

# Clark Cell을 이용한 ppb Level 용존산소 측정기술 개발에 관한 연구

정경열\*, 이 후락\*, 동은석\*\*, 이수태\*\*, 류길수\*\*\*

## A Study on the Development of ppb Level Dissolved Oxygen Measuring Technology using Clark Cell

K. Y. Chung, H. R. Lee, U. S. Dong, S. T. Lee, K. S. Ryu

- \* 한국기계연구원
- \*\* 범아정밀(주)
- \*\*\* 한국해양대학교

**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 polarographic 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.

**Key words :** ppb level, Dissolved oxygen, Voltammetry, Electrochemical, Sensing algorithm, Power plant, On-line measurement, Electrode, Polarography, Analysis, Membrane, Clark cell, Diffusion current

### 1. 서 론

해수, 혈액, 공업용 용수, 생활하수 및 각종 산업에서 배출되는 폐수 등과 같은 수권 중에 존재하는 산소를 측정하는 것은 산업, 생의학, 환경관리와 임상화학 등에 매우 중요하다. 그 중 산업사회에 있어서 가장 중요한 역할을 맡고있는 발전설비는 용존산소에 의한 보일러, 배관 및 터빈 등의 부식 문제가 상당히 심각하다. 따라서, 전처리를 거친 초순수에 가까운 용수를 보일러에 공급하고 있으나, 운전계통 중에 산소가 녹아 들어가게 되기 때문에 항상 측정하여 일정량 이상 발생할 경우 용수를 교체하거나 화학적인 방법으로 용존산소를 제거해 주어야 한다. 현재 국내에서는 약 1,500여대의 용존산소 분석기가 설치되어 운용중에 있으며, 시스템의 수명이 약 2년 정도이므로, 기존 사용업체에

서는 설비의 부품구입과 노후화된 설비의 교체 시 유지보수와 A/S등에 과다한 지출과 수입지연으로 인한 손실이 크다. 따라서, 국내에서 고 정도의 용존산소 분석기 개발은 절대적으로 필요하다.

용존산소의 측정 방법으로는 winkler법, 요오드적정법(iodometry), 격막전극법이 이용되고 있다. 이들 방법 중에서 winkler법과 요오드적정법은 각각 winkler 시약과 요오드를 표준 티오황산나트륨으로 적정하여 측정하고 용존산소의 농도로 환산하는 방법이다. 이는 작업자가 직접 작업을 해야 하므로 많은 시간과 인력을 필요로 하여, 최근에 많이 연구되고 있는 측정 방법은 격막전극법을 이용한 전기화학적 측정이다. 즉, 음극에서의 산소 환원과 양극에서의 산화반응에 의해 발생하는 전류 값을 측정하는 방법이며 ppb Level로 용존산소를 측정할

수 있는 기술이다. 그러나 이 방법은 센서의 노화가 쉽게 되고 불순물, 온도, 압력에 의한 오차가 크다는 문제점을 가지고 있다.

따라서, 본 논문에서는 상기한 격막전극법의 문제점인 온도와 압력에 의한 측정 오차를 보정알고리즘을 통해 줄이고 발전플랜트의 계통수에 함유된 극미량의 용존산소를 측정할 수 있는 고정도 용존산소 측정기술을 제안하고자 한다. 즉, 격막전극법중의 하나인 폴라로그래픽(polarographic)전극법과 Clark Cell을 이용하여 산화·환원 반응에 의한 전류를 구한 다음 온도와 압력에 기인하는 전류오차를 보정하고, 다중 증폭함으로써 용존산소가 정밀하게 측정될 수 있도록 하는 기술을 제안하고자 하며, 기술의 성능을 평가하기 위해 운전중인 발전소에서 직접 실험하여 동일 환경에서 신뢰도가 높은 외국 측정시스템과의 성능을 비교함으로써 평가하였다.

## 2. D.O. 측정원리 및 시스템 구성

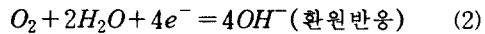
### 2.1 측정원리

용존산소(dissolved oxygen)의 일반적인 정의는 수중에 용해되어 있는 산소가스로서 용해되어 있는 산소의 양은 물에 인접해 있는 공기중의 산소에 의한 것이다. 따라서, 용존산소의 양은 Henry의 법칙에 따르면, 일정한 온도에서 일정한 부피의 액체에 용해하는 기체의 양은 그 액체 위에 미치는 기체의 압력에 비례한다.

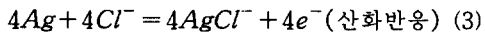
$$P_o = H \times X_o \quad (1)$$

여기서  $P_o$ 는 공기중의 산소분압,  $X_o$ 는 액안의 산소 mol분압,  $H$ 는 온도에 관계되고 압력에는 무관한 henry의 정수이다.

측정을 위한 전기화학적 방법에서 양극과 음극 사이에는 분극 전압이라고 하는 700mV~800mV의 전압이 가해진다. 이때 마이너스 전위로 충전된 음극(전자 과잉상태)에 충돌한 O<sub>2</sub>분자는 다음과 같은 반응에 의해 수산화이온으로 변화한다.



또 양극에서는 전기화학적으로 비슷한 양의 염화물이 석출된다(전자 부족상태).



음극은 산소 분자당 4개의 전자를 주고 양극은 4개의 전자를 취득한다. 이 과정에서 측정수의 산소 분압에 정비례한 전류가 전극 사이로

흐른다.

### 2.2 측정방법

본 연구에서는 ppb 단위의 정밀한 측정에 주로 선택되는 격막전극법과 Clark Cell방식을 이용하여 연구를 수행하였다. 일반적으로 격막전극법은 갈바닉(galvanic) 전극법과 폴라로그래픽(polarographic) 전극법으로 나누어지고 있으며, 이들에외에 무격막전극법을 이용한 측정기술도 많이 알려져 있다. 이들은 모두 측정수의 산소분압에 비례하여 산화·환원 반응이 일어나고 전류가 흐르게 되는데 이 신호를 증폭하여 측정하는 방법이다. Fig.1은 용존산소 측정의 여러 방법들을 나열한 계층도이다.

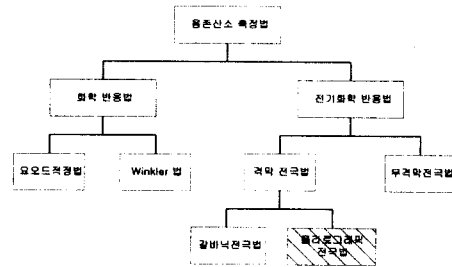


Fig.1 Various methods to measure the quantity of dissolved oxygen

### 2.3 측정시스템의 구성

용존산소 측정시스템은 계통수에 함유된 용존산소의 양을 고정도인 ppb 단위까지 측정하기 위해 다중증폭과 온도·압력 보정 등을 고려하였다. 또한, 정밀한 측정을 위해 폴라로그래픽 전극법을 이용하여 센서를 구성하였다. 이 방법은 출력전류가 적기 때문에, 먼저 양극과 음극의 면적을 조절하고, 산소의 환원반응이 일어나는 음극의 표면에 미세한 표면 거칠기를 부여함으로써 출력 전류 값을 수 $\mu$ A에서 수십 $\mu$ A으로 증가시키는 방법을 제안하였다.

한편 전류의 안정화를 위해 온도 및 압력센서와 제3의 기준전극인 불순물 제거용의 보조전극을 제안하였으며, 전극에는 0.4mV의 전압이 가해지고 이온의 측면 확산을 방지하도록 구성하였다.

Fig.2는 측정시스템의 전체 구성도를 보여주고 있다. 이것은 크게 용존산소, 온도, 압력을 측정하는 센서부, 측정된 신호를 증폭하고 처리하는 신호처리부, 그리고 마이크로프로세서에 의한 연산, 통신, 디스플레이를 하는 디지털처리부로 구성되어 있다.

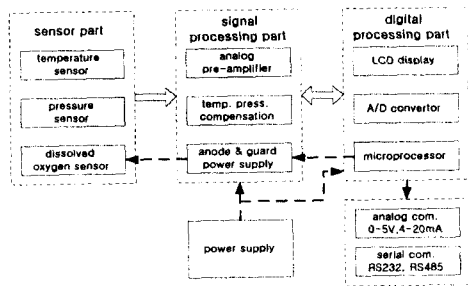


Fig.2 Diagram of measuring system

### 3. 측정시스템의 설계 및 구현

#### 3.1 용존산소 측정시스템의 H/W 설계

##### 가. 센서의 설계

용존산소를 측정하기 위하여 개발한 센서는 Fig.3와 같이 폴라로그래픽 전극법과 Clark Cell을 이용하여 설계 제작하였다. 용존산소 전극은 계측 전극으로서의 기능을 하는 양극(anode)과 작용 전극으로서 기능을 하는 음극(cathode), 그리고 전해액 내의 산소나 은 이온의 측면 확산을 방지하기 위해서 가드(guard) 전극을 설계하였다.

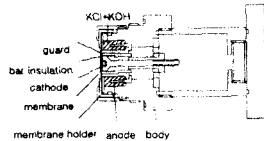


Fig.3 Structure of dissolved oxygen measuring sensor

용존산소 측정센서에서 격막은 측정전극과 전해질을 주위 환경으로부터 보호하여 전극의 오염 방지와 전해질 농도변화를 막아 주는 역할을 한다.<sup>[1]</sup> 또한 산소가 격막을 통하여 전극으로 이동하게 되므로 격막은 측정센서의 감도와 같은 특성을 좌우하는 중요한 요소가 된다. 따라서, 격막으로 25 $\mu$ m의 공극을 가지는 PTFE 재질을 사용하였으며 다음과 같은 특징을 가진다. ①기체 및 이물질의 불투과성 ②용존산소를 쉽게 통과시키고 전해액과의 빠른 반응성 ③전해액의 유출을 방지 및 재질강도 우수 ④막의 균일성 및 안정성 유지가능.

##### 나. 입력 센서 증폭부

폴라로그래픽 전극 센서에서 출력되는 전류는 극히 미소하므로 소신호 증폭단의 노이즈 방지와 다중증폭이 가능하도록 회로를 구성하

였다. 노이즈 방지를 위해 증폭기의 성능은 입력 바이어스 전류가 0에 가깝고 입력 임피던스가  $\infty$ 에 가까운 AD549를 사용하였다.<sup>[2][3]</sup> 이 증폭기는 ultra-low 바이어스 전류 50pA로 일반 OP 앰프의 10nA에 비해 약 1/500 수준이어서 입력 바이어스 전류에 의한 오차가 더욱 작아졌으며, 입력 임피던스 역시 1,015 $\Omega$ 으로 아주 커 용존산소 측정 센서에서의 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 신호는 아날로그 스위치에 의해 신호 증폭비율이 달라지게 된다. 그리고 용존산소, 온도, 압력 등의 측정신호는 각 증폭회로에서 증폭하여 하나의 A/D 변환기에 연결되어 순차적으로 선택된다.

##### 다. 디지털 처리부의 구성

용존산소 측정시스템은 용존산소의 양, 온도, 압력 등을 받아서 디스플레이 하는 기능을 수행한다. 이러한 기능을 수행하기 위해 마이크로프로세서는 8Bit CPU로서 많은 포트를 수용할 수 있는 Phillips사의 80c552를 채택하였으며, 기능별로 모듈화하여 시스템의 디버깅이 용이하도록 제작하였다.<sup>[4][5][6]</sup> 또한, 측정알고리즘이 복잡하고 프로그램의 크기가 메모리에 수용할 수 없을 정도로 커서 외부 메모리를 사용하였다. 마이크로프로세서에는 스스로 동작이 중단되는 것을 방지하기 위해 워치독타이머(watchdog timer)와 10Bit의 A/D 변환기가 내장되어 있지만 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 표시모듈에서는 대화식으로 메뉴를 설정하고 측정값을 디스플레이 할 수 있도록 하였다.

#### 3.2 용존산소 측정시스템 프로그래밍

##### 가. 프로그램의 구성

용존산소 측정시스템의 기능은 용존산소와 온도·압력의 측정, 온도와 압력의 보정, 측정값의 표시, 용존산소 한계 값의 설정, 측정값과 설정값의 비교에 의한 경보신호 발생, 온라인 감시를 위한 통신 등에 관련된 기능으로 이루어

어진다. 시스템 기동시 기본 동작상태는 현재 용존산소의 값과 온도 값을 디스플레이 하도록 구성하였다.

용존산소 측정 후 온도와 압력에 의해 보정되어진 값은 농도 값으로 변환되어 디스플레이 되고, 동일한 데이터를 RS232 또는 RS485, 0~5V(1~5V) 또는 4~20mA 출력 단자로부터 외부에 전송되도록 하였다.

나. 측정알고리즘의 구현

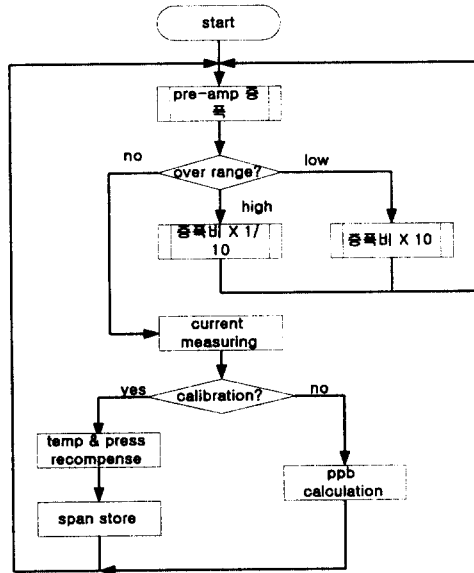


Fig.4 Measuring algorithm

용존산소 측정알고리즘에서는 전류의 세기에 따라 다중증폭하여 측정의 정밀도를 높이고자 하였다. 용존산소를 측정하여 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.4에 측정 알고리즘을 표시하였다.

4. 실험 및 성능 평가

4.1 실험적용설비의 구성

Fig.5는 시스템을 적용하여 실험한 적용설비의 구성도를 나타내고 있다.

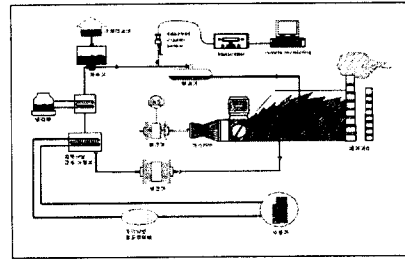


Fig.5 Organization diagram of an experiment subject system

4.2 시스템 필드테스트

가. 1차 실험

실험에서 문제점인 센서 재질을 PP로 개선한 센서를 제작하여 실험을 수행하였다. 현재 발전소에 설치되어 있는 다른 O사(미국) 측정시스템이 약 0.9ppb를 지시하였다. 일정 시간 동안에 개발한 측정시스템은 안정적이고 정확하게 용존 산소량을 계측하고 있음을 알 수 있었다. 일부 0.1ppb정도의 wave가 발생하는 것은 발전소 펌프 및 여러 부속기구의 운용상태와 트랜스미터의 노이즈 발생에 의한 원인인 것으로 판단된다.

나. 2차 실험

2차 측정 실험을 할 때도 잦은 운전 변경으로 측정에 많은 어려움이 있었다. 센서 셀의 안정화를 위해서는 수 시간의 흐름이 필요한데 잦은 변경으로 센서의 정확도가 많이 떨어졌다. Fig.6은 2차 실험대상인 B복합화력 발전소의 지속적이고 안정적인 운전기간 동안의 용존산소 측정값을 비교한 것이다. 이것은 정상운전상태가 안정적일 때 약 60ppb 정도에서 O사(스위스)의 측정시스템과 본 논문에서 제안한 측정시스템이 유사한 값을 나타냄을 알 수 있었다.

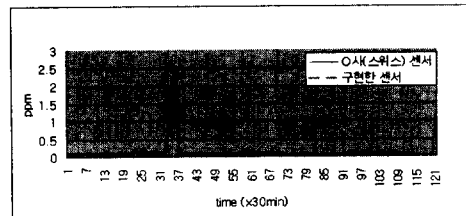


Fig.6 Test result of second experiment for 4 days

4.4 성능 평가

본 연구에서 개발한 측정시스템과 O사(스위스), R사(미국)의 제품을 비교·평가하였다. 이

것은 각 측정시스템의 매뉴얼상의 값을 기준으로 한 것이며, 본 연구에서 개발한 측정시스템과 O사(스위스) 측정시스템은 실험결과를 반영한 것이다.

**5. 결론**

구현된 용존산소 측정감시 시스템은 국내에 화학분야 계측기 공인 성능 테스트 기관이 없는 관계로 실제 샘플을 제작하여 현장 실험을 수행하고, 신뢰성 있는 측정시스템과 비교 분석함으로써 성능을 평가하였다. 각기 다른 실험 환경에서 실험한 결과 만족한 결과를 얻을 수 있었다. 용존산소량 측정에 있어서는 정밀도가 ±1% 이내로서 스위스의 O사와 미국의 R사 등의 측정시스템과 비슷한 결과를 얻었다.

향후의 연구 과제는 센서의 안정화 시간이 길며, 장기간 테스트 해 보지 못함으로써 생기는 설정 값에 관한 문제를 해결하기 위해 수행하여야 할 과제이며, 이는 다음과 같다.

- ① 전해액과 은전극 사이에서 발생하는 Ag(OH)2 침전물이 음극으로 유입되는 것을 방지하기 위해 가드전극 설치 부분 및 금전극 크기와 주위 구조의 변화에 따른 침전물량의 증감 구조에 관한 연구
- ② 계절별 용존산소 분석 테스트를 통한 온도 보상 알고리즘의 개선에 관한 연구
- ③ 전극의 반응 표면적 조절에 따른 응답 속도 개선에 관한 연구
- ④ 센서 내 기포를 제거하기 위한 센서 구조에 관한 연구

본 논문에서 제안한 용존산소 측정시스템은 기존 화력 발전의 노후 설비 교체 및 신규 발전소 설비 시설에 적용할 수 있을 것이다. 따라서 화력발전소 수질 측정 설비의 국산화를 통한 설비비용 절감과 휘발성 보일러 수처리(AVT)조건 및 산소 주입 수처리(OT)조건 측정으로 발전설비의 수명연장과 안정조업에 기여 할 것이다. 또한 측정시스템의 응용으로 환경 관련 분야, 산업 폐수 정화 설비, 내부식성 관련 분야, 보일러 용수, 반도체 관련분야, 수경 재배, 발효 처리 실험실의 분석용도 등의 관련 산업 분야에도 확대 적용이 가능할 것이다.

**참고문헌**

[1] D.P. Lucero, "Design of Membrane-Covered

Polarographic Gas Detectors," Vol. 41, APRIL, 1978.

[2] 이병식, OP앰프의 실무회로, 도서출판 세운, 1998.

[3] 谷本 茂, 입문에서 응용까지 OP 앰프 실전기술, 도서출판 세운, 1994.

[4] 박귀태, 이상락, C로쓰는 8051, ohm사, 1998.

[5] 한홍석외 4인, 8051 마이크로프로세서-Embedded Microcontroller 8051, 북두출판사, 1997.

[6] <http://www.semiconductors.philips.com/mcu/applications/>

[7] H. Suzuki, "Disposable Clark oxygen electrode using recycled materials and its application," Sensors and Actuators B21, pp.17-22, 1994.

[8] 3600 Analysis for Oxygen, Orbisphere 3600 model Manual.

[9] Rosemount Analytical model 7001D Oxygen monitors, Rosemount 7001D model Manual.

[10] 이광우의 3인, "DO Meter 개발에 관한 연구," 과학기술처, 한국표준연구원 제출 보고서, 1987.

[11] J.P. Hoare, "The Electrochemistry of Oxygen," Interscience, New York, 1968.

[12] L. Nei and R.G. Compton, "An improved Clark-type Galvanic sensor for dissolved oxygen," Sensors and Actuators B30, pp.83-87, 1996.

[13] 장일선, "환경 계측기 산업의 기술 동향과 전망," 제어계측, 특집 I ('97년 제어계측 분야별 동향과 전망), pp. 38-48, 1997.

[14] 小川 修一, "용존산소계의 메인터넌스 프리화에 대하여," 제어계측, 특집 II(센서의 메인터넌스 프리화 기술), pp. 58-61, 1997.

[15] [http://my.netian.com/~pdhan/2\\_6/do.htm](http://my.netian.com/~pdhan/2_6/do.htm).

[16] "발전소 수질감시기술 세미나 발표자료," 한국전력공사, 전력연구원, 1999.

[17] M. L. Hitchman, Measurement of Dissolved Oxygen, Chapters 3-5, New York: Wiley, 1978.