

原子爐水化學의 現況과 將來展望

原子爐水化學은 현재의 문제해결기술에서 앞으로는 문제예측형으로 전환되어야 한다. 현재稼動中에 있는 플랜트가 점점 노후화되어 가고 있는 현상에서는 노후에 따른 트러블 예측의 重要性이 점차 증대될 것이다.

1. 머리말

금년 4월 19일부터 22일에 걸쳐 일본원자력 산업회회가 주최한 「원자력발전플랜트 水化學에 관한 국제회의- 운전경험과 고도관리기술」이 東京에서 열렸다.

23개국과 2개의 국제기관에서 약 450명이 참가했으며 4일간에 걸쳐 관련된 제문제에 대해 활발한 토론이 전개되었다.

이번 회의가 개최된 취지는 일본의 운전경험을 제외국에 전해 상호 보다 나은 발전에 기여함과 아울러 각국 전문가와의 토론을 통해 수화학기술의 향후에 있어서 의의를 찾으려는 것이었다. 이 회의에서 발표된 135편의 논문과 4일간의 토론을 통해 수화학기술의 현상과 장래를 전망해 보았다. 수화학의 개요에 대해서는 이미 잘 알고 있으므로 그 후의 발전을 중심으로 서술하고자 한다.

수화학기술은 水環境과 재료의 상호작용을 다루는 기본적 기술이며 일본의 과거 경수로기술의 발전에 크게 기여해왔다. 최근 일본의 경수로 운전상황은 매우 순조로운 추세에 있으며,

설비이용율, 종업원피폭, 스크럼빈도 등의 실적은 어느 것이나 세계에 과시할 수 있는 수준에 달했다. 이런 양호한 실적이 수화학기술만에 의해서 달성된 것은 결코 아니지만, 수화학기술의 공헌없이는 달성될 수 없었던 것도 사실이다.

역사적으로 보면 수화학기술은 문제해결형이었다. 과거 경수로의 운전경험 속에서 우리는 수많은 트러블, 특히 부식에 얽힌 문제를 경험해 왔다. 이런 트러블이 발생할 때마다 수화학관리는 어떻게 해야 하는가가 재검토되었고, 이것을 하나씩 극복함으로써 수화학기술은 진보해 왔다. 이런 대부분의 문제가 일단락된 현재는 과거의 경험을 돌아보면서 앞으로 수화학기술의 의의를 되새겨볼 수 있는 절호의 기회라 할 수 있겠다.

2. 운전경험

수화학관리의 사고방식은 PWR과 BWR, 그리고 PWR의 1차계와 2차계에서 각기 다르다.

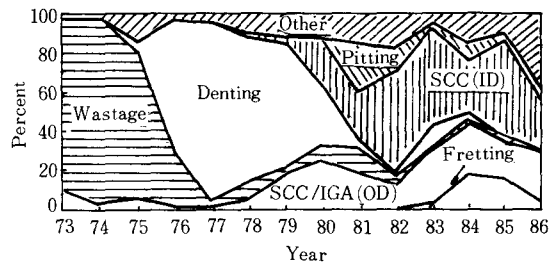
PWR 2차계에서는 증기발생기(SG)의 부식

트러블과 그 대책이 최대의 관심사이다. SG 2차측에서 여러가지 부식트러블을 각국의 플랜트에서 지금까지 경험해 온 것은 잘 알려져 있다. 그 대부분은 수화학관리방법의 개선에 따라 해결되어 왔으나, 2차측 수질이 대폭 개선된 현재 粒界腐蝕어택(IGA) 또는 粒界應力腐蝕균열(IGSCC)이라 부르는 SG 傳熱管材인코넬의 부식이 몇몇 플랜트에서 발생했다. 그림 1에 1973~1986년 미국에서의 SG트러블 원인의 변천을 나타냈다. 현시점에서 2차측 트러블로서는 IGA / IGSCC의 비율이 높은 것을 알 수 있다. 그리고 이 그림은 인코넬의 1차측 SCC도 상당한 비율인 것을 나타내고 있다.

2차측 IGA 또는 IGSCC는 系中の 미량불순물과 부식생성물이 틈부분 또는 支持板 위에 농축析出되기 때문에 발생한다고 생각되고 있다. 그러므로 SG 2차측에서의 불순물거동을 정확히 파악하는 것이 필요하며, 불순물의 SG내 틈부분과 퇴적부분에 농축析出되는 과정(하이드라아우트)과 노정지시에 析出物이 재용해되는 과정(하이드라아우트·리턴)이 주목받고 있다. 이 과정을 해명하기 위해 實機에 불순물을 주입하여 추적조사한 예도 있다.

IGA의 대책으로서는 불순물의 SG로의 침입을 방지하기 위해 정화장치를 2차측에 추가설치하여 철저한 수화학관리를 실시할 뿐 아니라 틈부분과 퇴적부분에 농축된 遊離알칼리를 중화시킬 목적으로 붕산을 주입하는 것이 유효하다는 제안도 있다. 붕산주입은 이미 실기에서 시도되고 있으나, 그 실효에 대해서는 논의되고 있는 바이기 때문에 앞으로 실기에서의 실적을 지켜볼 필요가 있겠다.

SG의 전열관 지지판과 管板 위에는 상당량의 부식생성물과 불순물이 농축되어 析出·堆積되고 있으며 이것이 부식트러블의 원인이 되기 쉬운 것은 이미 서술했다. 일단 퇴적된 부식생성물 등은 브로다운 등으로 제거하기는 용이하지 않으며 화학약제를 사용하여 용해제거하



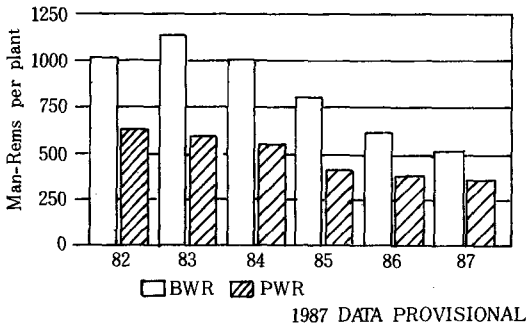
〈그림1〉미국의 증기발생기 閉栓原因

는 화학세정이 제외되고 있으나 최근 구미의 2개의 플랜트에서 실시되었다는 보고가 있어서 주목된다. 구미에서는 1차측에서의 화학세정이 적극적으로 실시되고 있다는 사실을 생각하면 향후 2차측의 화학세정 실시 예의 증대도 고려할 수 있다.

PWR 2차측의 水處理기술로서 암모니아와 히드라진에 의한 AVT처리가 미국과 일본에서는 널리 이용되고 있으나, 이 처리방법은 氣·液 二相流系에서의 에로존·코로존의 억제에 대해 반드시 유효하지는 않기 때문에 프랑스 등에서는 화력발전플랜트에서 경험이 많은 물포린처리가 실시되고 있다. 최근에는 폭넓게 유기아민을 평가검토하여 3-히드로퀴실·키누크린 등 다른 유기아민에 의한 처리가 제외되고 있다.

構造材에서 1차냉각계로 방출된 부식생성물의 放射化에 의한 종업원 피폭의 문제는 여전히 1차측에서의 수화학기술의 주요한 과제이다. 부식생성물의 방출과 이행에 따른 방사능 축적 과정에 대해서는 이미 그 현상이 잘 알려져 있다.

이 문제에 대해서는 세계각국에서 활발히 연구개발이 추진되고 있으며 과거 수년에 걸쳐 각국 모두 플랜트당 연간 평균피폭량은 착실히 감소되고 있다. 일례로서 미국의 상황을 그림 2에 나타냈다. 1983년 이후 PWR, BWR 모두 감소의 일로를 걷고 있으며 '87년에 와서는 일본의 실적(BWR 351man·rem, PWR 191 man·rem)을 능가할 것 같은 경향이다. 그러나 미



〈그림2〉미국의 플랜트당 평균 연간 피폭량의 변화

국의 전력연구소(EPRI)는 더 한층의 저감화를 목표로 하여 개발을 추진한다는 것이다.

PWR 1차계에서는 종래 부식생성물의 이행을 최소한으로 억제하기 위해,系の pH를 $6.9 \pm 0.2(300^\circ\text{C})$ 로 제어하는 관리법이 장려되어 미국, 프랑스, 일본(일본에서는 285°C 에서 pH가 6.9 ± 0.2) 등에서 실시되어 왔다.

이 pH 컨트롤의 이론적 근거는 마그네타이트의 PWR조건에서 용해도데이터에 근거하고 있다. 그러나 PWR 1차계 부식생성물의 주성분은 니켈페라이트이며, 니켈페라이트의 용해도데이터 측정이 발달된 최근에는 제어해야 할 pH値를 $7.3 \sim 7.4$ 로 하는 고pH운전을 주장하는 그룹이 출현하여 활발한 논의가 계속되고 있다.

최근 고pH운전의 실적이 좋아 이것을 채용하려는 움직임이 증대하고 있다. 그러나 어디까지 리튬농도를 올릴 수 있는지에 대해서는 지르칼로이와 인코넬의 부식에 미치는 효과를 신중히 평가한 뒤에 결정해야 할 것이다.

고pH운전과 관련하여 현재 사용하고 있는 봉산 속의 ^{10}B 를 동위체농축시켜 사용한다는 아이디어가 최근에 나왔다. B에는 ^{10}B 와 ^{11}B 의 동위체가 있고, 전자의 存在比는 19.7%이지만, 만약 이것을 가령 90%까지 농축하여 사용하면 화학적으로 필요한 봉산량은 1/4 이하로 끝나며 Li농도를 올리지 않아도 고pH를 유지할 수 있다. 따라서 고pH운전에서 우려되는 지르칼로이와 인코넬의 부식이 pH 그 자체가 아니라 고

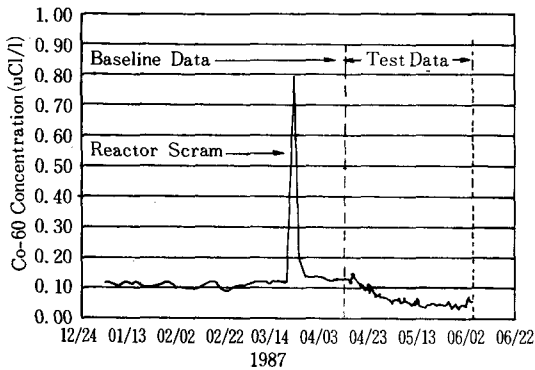
Li 농도에 의한 것이라면, ^{10}B 의 동위체 농축은 특출한 생각이라고 할 수 있겠다.

PWR의 pH제어와 관련하여 어떤 형태로 pH를 표시할 것인지 약간 혼란이 있는 듯하다. 첫째는 pH를 표시하는 온도의 문제이다. 일본에서는 285°C 의 pH로 표시하는 것이 습관이 되어 있는 듯하지만, 최근 각국 모두 300°C 의 pH로 표시하도록 통일되어 있다. 둘째는 계산의 기초가 되는 물의 解離定數(kW)의 값이다. 종래 고온에서의 pH 계산에는 Sweeton의 kW値가 사용되어 왔으나, 최근에 와서는 국제적인 권장치가 사용되기 시작하여 후자에서는 300°C 에서 0.1정도 높은 pH치로 계산된다. 표시법은 앞으로 통일되리라 생각되지만 우선은 주의를 요한다.

최근에 가동을 개시한 새로운 BWR 플랜트에서는 엄격한 수화학관리를 실시한 결과, 일본의 플랜트를 중심으로 하여 현저한 선량저감이 달성되고 있으며 향후의 과제는 舊플랜트의 선량을 어떻게 유효하게 감소시키느냐이다.

BWR의 선량감소에 관한 흥미있는 화제의 하나는 급수계로의 아연주입이다. 이것은 GE社에 의해 제창되어 온 것인데, 實플랜트에서의 시험결과가 본회의에서 발표되었다. 플랜트의 가동개시때부터 주입된 호프크리크와 舊플랜트에서 도중에 주입된 밀스톤 1호기의 예이다. 전자에서는 配管線量率이 아연주입을 하지 않은 경우에 예상되는 값의 1/2에서 1/3로 감소되었다. 한편 후자에서는 아연주입과 함께 그림 3과 같이 노심 속의 코발트60농도가 감소되기 시작했다. 아연주입은 노심으로의 불순물 반입을 철저히 감소시키려는 일본의 생각과는 질이 다르며, 더 자세한 데이터의 집적이 필요할 것 같다.

일본의 BWR에서는 復水脱鹽器의 개량에 의한 철저한 부식생성물의 노심반입억제, Ni/Fe比제어, 배관의 前酸化처리 등 적극적인 수화학관리를 해 왔다. 그 결과 새로운 110만kW



〈그림3〉 밀스톤 1호기에서의 아연주입에 의한
 爐水⁶⁰Co농도의 변화

플랜트에서 연간피폭량이 20man·rem정도로 억제할 수 있는 예가 나타났으며 그 상황에 대해 자세한 보고가 행해져 주목을 모았다.

BWR에서 또 하나의 화제는 수소주입(HWC)이다. HWC를 하는 BWR플랜트의 수는 미국을 중심으로 착실한 증가되고 있다. HWC는 제일차목표가 재순환배관의 스테인레스鋼의 粒界응력부식균열억제를 목적으로 하는 것이지만, 단 여기에 머물지 않고 더 장기적인 관점에서 BWR의 장수명화를 전망하는 것이 점차 확실해졌다.

BWR의 장수명화에 대해 노내구조물의 응력부식균열이 중요한 인자가 될 가능성이 있고 HWC가 이 면에서 유효하게 작용할 것이라는 전망에 근거한 것이다. 이 입장에서 노심부에서 직접 샘플한 爐水의 분석과 계산기에 의한 爐水환경의 평가해석이 실시되기 시작했다. 또 관련된 문제로서 노심에서의 방사선 분해생성물의 하나인 과산화수소의 거동에 대한 관심이 높아져 이 문제가 연구되기 시작했다.

3. 과학기반의 중요성

원자로의 냉각계에 사용되고 있는 재료는 많고 여러가지 잡다한 것이다. 이들 재료는 온도, 산소농도, pH, 流速 등 그 사용되고 있는 장소에 따라 각각 다른 화학환경에 처해 있으며, 다

른 모드의 부식이 문제가 된다. 예를 들면, 어떤 재료는 어떤 환경에서 에로존·코로존이 문제이며, 다른 재료는 다른 환경하에서 粒界부식의 우려가 있다는 식이다. 따라서 수화학관리는 이런 재료와 화학환경의 국소적 변동에서 발생하는 여러가지 다른 요구에 대해 최적화하는 것이 필요하다. 이를 위해서는 문제가 되는 현상의 기초적 이해가 불가결하며, 이 이해 위에 서서 수화학조건을 선택할 필요가 있다. 플랜트에 나타나는 현상을 표면적으로 파악하여 현상론적인 대응책을 강구할 뿐 아니라, 각 현상의 인과관계를 파악한 뒤에 대응을 할 수 있어야 한다.

복잡한 현상의 이해를 돕는 하나의 방법은 계산기에 의한 시뮬레이션이다. 수화학과 관련하여 1차계에서 부식생성물의 거동을 기술하는 계산프로그램과 BWR에서 노심의 방사선분해를 시뮬레이션하는 코드의 개발이 추진되고 있다. 이러한 계산코드는 현상의 파악이 발전됨에 따라 코드의 기본을 이루는 개념의 수정과 대상으로 하는 노력이 계속되고 있다.

새로운 현상의 이해와 발견은 단순화된 모델실험과 모의시험에서 얻을 수 있다. 부식생성물의 방출과 沈着과정을 해명하는 루프시험이 각국에서 추진되고 있다. 이런 시험에서는 단순히 실기조건을 모의하는데 그치지 않고 의도적으로 실기조건에 벗어나는 것을 도입하는 등 폭넓은 검토가 필요하겠다. 이와 같이 착실한 지식의 집적이 기초적 이해의 향상에 매우 중요하다.

계산기시뮬레이션의 신뢰성이 기본이 되는 현상모델의 생각에 의존하는 것은 물론이지만 입력할 데이터·베이스에 크게 의존하는 것도 때로는 간과되기 쉬운 것이다. 계산기시뮬레이션과 관련된 고온열역학과 고온수계 방사선화학의 기초데이터를 충실히 하려는 움직임이 최근에 나타나고 있으며, 보다 착실한 진보를 지향하는 것으로서 바람직한 것이다.

4. 장래기술

장래에 확실히 신설플랜트에서 채용될 기술의 하나로 부식반응을 억제하여 방사성핵종의 발생과 부식생성물의 방출을 저감시키기 위한 배관과 기기표면의 前酸化처리가 있다. 최근 수년동안 각종 조건하에서의 前酸化처리방법이 다투어 제안되어 왔다. 미국의 EPRI는 각 방법의 종합비교평가시험을 최근에 실시했다.

표1에 평가에 제공된 처리법과 그 처리표면의 ^{60}Co 의 상대부착량을 나타냈다. 유력한 방법은 한 두가지의 것으로 좁혀져 온 느낌이 있

(表 1) 各種表面處理方法

Preparer	Treatment/Process	Designation
<u>Metallic Films</u>		
Dayton Tinker	Ni-P electroplating	DTC/NiP
SRI	Electroless Pd	SRI/Pd
<u>Preoxidation Treatments</u>		
B&M Finishers	INCO coloring (green)	B&M/GR
	(gold)	B&M/GO
Foster Wheeler	Chromate conversion	FW/CR
Hitachi	One-step oxidation	H/OS
	Two-step oxidation	H/TS
	High pH oxidation	H/HpH
	Al injection oxidation	H/Al
IT Corp.	Alkaline permanganate 1	IT/API
	Alkaline permanganate 2	IP/AP2
	Air oxidation 1	IT/O1
	Air oxidation 2	IT/O2
London Nuclear	Hydrazine	LN/N ₂ H ₄
	Disodium EDTA	LN/EDTA
	Lithium hydroxide	LN/LiOH
	Hydrogen peroxide	LN/H ₂ O ₂
	Boric acid	LN/BO ₃
Univ. of Pittsburgh	Mixed phosphate	UP/MPH
	Mixed chromate	UP/MCR
	Chromate treatment	UP/CR
Radiological and Chemical Technology	Moist hot air following electropolishing	BCT/MA
Swedish Corrosion Institute	Vacuum anneal	SCI/VAC
Toshiba	Oxygenated water	T/OX
	Chromated water	T/CR
	Steam oxidation	T/SO

다. PWR에서는 BWR만큼 산화전처리는 유효하지 않은 것도 확인되었다. 또 새로운 표면처리방법으로서 스탠포드(SRI)에서 개발된 파라덤코팅법이 PWR, BWR의 어느 배관에도 매우 효과적이라고 하여 주목받았다.

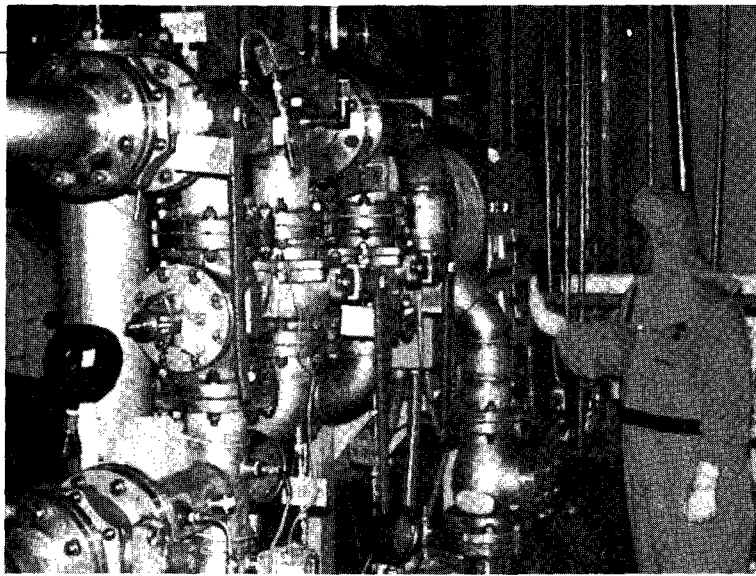
최근에 수화학과 관련된 엑스퍼트·시스템의 개발이 급속히 추진되고 있다. PWR에서는 2차계의 수질과 SG에 관계된 것에 집중되고 있으며, 플랜트·메이커 各社가 각자의 엑스퍼트·시스템을 가지려 하고 있다. 한편 BWR에서는 수질데이터를 모니터하면서, 이상을 발견했을 때 원인을 진단한다는 엑스퍼트·시스템의 예가 있다. 근년에 수화학기술은 고도화됨과 동시에 점차 복잡한 내용으로 되고 있으며, 현장의 운전자에게 전문적인 지식이 요구되는 상황에 있다. 특히, 미국을 중심으로 이와 같은 상황에 대응하기 위한 요구가 강해 엑스퍼트·시스템은

(表 2) 各種表面處理에 의한 ^{60}Co 相對附着量¹⁾
(無處理를 1.00으로 한다)

BWR	
Specimen Designation*	R
SRI/Pd	0.205 ± .180
DTC/NiP	0.319 ± .010
H/Al	0.457 ± .045
LN/EDTA	0.483 ± .050
H/OS	0.553 ± .170
T/OX**	0.259
T/CR**	0.340
T/SO**	0.619

PWR	
Specimen Designation*	R
SRI/Pd	0.038 ± .003
DTC/NiP	0.110 ± .010
UP/CR	0.731 ± .224
UP/MPH	0.732 ± .215
LN/EDTA	0.879 ± .084
LN/BO ₃	0.880 ± .021
H/HpH	0.911
UP/MCR	0.932 ± .020
FW/CR	0.958 ± .098

*表 1의 表示
**SUS316試料.
그외는 SUS304



이에 대응하는 것이다. 엑스퍼트·시스템은 이제 막 개발이 궤도에 올랐기 때문에 현단계에서는 미숙한 느낌이 있는 것은 부정할 수 없지만, 앞으로의 진전을 크게 기대하고 싶은 새로운 분야이다.

기술의 진보는 수화학관리에 대해 보다 고도의 곤란한 요구를 한다. 이 요구를 충족시키기 위해서는 화학환경에 관해 精度가 높은 정보를 얻는 것이 필요하다. 따라서 爐水와 給水의 수질을 보다 정확히, 보다 상세하게 파악하여 평가하는 것이 요구된다. 이런 의미에서 모니터링은 매우 중요한 기술로서 위치지워진다. 현재 각 플랜트에서 실시되고 있는 電導度測定과 수질분석 뿐 아니라, 腐蝕電位와 부식속도, 劣化의 정도, 크라크의 발생과 전파 등에 관한 정보를 몇가지 형태에서 모니터할 수 있다면 데이터의 가치는 귀중하다. 향후 광범위한 데이터수집을 위해 새로운 방법을 도입한 모니터링기술을 개발·정비해 갈 필요가 있다.

수화학은 지금까지 문제해결형의 기술이었으나, 현재 전환기를 맞고 있는 것은 이미 말했다. 앞으로의 수화학기술로 구할 수 있는 것은 종래의 발상을 전환하여 문제해결형에서 문제예측형으로 하는 것이다. 이 입장에서도 모니터링기술이 매우 중요하다. 대상으로 하는 재

료와 시스템을 감시하고, 환경을 모니터링함으로써 트러블을 사전에 탐색한다.

또 발생될만한 트러블의 가능성을 예측하는 일이 요구된다. 현재 가동중인 플랜트가 점차 노화되어 가는 상황에 있으며 經年劣化에 의한 트러블예측의 중요성은 점차 증대될 것이다.

이와 같은 일이 가능해지려면 앞에서 말한 현상의 기초적인 이해가 불가결하며, 그러기 위한 과학적 기반의 강화를 추진하여 기초적 이해에 근거한 수명 또는 남은 수명예측기술의 확립과 향상이 필요하다.

마지막으로 경수로의 장수명화는 향후 달성해야 할 중요한 기술과제의 하나이며 수화학이 완수해야 할 큰 역할을 담당한 분야이기도 하다. 현재는 기술개발의 절차와 그 속에서의 水化學이 완수해야 할 역할을 중심으로 논의되고 있으며, 수화학면에서 운전데이터의 데이터·베이스化, 열화진단, 수명예측, 노심환경파악, HWC, 제염 등 면에서의 기여를 생각할 수 있다. 향후 수화학의 입장에서 한발 더 다가선 논의를 기대하고 싶다.

이상 수화학국제회의에서의 논의를 중심으로 수화학의 현상 및 장래기술의 개요를 서술하였다.