

## 스플리트빔 형태의 고정도 단위 실리카 측정기술 개발에 관한 연구

정 경 열\* · 류 길 수\*\*

### A Study on the Development of a ppb level Silica Measuring Technology by the Split-beam Type System

K-Y Chung\* · K-S Rhyu\*\*

**Key words** : ppb, silica, N-IR, infrared spectroscopy, split-beam, tungsten lamp

#### Abstract

Dissolved silica is one of fatal components at a boiler facility. Therefore, a dissolved silica measurement system should be equipped for managing efficiently the boiler facility. Most of silica measurement systems are composed of a sensor module of single-beam type structure, and silica density is measured with a infrared spectrometry using the Lambert-beer method. However, such a system occurs measuring error of large range and inconsistency of a light source, because of measuring a standard sample and a measuring sample alternatively.

This paper introduces a method that the sensor module has a split-beam type structure and a tungsten lamp. The proposed system can measure silica density quickly and precisely more than those composing of a single-beam type structure, because of measuring and comparing with two samples at a same time. And examination results are shown to compare efficiencies of the system and existing commercial products, and for an ammonia influence.

#### 1. 서 론

과학기술의 발전에도 불구하고, 인류문명의 에너지공급 역할을 하고있는 보일러설비의 파울링(Fouling) 문제는 아직도 명확히 해결하지 못하고 있다. 이러한 파울링의 원인은 여러 가지로 분류될 수 있다. 이 가운데 가장 경도가 강한 실리카

(SiO<sub>2</sub>)는 열효율의 저하와 배관·터빈 등의 설비에 부식을 야기하므로, 항상 측정하여 용수를 처리해 주어야하는 중요한 관리대상이다. 따라서, 설비의 효율향상을 위해 고정도 단위(ppb)의 정밀한 실리카 측정 시스템이 필요하다.<sup>[1]</sup>

현재 개발된 대부분의 실리카 측정시스템은 적외선 분광법을 활용한 싱글빔(Single-beam)형태

\* 한국기계연구원 환경설비 연구부  
\*\* 한국해양대학교 자동차 정보공학부

이다. 그러나, 이 형태의 시스템은 광원의 불일치와 측정시간의 오차 등의 문제점<sup>[6]</sup>을 안고 있다.

따라서, 본 논문에서는 상기의 문제점을 해소할 수 있는 스플리트빔(Split-beam) 형태의 고정도 단위 실리카 측정기술을 제안한다. 즉, 스플리트빔 형태의 측정구조를 이용하여 표준시료와 측정시료를 동시에 측정·분석함으로써 정밀하고 신속하게 측정하는 기술을 개발한다. 또한 개발한 시스템을 기존시스템과 실험을 통해 비교·분석하고, 암모니아 영향에 대해서도 검토한다.

## 2. 실리카 측정원리 및 방법

### 2.1 적외선 분광법(Infrared spectrometry)

적외선 분광법은 분자의 작용기에 의한 특성 스펙트럼을 비교적 쉽게 얻을 수 있어서, 분자구조를 확인하는데 결정적인 정보를 제공해주므로, 화학의 모든 분야에서 널리 이용되고 있다.<sup>[3][4][5][6]</sup>

적외선 파장은 영역에 따라 근적외선 영역(N-IR, 0.78 $\mu\text{m}$ ~2.5 $\mu\text{m}$ ), 중간정도의 적외선 영역(IR, 2.5 $\mu\text{m}$ ~50 $\mu\text{m}$ ) 및 원적외선 영역(F-IR, 50 $\mu\text{m}$ ~1000 $\mu\text{m}$ )의 세 영역으로 나눌 수 있다. 이중 실리카 측정에 사용되는 영역은 근적외선 영역(N-IR)으로 실리카의 특성 영역대인 0.81 $\mu\text{m}$ 의 파장을 이용하여 측정할 수 있다.

분광화학을 이용한 측정방법에서 물질이 흡수하는 빛 에너지는 흡수파장과 흡수강도를 나타내는 흡수띠의 세기로 나타낼 수 있다. 이러한 흡수띠의 세기는 빛의 흡광도 또는 투광도로 측정된다. 이 성질은 전자전이의 특성뿐 아니라 흡수물질의 농도와도 관계가 있다. 일정한 파장의 빛이 시료 분자에 흡수될 때 고려되는 정량적 기본 법칙은 Lambert와 Beer법칙으로 생각할 수 있다.

Lambert-Beer법칙의 관계식은 어디까지나 이상적인 모델로부터 유도한 식이므로, 실제 시료에 대하여 이 법칙이 어느 정도 잘 맞는가를 검증해야 한다. 따라서, 시료의 분석 파장을 결정한 후 그 파장을 고정시키고, 일정한 두께의 흡수 용기를 사용하여 알고 있는 몇 가지 농도에 대한 흡광도를 측정하여 검량 곡선을 얻어 Lambert-Beer법칙에 얼마나 잘

맞는가를 비교 검증하는 방법으로 측정할 수 있다.

이렇게 적용한 법칙은 비교적 낮은 분석성분의 농도를 포함하는 매질의 흡수거동을 기술하는데 있어서 정확한 것으로 알려져 있다. 매질의 굴절률이 심하거나 분자 상호작용의 효과가 커질 경우 오차가 많이 발생하는 것으로 알려져 있지만, 일반적으로 보일러 설비에 포함되어있는 실리카 성분은 ppb단위로 매우 낮으며 매질의 굴절률이 크지 않고 분자 상호 작용의 효과도 비교적 크지 않은 관계로 매질 속의 농도를 측정하는데 이 법칙을 적용하여 연구를 진행하는 것이 유용하다.<sup>[7]</sup>

### 2.2 실리카 측정법

#### 2.2.1 싱글빔 형태의 실리카 측정

싱글빔 형태의 측정방법은 Fig.1에 나타난 것과 같이 실리카가 포함되어 있는 시료를 셀에서 화학 반응시켜 발색정도에 따라 램프로부터 발산된 광이 시료를 지나는 동안 흡광도가 달라지게 되는 점을 이용하여 포토다이오드에서 광량을 측정하고 이 값을 처리하여 표시하는 흐름을 가진다.<sup>[8][9]</sup> 이 방법은 구조가 단순하여 기기값이 적게 들고 조정이 쉽지만, 한번의 측정에 한 개의 시료밖에 측정하지 못한다. 따라서, Lambert-Beer법칙을 이용하여 측정하기 위해서는 이를 표준용액과 비교하여 검증해야 하므로 셀을 세척하고 교대로 측정해야 한다. 이때, 광원의 세기가 변하면 투과된 빛의 측정값이 달라지고 측정파장의 단색화 과정이 불충분하게 되므로, 투과도와 흡광도 값이 오차가 생김과 부정확한 흡수스펙트럼을 산출한다.

#### 2.2.2 스플리트빔 형태의 실리카 측정

상기 문제점인 광원의 세기변화에 대해 보정을 해줄 수 있는 방법은 스플리트빔 형태이며, 일반적으로 UV-VIS(Ultraviolet-Visible) 측정시스템에서 많이 사용되고 있다. 싱글빔과 다른 점은 광원에서 필터를 거쳐 나온 빛을 거울 또는 프리즘을 이용하여 나누어 일부는 시료로 들어가고 일부는 기준광전지로 들어간다. 단, 시료의 광전지와 기준광전지는 특성이 같아야 하며, 검출된 신호는 널-발란스(Null-balance)방법을 이용하여 조절해야 한다. 따라서, 본 논문에서는 Fig.2와 같은 스플리

트빔 형태의 구조를 제안한다. 제안한 구조는 UV-VIS 분광법에서 이미 증명 된<sup>12)</sup> 바와 같이 블랭크 (Blank)와 측정 시료를 동시에 측정하여 시간을 절약할 수 있다. 또한, 각각의 셀에서는 표준용액 과 측정시료를 연속적으로 측정할 수 있기 때문에 싱글빔 형태의 문제점을 완전히 해결할 수 있다.<sup>13)</sup>

본 논문에서 적용한 화학적인 실리카 농도 측정 의 흐름도는 molybdosilicate법, heteropoly 청흡광 광도법과 몰리브덴과 반응하는 실리카를 위한 자동 분석법<sup>14)</sup>을 온라인기에 사용할 수 있도록 변형한 분석 방법이다. 기본적인 원리는 heteropoly 청흡광 광도법에서의 동일하지만 기구의 구성과 용액 조성 을 제안한 기술에 맞게 개발하였다.

Fig.3은 자동분석법에 명시되어있는 실리카측 정 자동화 방법의 기본 흐름도이다. 동작흐름은 시

료 및 반응시약이 각 공급라인을 통해 교반코일들 을 지나 최종적으로 600nm필터를 사용하는 측정 모듈에서 측정하는 구조이다. 본 논문에서 제안하 는 방법은 반응 코일을 이용하는 것이 아니라 반응 셀(Cell)을 이용하며, 810nm필터를 사용하고, 실리 카 계측을 위한 측정구조로 스플리트빔<sup>12)</sup> 형태를 적용하는 점이 기존 방법과 다르다.

시스템의 측정흐름은 실리카를 고정도 단위로 측정하기 위해 계통수에서 채취된 시료중에 포함 된 실리카를 몰리브덴과 반응이 가능한 화합물로 변환시키기 위해 Ammonium heptamolybdate를 투입하여 반응시키고, 시료 에 섞인 불순물 중에 몰리브덴과 반응하는 화합물을 없애기 위해 두 번 제 시약인 시트르산(Oxalic acid)을 첨가한다. 이 때 기포 발생을 억제시키기 위해 계면 활성제도 함

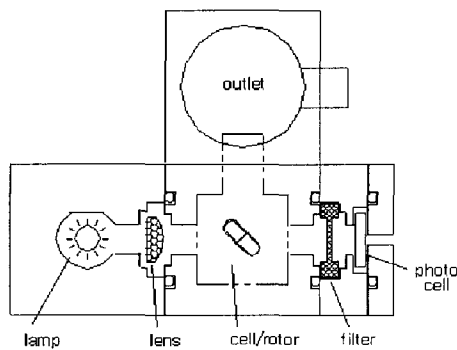


Fig.1 Schematic diagram of a single-beam type analysis module

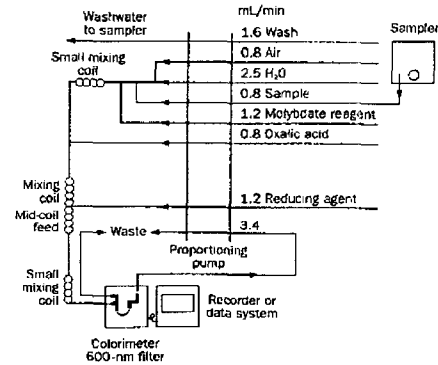


Fig.3 Schematic diagram of automated method for molybdate-reactive silica system structure[11]

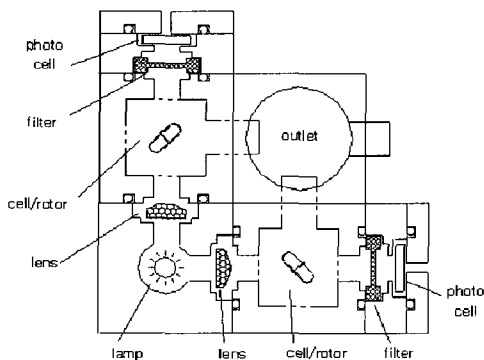


Fig.2 Schematic diagram of a split-beam type analysis module (proposed system)

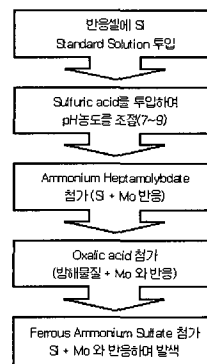


Fig.4 Diagram of processing flowPicture 1 The proposed silica measurement system

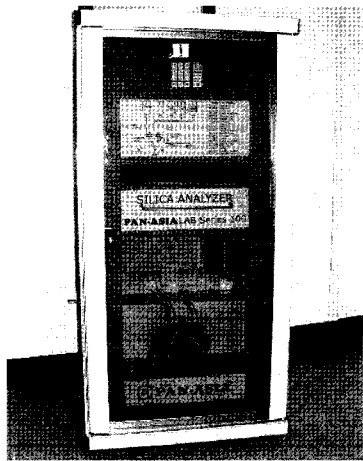
게 첨가한다.

Fig.4에 전체적인 반응도를 나타내었다. 이와 같이 반응이 끝난 후 빛을 투과하여 발색정도에 따라 농도를 결정한다.

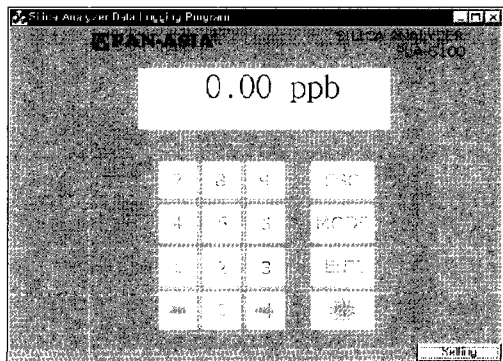
### 3. 시스템 구성

본 논문에서 제안한 실리카 측정 시스템은 컨트롤 모듈, 시약공급 모듈, 분석 모듈의 3부분으로 구성되어 있으며, 사진 1은 개발된 시스템, 사진 2는 시스템에서 측정된 데이터를 원격감시·제어하기 위해 PC상에서 구현한 GUI의 한 예를 보여주고 있다.

컨트롤 모듈은 중앙처리부, 아날로그 입출력,



Picture 1 The proposed silica measurement system



Picture 2 An example of GUI display

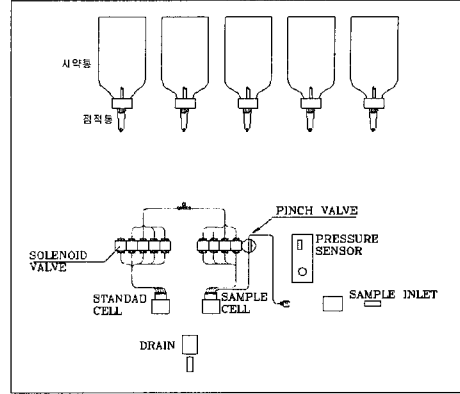


Fig.5 Schematic Diagram of Reagent Supply

LCD 드라이브와 통신부로 구성되어 있다. 이 모듈은 측정데이터의 각 단계별 정보, 즉 밸브제어정보, 램프제어정보, 교반기제어정보 및 측정정보에 따라 각 모듈을 제어하는 역할을 하며, 키 입력과 같은 외부 입력을 인터럽트방식으로 처리하여 준다.

분석 모듈은 텅스텐 램프형 분석 모듈과 레이저빔형 분석 모듈을 고려하였다. 텅스텐 램프형 모듈은 간섭필터의 유효대역이 넓을 경우 에러 발생률이 높는데 비해 레이저형 모듈은 에러발생률이 적으나 시스템 정밀제작 측면에서 지속적인 연구가 필요하다. 따라서, 텅스텐 램프를 광원으로 적용한 스플리트빔 형태의 측정구조를 가지도록 구성하였다.

시약공급 모듈은 시약의 지속적인 공급 및 온라인 상태에서 자동으로 시약을 주입할 수 있도록 하는 장치로서 Fig.5에서 보여주는 바와 같이 밸브, 압력 센서, 튜빙, 커넥터, 점적통, 시약통 및 셀로 구성된다. 시약 공급장치의 핵심은 각 시료에 알맞은 튜빙의 선택과 이를 연결하는 커넥터의 정밀도 그리고, 가해지는 압력에 따른 밸브개폐의 정확한 동작에 있다.

### 4. 성능실험 및 암모니아 영향

#### 4.1 실험결과

시약공급 모듈, 컨트롤 모듈 및 분석 모듈을 제작하여 각각의 밸브제어와 각종 센서로부터의 신호를 처리하도록 구현하였고, 제어 프로그램은 C

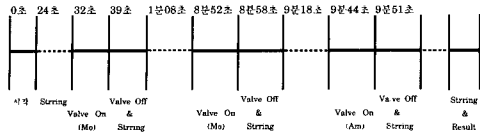


Fig.6 Control flow of valve control module

언어로 작성하였다. 또한, 전체 밸브 동작은 Fig.6 과 같은 시간 간격에 따른 밸브 동작흐름이 발생하도록 프로그래밍 하였다.

성능실험을 위한 컨트롤 모듈의 아날로그출력 시험 범위는 10nA~100mA 이고, 측정 테스트 범위는 0-5000ppb이다.

시약 제조법에 따른 시약을 여러 농도의 표준용액과 반응시켜 포토메터로 흡광도를 분석하였는데, 시약의 농도 및 비율이 다를 경우 흡광도가 전혀 나타나지 않는 경우가 있었다. 또한, 포토메터에 사용되는 셀의 길이가 1cm이나 실제의 실리카 측정시스템에 있어서 셀의 길이가 흡광도에 미치는 영향이 다양하게 관찰되었다.

Fig.7은 제작한 모듈을 통해 실험한 결과로 10, 20, 30, 50, 100ppb 샘플의 흡수 스펙트럼으로 농도가 증가함에 따라 피크가 증가한 상태를 확인하였다.

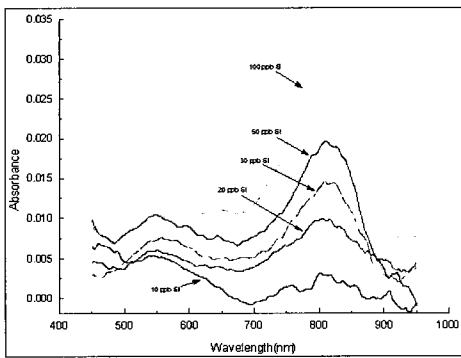


Fig.7 10, 20, 30, 50, 100ppb sample spectrum using silica measurement system

4.2 암모니아 영향 검토

Fig.8, 9, 10은 샘플을 실리카 측정시스템으로 분석한 다음 분석된 샘플의 일부를 취해 암모니아를 농도별로 첨가하여 얻은 흡수 스펙트럼이다. 발

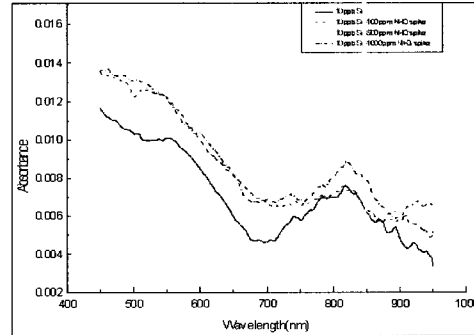


Fig.8 Adding 100, 500, 1000ppm NH3 for 10ppb sample spectrum using silica measurement system

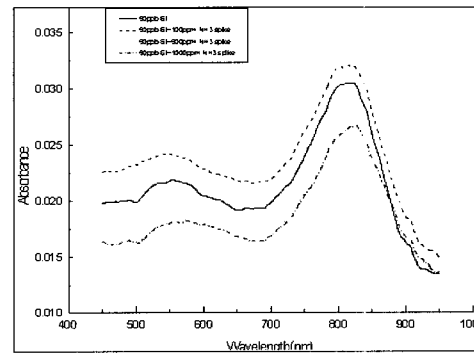


Fig.9 Adding 100, 500, 1000ppm NH3 for 50ppb sample spectrum using silica measurement system

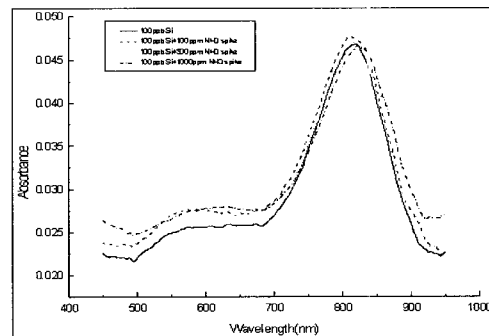


Fig.10 Adding 100, 500, 1000ppm NH3 for 100ppb sample spectrum using silica measurement system

색제인 몰리브덴과 암모니아와의 상호 관계에 대한 영향을 알아보기 위한 실험이었다.

실리카 측정에 있어서 암모니아의 영향을 살펴본 결과, 그래프에서 확인할 수 있듯이 실리카 샘플에 암모니아를 첨가한 후 몰리브덴과 반응시키면 암모니아의 농도가 증가함에 따라 샘플의 흡수 스펙트럼의 피크밀도가 증가하였고, 실리카 샘플이 몰리브덴과 반응이 끝난 후 암모니아첨가는 흡수 스펙트럼의 피크밀도에 약간의 영향을 주고 있는 것을 확인할 수 있었다. 그러나 실리카 측정 시스템으로 실제 용존 실리카를 분석하는데 있어서 암모니아는 매우 소량(3ppm 이하) 첨가되어 이 정도의 농도에서는 영향이 없음을 확인하였다.

4.3 성능평가

개발한 시스템으로 측정 범위별 10ppb~500ppb까지의 농도를 알고 있는 시료를 투입하여 결과를 평가하였다. Fig.11을 보면 80~150ppb와

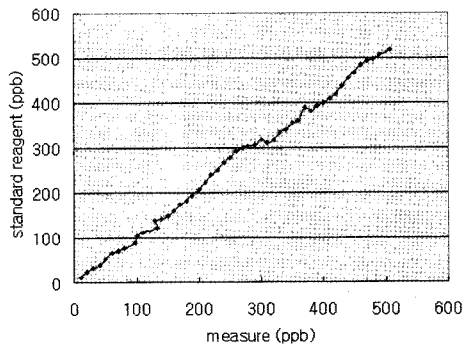


Fig.11 Chart of system performance test

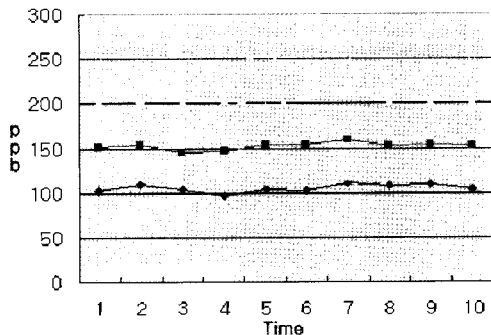


Fig.12 Chart of system accuracy

300~400ppb를 제외하고 결과 값이 고르게 표시되었다. 일정하지 않은 값이 나온 구간은 측정용 시료의 농도에도 어느 정도 오차가 있을 수 있음을 감안한다면 매우 좋은 성능을 가진 것으로 평가된다. Fig.12의 재현성 테스트 결과 또한 처음 계획했던 ±5% 이내로 아주 만족할만한 결과를 나타내었다.

5. 필드시험

Fig.13은 본 연구에서 개발된 시제품을 2000년 11월 21일부터 2001년 1월까지 울산화력발전소에서 시험한 결과 중 일부를 보여주는 그래프이다.

측정 시스템의 경우 발전 4, 5, 6호기의 계통수 공급 라인에 연결하여 밸브를 조작하여 순차적으로 측정하였다. 그림에서 급작스런 변화를 보이는 이상 측정의 경우는 발전소 운전 기록과 대조 확인한 결과 계통 공급라인이 멈추었거나 공급 라인을 변경하는 과정에서 발생하였음을 확인하였다. 그 외 데이터를 살펴보면 매우 안정적으로 측정됨을 확인할 수 있었다.

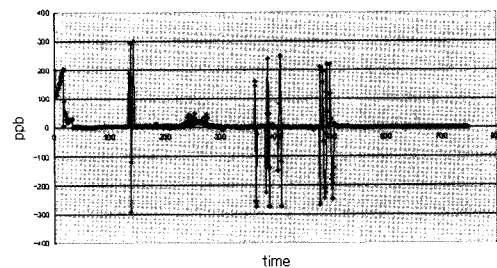


Fig.13 Result of system field test

Table.1 Test resultse proposed silica measurement system

횟수	실리카 농도		
	폴리메트론	시제품	화학부
1	2.8ppb	1.25 ppb	2.1 ppb
2	underrange	0.14 ppb	1.82 ppb
3	underrange	1.14 ppb	2.15 ppb
4	underrange	1.49 ppb	2.08 ppb
5	underrange	2.41 ppb	2.23 ppb
6	underrange	2.48 ppb	2.64 ppb

Table.1은 기존에 설치되어 있는 폴리메트론사 제품 및 울산 화력 발전소 화학부의 수분석 결과와 제안한 시스템의 실리카 측정치를 비교한 것으로 2000년 11월 22일 0시에서 12까지의 측정치이다. 각 샘플링 주기는 2시간 간격이며 4호기의 내용이다. 표에서 볼 수 있듯이 저농도 측정의 경우 수 ppb(3~8ppb)에서는 폴리메트론사의 제품이 측정 불가능한 결과가 나왔다.

반면, 제안한 시스템은 화학부의 수분석치와 거의 유사한 결과를 얻을 수 있었다. 기존에 설치되어 있는 제품과의 차이가 발생하는 부분은 폴리메트론사 제품의 결과 값이 약간 높게 나타나는 곳이며 이것은 운용중인 발전소 측에서 확인하였다.

## 6. 결 론

본 논문에서는 스플리트빔형의 고정도 단위 실리카 측정시스템을 개발하였다. 싱글빔형의 측정시스템에 비해 스플리트빔형은 표준시료와 목적시료를 동시에 측정할 수 있으므로 신속·정확한 결과를 가져온다. 이러한 시스템의 성능을 평가하기 위해서, 기존의 신뢰성 있는 싱글빔 타입의 측정시스템과 성능실험 및 필드시험을 통한 결과를 비교·분석하였다. 그 결과 기존의 싱글빔형과 비교하여 더욱 안정적이고 정밀한 측정시스템임을 확인할 수 있었다.

금후에는, 본 연구에서 개발한 스플리트빔형 시스템에 적외선 레이저 빔의 활용과 반응셀의 측정길이 확대를 통해 초정밀 측정시스템 개발이 가능할 것으로 예상된다.

이 논문은 2002년 두뇌한국21사업에 의하여 지원되었음.

## 참 고 문 헌

- [1] 内村幸治, 米澤依介, 山内進, 筒井龍秀, 技術資料, “シリカ分析装置”, 配管技術 pp109-112, 原稿No.H05-13, 1995.10.
- [2] 최주환, 박용성, UV-Vis 및 원자흡수분광분석법, 우음출판사, 1998.

- [3] N.B Colthup, L. H. Daly, and S. E. Wiberley, Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy, 3rd ed., Academic Press, New York, 1990.
- [4] K. Nakanishi and P. H. Solomon, Infrared Absorption Spectroscopy, 2nd ed., Holden-Day, San Francisco, 1977.
- [5] A. L. Smith, Applied Infrared Spectroscopy, Wiley, New York, 1979.
- [6] A. L. Smith, In Treatise on Analytical Chemistry 2nd ed. Part I Vol 4, Chapter 5, Wiley, New York, 1981.
- [7] Palo Alto, Optimum Parameters for Spectrophotometry, Varian Instruments Division, CA, 1977.
- [8] G. F. Lothian, Absorption Spectrophotometry, 3rd ed. Adam Hilger Ltd., London, 1969.
- [9] J. D. Ingle Jr. and S. R. Crouch, Spectrochemical Analysis, Chapter 13, Prentice-Hall, HJ, 1988.
- [10] H. H. Jaffe and M. Orchin, Theory and Applications of Ultraviolet Spectroscopy, Wiley, New York, 1962.
- [11] American Public Health Assoc. & American Water Works Assoc. & Water Environment Federation, Standard Methods for the Exam. of Water & Wastewater 19th Edition: 4500-Si F. pp.4-117 ~ pp.4-121. 1995.
- [12] F. grum, In Physical Methods of Chemistry, A. Weissberger and B. W. rossiter, Eds., Vol 1, Part III-B, Chapter 3. Wiley Interscience, New York, 1972.
- [13] Takashi Korenaga and Fusheng Sun, "Determination of dissolved silica in waters by a flow-based analysis system composed of laser diode and a thin long flow-through cell", Analytica Chimica Acta 318, p.195~p.202, 1996.

## 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.