웨이브가 발생하는 것은 발전소 펌프 및 여러 부속기구의 운용상태와 트랜스미터의 노이즈 발생에 의한 원인인 것으로 판단된다.

Fig.10은 2차 실험대상인 B복합화력 발전소의 용존산소 측정값을 비교한 것이다. 그림에서 저농도 직선 구간은 발전소가 가동중인 상태에서의 용존산소량을 나타낸 것이며, 곡선의 상승 하강 부분은 발전소의 정지 상태인 경우이다. 정상운전상태가 안정적일 때 약 60ppb 정도에서 O사(스위스)의 측정시스템과 제안한 측정시스템이 유사한 값을 나타냄을 보여주고 있다.

5. 결 론

본 논문에서는 발전소 계통수내에 포함된 용존 산소량을 고정도로 측정하기 위해 플라로그래프

Table 1 Comparison of dissolved oxygen measurement systems

	O사	R사	제안한 측정시스템
range	0~20000 ppb	0~50/100/200 ppb	0~8000 ppb
accuracy	± 1%	± 1%	± 1%
response time	90% in 7.2sec(25℃)	90% in 20sec	90% in 30sec
sample temp.	0~50℃	0~44℃	0~45℃
max. pressure	20bar	3.45bar	10bar
sample flow	180ml/min	250ml/min	180ml/min

전극법을 사용하고, 온도와 압력에 의한 보상을 할 수 있는 용존산소 측정시스템을 제안하였다. 또한 미소 신호의 다중증폭을 통하여 보다 정밀한 측정을 시도하였다. 사용한 폴라로그래프 전극법의 결함들을 개선하기 위해서 양극과 음극의 면적을 조절하였고, 기준 전극인 가드를 설치하였다.

제안한 측정시스템과 O사(스위스) 및 R사(미국)의 제품을 Table 1에 비교하였다. 이 상용 제품들은 매뉴얼상의 값을 기준으로 한 것이다. 용존산소량 측정에 있어서는 정밀도가 $\pm 1\%$ 이내로서 전반적으로 상용의 측정시스템과 유사한 결과를 얻을 수 있었다.

이 논문은 2002년 두뇌한국21사업에 의하여 지원되었음.

참 고 문 헌

- [1] 이광우외 3인, "DO Meter 개발에 관한 연구," 과학기술처, 한국표준연구원 제출 보고서, 1987.
- [2] M. L. Hitchman, Measurement of Dissolved Oxygen, Chapters 3-5, Wiley, New York, 1978.
- [3] D.P. Lucero, "Design of Membrane-Covered Polarographic Gas Detectors," Vol. 41, APRIL, 1978.
- [4] H. Suzuki, "Disposable Clark oxygen electrode using recycled materials and its application," Sensors and Actuators B21, pp.17-22, 1994.
- [5] 이병식, OP앰프의 실무회로, 도서출판 세운, 1998.
- [6] 谷本?, 입문에서 응용까지 OP 앰프 실전기술, 도서출판 세운, 1994.
- [7] 박귀태, 이상락, C로쓰는 8051, ohm사, 1998.
- [8] 한홍석외 4인, 8051 마이크로프로세서-Embedded Microcontroller 8051, 복두출판사, 1997.
- [9] <http://www.semiconductors.philips.com/mcu/applications/>
- [10] 3600 Analysis for Oxygen, Orbisphere 3600 model Manual.
- [11] Rosemount Analytical model 7001D Oxygen monitors, Rosemount 7001D model Manual.

저 자 소 개



정경열(鄭景烈)

1960년 1월생, 1982년 한국해양대학교 기관학과 졸업, 1984년 동대학교 대학원 졸업(석사), 2000년 동대학교 대학원 졸업(박사), 1982년 - 1986년 기관사 승선근무, 1987년 - 현재 한국기계연구원 환경설비연구부 선임연구원, 당학회 종신회원.



류길수(柳吉洙)

1953년 5월생, 1976년 한국해양대학교 기관학과 졸업, 1979년 동대학교 대학원 졸업(석사), 1986년 일본 동경공업대학 대학원 졸업(석사), 1989년 동대학원 졸업(박사), 1978년 - 1982년 기관사 승선근무, 1982년 - 현재 한국해양대학교 기계·정보공학부 교수, 당학회 종신회원.