

## pH 적정공정의 적응제어에 관한 연구

## An Approach for the pH Control

° 김 호동, 장 흥래, 이 재설, 박 현수

° Ho Dong Kim, Hong Lae Chang, Jae Sol Lee, Hyun Soo Park

한국 에너지 연구소

Korea Advanced Energy Reserach Institute

The control of a pH value in radwaste treatment process is difficult due to the nonlinearity of the titration curve and its strong sensivity to disturbances.

This paper describes an adaptive control strategy which is model-based and allows for direct use of available measurements. This algorithm forces the nonlinear process to follow a desired linear system trajectory, and were applied to the control of a simulated pilot-scale pH process. The simulation study showed that it has the potential advantage over the transformation methods that control effort saturation can be accomodated readily.

## 1. 서론

금속의 부식률이 수중의 수소이온 ( $H^+$ ) 농도와 수산이온 ( $OH^-$ ) 농도에 크게 좌우되기 때문에 원자력 발전소의 용수처리에 있어서의 pH제어는 금속 구조물의 부식방지와 CRUD (현탁 고형물)의 열 교환 표면 침적물의 감소를 위해 절대적으로 필요하다.

최근에는 기압수형 원자로에서 용액의 pH 변화가 로심의 반응도에도 영향을 미치는 것으로 보고되고 있으며, 핵연료 피복재의 부식률을 극소화하고 방사능 누출 저감을 위한 수질관리를 위해 원자로 계통 전반에 걸쳐 pH 제어 기준에 의해 조업하는 것이 바람직한 것으로 판명되고 있다. 특히, 손상된 폐연료나 저장중인 사용후 핵연료의 부식으로 인해 사용후핵연료 저장조에서 핵분열 생성물이 누출되거나 확산될 우려가 있으므로 저장조의 용수관리에서도 불산의 농도에 따라 그에 적합한 pH제어가 요구 된다.

그러나 pH 제어는 적정곡선이 비선형적이고 외란에 의해 공정의 동특성이 변화하여 수학적 모델링이 어려우며, 용액의 농도차이에 따른 pH 적정곡선의 비선형 특성이 유입되는 성분들의 농도변화에 따라 달라지기 때문에 재래식 PID 제어로서 pH 값을 제어하기가 용이하지 않다.

비선형계를 제어하기 위한 알고리즘들은 여러가지가 있으나 크게 나누어 보면, 상태 방정식을 선정하고 제어 성능을 극대화 시키는 목적함수를 만들어 그 값이 최소화 될 때의 조작변수를 구하는 목적함수에 의한 제어 알고리즘, 비선형계를 선형화하여 제어를 동조하는 선형화 접근 알고리즘, 그리고 비선형 추정제어 방식에 의한 제어 알고리즘 등으로 나눌 수 있다. [1 - 3] 현재까지 pH 적정 공정에 적용된 대표적인 적응제어 방법은 자기동조 제어에 의한 형태와 [4 - 6] 공정의 모델링에 의해 적정곡선을 예측하고 예측된 값과 실제 측정치와의 차이를 보정해 주는 형태를 들 수 있다. [7 - 8] 이러한 연구들은 강산을 약염기로 적정하거나 약산을 강염기로 적정하는 공정을 제어 대상으로 하였으며, 다성분계 공정을 제어 대상으로 한 연구는 미흡한 실정이다. [9]

따라서, 본 연구에서는 추측제어 이론을 비선형계에 적용시킨 Parrish와 Brosilow[10]의 NLIC 를 참고하여 실제 산업에서 나타나는 강산과 약산 그리고 약염기를 포함한 계를 강염기로 적정하는 공정의 제어 알고리즘을 개발하였으며, pH 값이 중요한 변수가 되는 다성분계 화학공정의 정밀 제어 및 공정 자동화에 활용하고자 하였다.

## 2. pH 적정 공정의 모델링

본 연구에서 제어하려는 pH 공정은 Fig.1 과 같다. 반응기에 주입되는 강산과 약산, 그리고 두가지 성분의 약 염기들은 그 농도가 일정치 않으므로 외란으로 간주되며, 강 염기는 일정한 농도  $C_r$  로써 그 흐름 속도  $m$  을 조작 변수로 계를 적정 시킨다.

모델식은 반응기가 완전 혼합되고 산-염기의 평형이 빠르다는 가정하에 구해진다. 이온수지식은 다음과 같이 표현되며,

$$(H^+) + (N^+) + C^{*b_1} + C^{*b_2} = A^- + OH^- + C^{-a_1} \quad (1)$$

$$U = HA + A^- \quad (2)$$

$$C_{a1} = C_{a1} + C^{-a_1} \quad (3)$$

$$C_{b1} = C_{b1} + C^{*b_1} \quad (4)$$

$$C_{b2} = C_{b2} + C^{*b_2} \quad (5)$$

여기에서  $N^+$  : 강 염기의 양이온 농도

$C^{-a_1}$  : 농도가  $C_{a1}$ 인 약산의 음이온 농도

$C^{*b}$  : 농도가  $C_b$ 인 약염기의 양이온 농도

$U$  : 강산의 농도

평형 방정식은 다음과 같다.

$$K_w = (H^+) (OH^-) \quad , \quad K_w = 1.0 \times 10^{-14} \quad (6)$$

$$K_a = (H^+) (A^-) / (HA) \quad (7)$$

$$K_{a1} = (H^+) (C^{-a_1}) / (C_{a1}) \quad (8)$$

$$K_{b1} = (OH^-) (C^{*b_1}) / (C_{b1}) \quad (9)$$

$$K_{b2} = (OH^-) (C^{*b_2}) / (C_{b2}) \quad (10)$$

이 식들로 부터 강산의 평형상수  $K_a$  가 다른 평형 상수 값에 비해 상당히 큰 값일 경우 수소이온농도  $(H^+)$  에 대한 방정식을 다음과 같이 얻을 수 있다.

$$(H^+) + (N^+) - \frac{K_w}{(H^+)} + \frac{K_{b1}(H^+)}{K_w + (H^+) K_{b1}} C_{a1} + \frac{K_{b2}(H^+)}{K_w + (H^+) K_{b2}} C_{a2} - \frac{K_{a1}}{(H^+) + K_{a1}} C_{a1} = 0 \quad (11)$$

또한, 평형 상태의 동특성 식은

$$V \frac{dC_{a1}}{dt} = Q C_{a1P} - (Q + m) C_{a1} \quad (12)$$

$$V \frac{dN^+}{dt} = Q C_r - (Q + m) N^+ \quad (13)$$

여기에서  $C_{a1} = [C_{a1}, C_{b1}, C_{b2}]^T$

$C_{a1P}$  : 반응기에 흘러 들어가는  $C_{a1}$ 의 농도

$C_r$  : 반응기로 흘러 보내는 강염기의 농도

$m$  : 반응기로 흘러 보내는 강염기의 흐름속도

$Q$  : 반응기로 주입되는 원료의 흐름속도

$V$  : 반응기의 용적

로써 표현되며, 수소이온농도와 pH 의 관계는 다음과 같다.

$$pH = -\log_{10}(H^+) \quad (14)$$

## 3. 비선형 추정제어 구조

NLIC 의 구조는 Fig.2 와 같이 공정의 응답치와 조작변수를 이용하여 변화하는 외란 값 ( $U$ ) 를 예측하는 외란 예측기, 예측된 외란값과 제어기에 의해 주어진 조작변수 ( $M$ ) 값을 사용하여 공정의 응답값을 계산하는 비선형모델, 오차의 누적치에 의해 바람직한 모델 출력을 추적하는 Trajectory Generator (TG) 등으로 크게 나눌 수 있으며, TG Filter 의 동조는 on-line 으로 구해진다.

## 4. 제어 알고리즘의 설계

NLIC가 주어진 공정예의 적용이 가능한가에 대한 판별과 공정모델의 일관성이 파악된 후 예측기의 설계는 식(11)을 이산시간 형태로 바꾼 다음식에서

$$(H^+)_k + (N^+)_k - U_k - \frac{K_w}{(H^+)_k} + \frac{K_{b1}(H^+)_k}{K_w + (H^+)_k K_{b1}} (C_{a1})_k + \frac{K_{b2}(H^+)_k}{K_w + (H^+)_k K_{b2}} (C_{a2})_k - \frac{K_{a1}}{(H^+)_k + K_{a1}} (C_{a1})_k = 0 \quad (15)$$

외란값  $U_k$  를 구함으로써 얻어지며, 약산과 약염기의 농도는 다음과 같은 모델식에 의해 이산시간 형태로 구해진다.

$$(C_{a1})_{k+1} = A_k (C_{a1})_k + (1-A_k) C_{a1P} + W_k \quad (16)$$

$$\text{여기에서 } A_k = \exp(- (Q_k + m_k) T / V) \quad (17)$$

$W_k$  : 모델 오차에 의한 외란

$T$  : 샘플링 시간

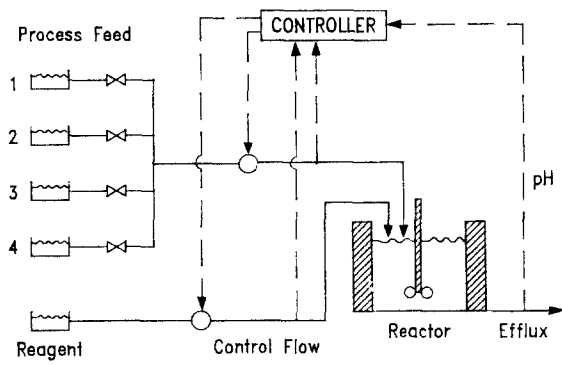


Fig. 1. The Scheme of pH Process.

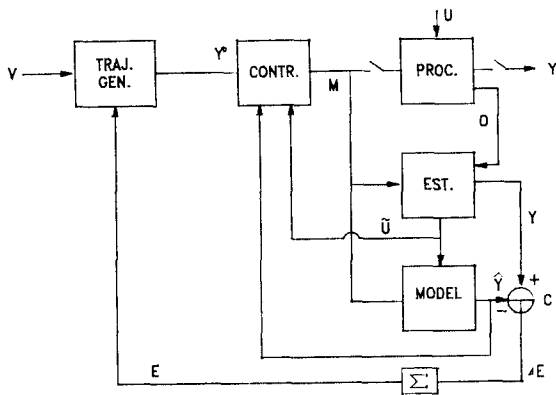


Fig. 2. Nonlinear Inferential Control System.

제어기는 식(12)와 (13)을 이산시간 형태로 바꾸어 다음과 같이 설계되어지며,

$$V [(C_{ss})_{k+1} - (C_{ss})_k] = T C_{ssF} Q_k - T (Q_k + m_k) (C_{ss})_{k+1} \quad (18)$$

$$V [(N^+)_{k+1} - (N^+)_k] = TC_R Q_k - T(Q_k + m_k)(N^+)_{k+1} \quad (19)$$

TG에 의해 구해진 바람직한 pH값으로부터  $(N^+)_{k+1}$ 을 구한 후 식(19)에서  $(N^+)_{k+1} = (N^+)_{k+1}^d$ 로 놓고  $m_k$ 에 대해서 풀면 제어 입력이 다음과 같이 구해진다.

$$m_k = \frac{Q_k(N^+)_{k+1} + V [(N^+)_{k+1}^d - (N^+)_k] / T}{[C_r - (N^+)_{k+1}^d]} \quad (20)$$

또한, TG의 응답 필터 F는 다음과 같은 형태로써 구해지며,

$$F = \frac{T^n}{(-\sigma Z^{-1} + \sigma + T)^n} \quad (21)$$

기준 pH 인  $pH^d$ 를 정상상태에서의 출력 V 와 관계 지어 다음과 같이 구할 수 있다.

$$pH^d = F^D V + (1 - F^D) E \quad (22)$$

$$\text{여기에서 } F^D = F Z^{-D} \quad (23)$$

D : 제어 입력의 시간 지연

식 (22)에서 E 는 외란이나 모델링 오차로써 공정 출력  $(pH^p)_k$ 와 모델 출력  $(pH^m)_k$ 의 차이를 나타내는 관계식에 의해 구해지며,

$$E_k = E_{k-1} + pH^p_k - pH^m_k \quad (24)$$

연속적으로 다음과 같은 목적 함수를 최소화 시킴으로써 제어기에 입력된다.

$$\text{Minimize } \left[ \sum_{i=1}^n (pH^m_{i+k+n+D} - pH^d_{i+k+n+D})^2 \right] \quad (25)$$

한편, 필터의 지수 n 은 TG 와 제어기의 연결이 연속 시간화 될 수 있도록 선택되어야 하는데 모델식이 1차 미분 방정식이므로 본 연구에서는 1로 고정시킬 수 있으며, TG 상수  $\sigma$ 의 동조는 무한대에서 제어기의 출력이 정상상태이고 만족 할만한 응답이 얻어졌을 때의 값까지 줄여가면서 구해진다.

## 5. 컴퓨터 시뮬레이션 결과 및 분석

### (1) 제어 알고리즘

제어 알고리즘의 단계별 내용을 간단히 요약하면 다음과 같다.

- 1단계 : 초기치를 선정하여 제어 입력인  $m_k$ 의 흐름 속도  $m_{k-1}$ 을 식 (18) 에서 구한다.
- 2단계 : 제어입력으로 부터 식 (14)에 의해  $(C_{ss})_k$ 와  $U_k$ 를 구하여 제어기와 모델에 입력 시킨다.
- 3단계 : 입력되는 외란값과 제어입력에 의해 식 (10)의 모델식으로부터 수소이온농도  $(H^+)_{k+1}$ 를 계산하여 공정의 출력과의 오차를 구한다.
- 4단계 : 추정된 TG 상수와 오차에 의해  $(pH^d)_{k+1}$ 을 구하여 제어기로 보내고 제어기는 입력되는  $U_k, (H^+)_k, (H^+)_{k+1}$ 값들로부터 다음 단계의 제어입력  $m_k$ 를 구한다.

Table 1. Species Concentrations in Feed Tanks

Component	Concentrations (mole/l)			
	I	II	III	IV
HCl	0.0025	0.0065	0.0015	0.0055
4-nitrophenol	0.002	0.0002	0.01	0.01
pyridine	0.00035	0.00035	0.0005	0.0005
ammonia	0.002	0.002	0.0005	0.0005

(2) 시뮬레이션

제어 알고리즘의 시험을 위하여 Jutila 와 Visala [8] 가 Pilot-Plant Scale 에서 실험한 data 를 이용하였다. 주입되는 각성분의 농도는 Table 1 과 같고 적정곡선은 Fig.3 에 나타나 있다.

초기에 pH 가 약 3.3 인 용액이 들어있는 반응기 (V = 3.2 l) 속으로 각 성분의 농도가 Table 1 인 원료가 0 부터 1.2 l/min 의 유속으로 주입되는 상황에서 이 용액을 농도가 0.11 mole/l 인 가성소다로서 pH 를 7 로 중화시키는 과정을 시뮬레이션 하였다. TG 상수는 1.0 으로 추정되었고 제어 입력  $m$  은  $0 \leq m_k \leq 1$  로 제한하였으며, 샘플링 시간 T 는 0.1 분으로 하였다.

(3) 결과 및 분석

주입되는 원료의 흐름속도를 1.0 l/min 으로 고정시키고 각성분의 농도가 Table 1 의 III 에서 IV 로 변할때 입력 pH 값 변화에 대한 출력 pH 값을 Fig.4 에 나타내었다. TG 상수 값의 변화가 결과치에 주는 영향은 별로 크지 않았으며, 같은 샘플링 시간에서 Integration Time 이 3 초이고 Proporation Gain 값이 0.046 인 PI 제어기와 비교하였다. PI 제어기의 매개변수를 변화시켜 응답시간을 빨라한 결과 출력의 변화가 심했으며, 안정된 출력을 얻을 시는 Fig. 4 와 같이 Set Point 도달시간이 상당히 늦은 것을 알 수 있었다.

주입되는 원료의 농도가 Table 1 의 III-IV-III -I-II-I-III 으로 변할 때의 출력 pH 값을 Fig.5 에 나타내었는데, 본 연구에서의 알고리즘에 의한 pH 값의 출력이 적정곡선의 급격한 경사부분에서도 Set-point 값에 빠른 적응을 보이는 것을 알 수 있다.

한편, 입력 pH 값의 변화를 더욱 크게 했을 경우 즉, I 탱크의 4-nitrophenol 농도를 0.0002 mole/l 로 주입할 때 출력되는 pH 값을 Fig.6 에 나타내었다. 입력 pH 값의 변화가 심한 75분 부터 140 분 사이에서 PI 제어기로는 제어하기가 어려웠으며, NLIC 로서 약간의 진동이 있었지만 안정된 출력을 얻을 수 있었다. 또한, 그때의 제어입력을 보면 본 연구의 경우 Fig.7 에서와 같이 입력 pH 의 변화가 심할때 약간의 진동이 있었지만 재빨리 정상상태의 값이 되는 것을 알 수 있었으며, PI 제어의 경우는 Fig.8 에서와 같이 상당히 심한 진동을 보이는 것을 알 수 있다.

주입되는 원료의 흐름속도를 상수가 아닌 정현파로 주입하고 동일한 시뮬레이션을 했을 경우도 같은 결과를 보여주었다.

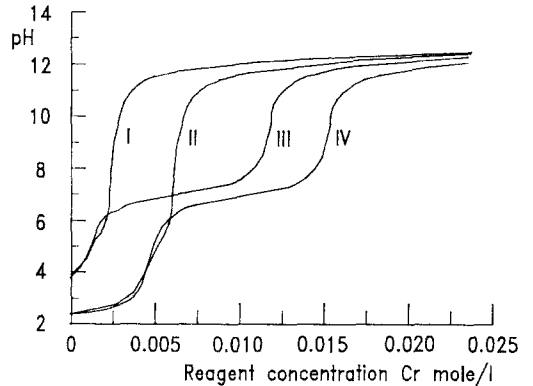


Fig. 3. The Calculated Titration Curves of Process Feed Stocks.

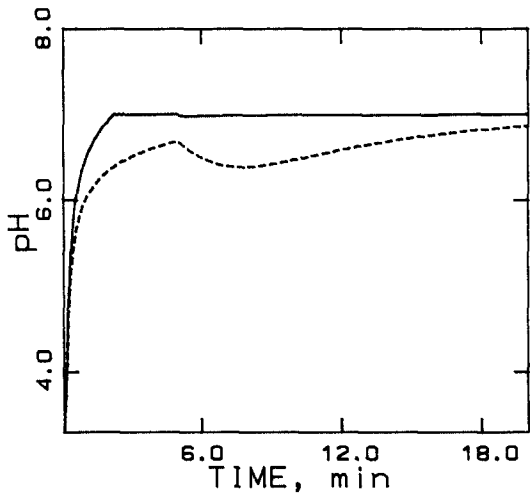


Fig. 4. Control Responses of Conventional PI-controller (---) and Proposed Algorithm (—).

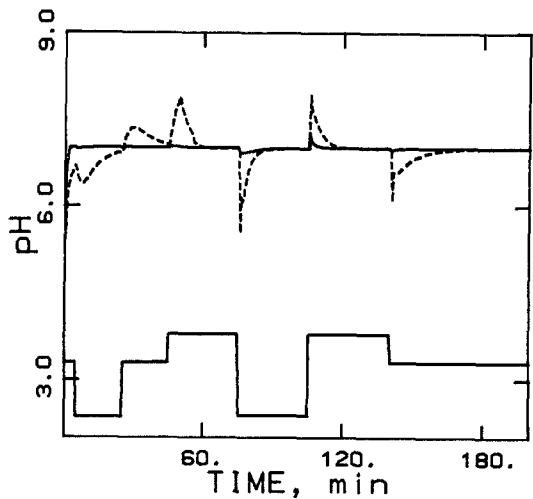


Fig. 5. The Input pH and pH-response of PI-controller (---) and Proposed Controller (—).

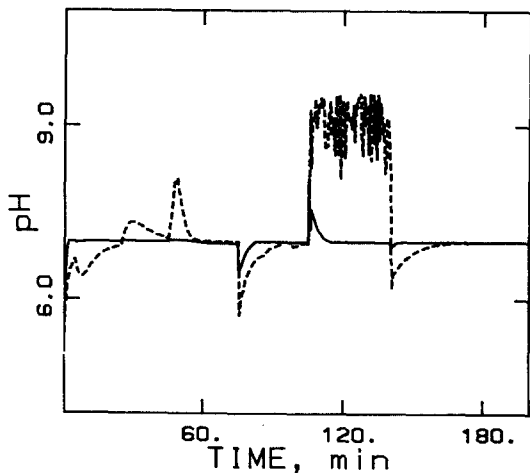


Fig. 6. Control Responses of Conventional PI-controller (---) and Proposed Algorithm (—) with weak Acid Concentration Changes.

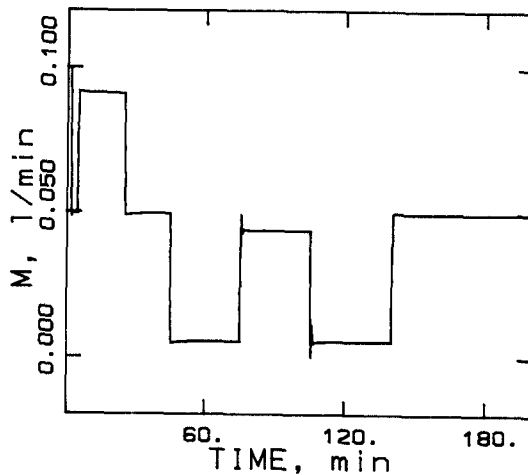


Fig. 7. Control Effort of the Proposed Algorithm for Response Shown in Fig. 6.

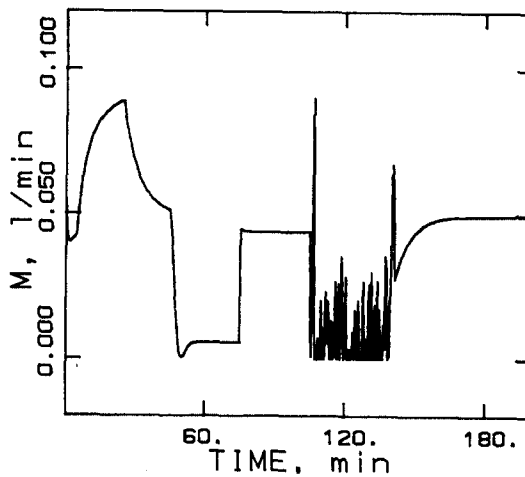


Fig. 8. Control Effort of a PI-controller for Response Shown in Fig. 6.

## 6. 결론

다성분계 pH 적정공정을 비선형 추측제어 방법에 의해 시뮬레이션한 결과 PI 제어 방법보다 훨씬 우수한 응답을 얻을 수 있었다.

pH 변화가 극히 민감한 영역에서 약간의 진동이 있었을 뿐, 각성분의 평형상수값만 일면 매개변수 값의 정확한 추정 없이도 빠른 시간 내에 원하는 pH로 추적됨을 알 수 있었다.

따라서, 본 연구에서 개발한 알고리즘으로 pH 적정공정을 제어할 경우, 안정한 출력을 얻는 것 외에 완충(buffering)상태가 없는 어느 다성분계에도 적용 가능하고 입력되는 농도를 미리 예측할 수 있으므로 실제 화학공정에 유용하게 응용될 수 있을 것이다.

## 참 고 문 헌

1. Agarwal, M. and D. E. Seborg, " Self-tuning Controllers for Nonlinear Systems ", *Automatica*, vol.23, No.2, 209-214 (1987)
2. Shen, G. C. and W. K. Lee, " A Predictive Approach for Adaptive Inferential Control ", *Computers Chem. Eng.*, vol.13, No.6, 687-701 (1989)
3. Parrish, J.R. and C. B. Brosilow, " Inferential Control Applications ", *Automatica*, vol.21, No.5, 527-538 (1985)
4. Proudfoot, C. G. et al., " Self-tuning PI Control of a pH Neutralisation Process ", *IEEE Proceedings*, vol.130, No.5, 267-272 (1983)
5. Kim, W. T. et al., " Modelling of a pH Titration Process and Design of a Self-tuning pH Controller ", '88 KACC Proceedings, vol.1, 476-481 (1988)
6. Gustafsson, T. K., " An Experimental Study of a Class of Algorithms for Adaptive pH Control ", *Chem. Eng. Sci.*, vol.40, No.5, 827-837 (1985)
7. Pajunen, G. A. " Comparison of Linear and Non-linear Adaptive Control of a pH Process ", *IEEE Control System Magazine*, No.2, 39-44 (1987)
8. Jutila, P. and A. Visala, " Pilot Plant Testing of an Adaptive pH Control Algorithm Based on Physico-Chemical Modelling ", *Mathematics and Computer in Simulation*, vol.26, 523-533, Elsevier Science Pub. (1984)
9. Chang, H.L., K.J. Kim, B.H. Kim and H.S. Park, " An Integrated Control System (ICS) for Computer Process ", '88 KNS Proceeding, 433-439 (1988,5)
10. Parrish, J. R. and C.E. Brosilow, " Nonlinear Inferential Control ", *AIChE J.*, vol.34, No.4, 633-644 (1988)