

УДК 661.834

## О корректировке водно-химического режима теплоносителя первого контура отечественных реакторов типа ВВЭР

А. Б. АЛЕКСАНДРОВ<sup>1</sup>, А. Б. БАБУШКИН<sup>1</sup>, К. Б. ВИКТОРОВИЧ<sup>1</sup>, А. А. МАТВЕЕВ<sup>1</sup>, Е. П. МУРАТОВ<sup>1</sup>, И. М. БЕЛОЗЕРОВ<sup>2</sup>, А. В. ВОЛОЩУК<sup>2</sup>, Э. П. МАГОМЕДБЕКОВ<sup>3</sup>, А. В. РОЖДЕСТВИН<sup>4</sup>, А. А. СЕМЕНОВ<sup>5</sup>, В. А. ЮРМАНОВ<sup>6</sup>

<sup>1</sup>ОАО “Новосибирский завод химконцентратов”,  
ул. Б. Хмельницкого, 94, Новосибирск 630110 (Россия)

<sup>2</sup>НФ ОАО ГСПИ – Новосибирский ВНИПИЭТ,  
ул. Б. Хмельницкого, 2, Новосибирск 630075 (Россия)

<sup>3</sup>ИМСЭН РХТУ им. Д. И. Менделеева,  
ул. Героев Панфиловцев, 20, Москва 125480 (Россия)

<sup>4</sup>ОАО ТК ТВЭЛ,  
ул. Большая Ордынка, 24, Москва 119017 (Россия)

<sup>5</sup>ОАО ВНИИНМ им. А. А. Бочвара,  
ул. Рогова, 5а, Москва 123098 (Россия)

<sup>6</sup>ОАО НИКИЭТ им. Н. А. Доллежаля,  
ул. М. Красносельская, 2/8, Москва 107140 (Россия)

### Аннотация

Проведен анализ ситуации с использованием гидроксида лития, содержащего изотоп лития-7 для корректировки теплоносителя первого контура энергетического ядерного реактора. Показана целесообразность применения этого соединения для корректировки рН теплоносителя первого контура.

**Ключевые слова:** корректировка водно-химического режима, изотопы лития-7

В настоящее время наиболее широко распространены энергетические ядерные реакторы, в которых в качестве теплоносителя первого контура (ТНПК) используется вода с параметрами, близкими к критическим ( $P_{кр} = 218.5$  атм,  $T_{кр} = 374.2$  °С). В России реакторы этого типа представлены серийными промышленными реакторами типа ВВЭР (водо-водяной энергетический реактор) – ВВЭР-440 и ВВЭР-1000, а также разрабатываемыми перспективными реакторными установками ВВЭР-640 (проект В-407), ВВЭР-1200 (проект АЭС-2006) и др. За рубежом этот тип реакторов представлен установками различной мощности с общим названием PWR (pressurized water reactor), которые выпускаются рядом фирм Западной Европы, США и Японии.

К настоящему времени создано около 70 ВВЭР различной мощности, из которых уже эксплуатируется примерно 90 % аппаратов.

Физические условия, в которых находится вода в первом контуре реакторов этого типа, характеризуются следующими параметрами: температура 322 °С, давление 160 атм, плотность потока нейтронов, имеющих преимущественно тепловой спектр энергии (~0.025 эВ), равна  $(0.5–1.0) \cdot 10^{14}$  нейтронов/(см<sup>2</sup> · с).

В условиях урановых ядерных реакторов, когда на один поглощаемый нейтрон при делении ядра изотопа урана U-235 из него выделяется до 2.5 новых нейтронов, в целях обеспечения стабильности работы установки одной из основных задач становится удаление из процесса (поглощение) избыточного

ТАБЛИЦА 1

Нормы качества воды первого контура реакторов типа PWR и ВВЭР [10]

Параметры	EPRJ (США)	Westing- house (США)	VGB (Германия)	Siemens KWU (Германия)	JRWR (Япония)	EDF (Франция)	ВВЭР-1000 (Россия)	ВВЭР-440 (Финляндия)
LiOH, мг/л	0.2–2.2*	0.7–2.2*	0.2–2.2*	0.2–2.0*	0.2–2.2*	0.6–2.2*	–	–
ΣК + Na + Li, ммоль/л	–	–	–	–	–	–	0.02–0.5	0.02–0.50
NH <sub>4</sub> OH, мг/л	–	–	–	–	–	–	>5	>5
pH (при 25 °С)	–	4.2–10.5*	–	5.0–8.5	4.2–10.5	5.4–10.5	5.9–10.3	>6

*Примечания.* 1. Прочерк означает, что содержание не нормируется. 2. Содержание H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> устанавливается в интервале 0.9–10.0 г/л в зависимости от запаса реактивности активной зоны.

\*Суммарное содержание вводимого и получаемого из бора лития.

количества (около 60 %) образующихся нейтронов. На практике эта задача решается одновременно тремя путями:

1) введением непосредственно в топливо одновременно с ураном еще и выгорающего поглотителя избыточных нейтронов, обладающего высокой резонансной поглощающей способностью (как правило, гадолиния, самария, европия и т. п.);

2) введением в активную зону реактора системы специальных регулирующих стержней, снаряженных интенсивно поглощающими нейтроны твердыми материалами (для реакторов типа ВВЭР, как правило, это соединения бора: карбид, бористые спецстали);

3) введением в поток ТНПК переменного количества водорастворимых соединений химических элементов, обладающих повышенной способностью поглощать нейтроны.

В последнем случае в реакторах типа ВВЭР/PWR в качестве поглощающего вещества используется, как правило, слабая неорганическая ортоборная кислота H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> (ОБК), растворимость которой в воде при высоких температурах превышает 40 мас. %. В качестве активного поглотителя нейтронов в природном боре выступает содержащийся в нем легкий изотоп В-10 (19 мас. %), сечение поглощения тепловых нейтронов для которого достигает 3900 барн.

С целью уменьшения коррозионной активности ТНПК по отношению к работающим в жестких физико-химических условиях конструкционным материалам реакторной установки (как правило, циркониевым сплавам ТВЭЛов и специальным сортам нержавеющей сталей внутрикорпусных устройств, ВКУ)

в воду ТНПК в качестве нейтрализующего кислотность агента вводят “координированное” количество гидроксида калия и аммония в случае отечественных реакторов или гидроксида тяжелого изотопа Li-7 (LiOH) в случае реакторов типа PWR.

В табл. 1 приведены некоторые данные о параметрах качества водно-химического режима (ВХР) для ТНПК-реакторов типа ВВЭР и PWR [10, с. 371].

Видно, что при корректировке ВХР в растворе ТНПК в реакторах типа ВВЭР/PWR помимо кислорода и водорода в него специально вводят дополнительные химические элементы, такие как В, Li (изотоп Li-7), К, N (в составе NH<sub>4</sub>OH). Рассмотрим более подробно поведение этих четырех элементов в условиях интенсивных потоков тепловых нейтронов. В табл. 2 приведены их ядерно-химические характеристики в указанных условиях ТНПК. Из приведенных данных следует:

1) в результате взаимодействия с нейтронами каждого атома изотопа В-10 ( $\Sigma_a = 3900$  барн) образуется один атом стабильного изотопа Li-7 и один атом стабильного изотопа He-4 ( $\alpha$ -частица);

2) в результате взаимодействия с нейтронами каждого атома изотопа К-39 и/или К-41 ( $\Sigma_a = 1.97$  барн) образуется один атом радиоактивного изотопа К-40\* и/или К-42\* – излучателей  $\beta$ -частиц;

3) в результате взаимодействия с нейтронами каждого атома изотопа N-14 ( $\Sigma_a = 1.88$  барн) по реакции  $N-14 + n = C-14^* + H-1 + 0.6 \text{ МэВ}$  образуется один атом радиоактивного изотопа C-14\* (излучателя  $\beta$ -частиц) и один атом стабильного изотопа H-1 (протон);

ТАБЛИЦА 2

Ядерно-физические характеристики элементов, вводимых в ТНПК реакторов типа ВВЭР/PWR, продукты их взаимодействия с тепловыми нейтронами и их характеристики

Характеристики	Бор (В)	Калий (К)	Азот (N)	Литий (Li)
Целевой (основной) изотоп	B-10	K-39	N-14	Li-7
Содержание во вводимом реагенте, ат. %	19.0	93.08	99.64	99.99
Другие изотопы и их содержание, ат. %	B-11 81.0	K-40* 0.01 K-41 6.91	N-15 0.36	Li-6 0.01
Сечение поглощения тепловых нейтронов ( $n$ ) целевым (основным) изотопом ( $\Sigma_a$ ), барн	3900	1.97	1.88	0.033
Ядерная реакция с $n$ и ее продукты	B-10 + $n$ = Li-7 + He-4	1. K-39 + $n$ = K-40* + $\gamma$ 2. K-41 + $n$ = K-42* + $\gamma$	N-14 + $n$ = C-14* + H-1	Li-7 + $n$ = Li-8* + $\gamma$
Стабильность промежуточных продуктов реакции	Стабильны	Нестабильны	Нестабилен (C-14*)	Нестабилен
Период полураспада $\tau^{1/2}$ нестабильных промежуточных продуктов	–	1. K-40* 1.1. $\beta$ -распад $\tau^{1/2} = 1.42 \cdot 10^9$ лет 1.2 K-захват $\tau^{1/2} = 1.12 \cdot 10^{10}$ лет 2. K-42* $\tau^{1/2} = 12.44$ ч	5568 лет	<1 с**
Ядерные реакции самораспада нестабильных промежуточных продуктов	–	1.1. 88 % K-40* $\rightarrow$ Ca-40 + $\beta^-$ 1.2. 12 % K-40* $\rightarrow$ Ar-40 + $\beta^+$ + $\gamma^+$ 2. K-42* $\rightarrow$ Ca-42 + $\beta^-$	C-14* $\rightarrow$ N-14 + $\beta^-$	Li-8* $\rightarrow$ Be-8* + $\beta^-$ Be-8* $\rightarrow$ 2He-4 + $\gamma$
Выделяемая энергия, МэВ	2.8	1.1. 1.325 1.2 1.46(r) 2. 2.07	0.155	2.9**
Итоговые стабильные изотопы	Li-7, He-4	Ca-40, Ar-40, Ca-42	N-14, H-1	He-4

\* Радиоактивные изотопы.

\*\* Суммарное для обоих последовательных процессов.

4) в результате взаимодействия с нейтронами каждого атома изотопа Li-7 ( $\Sigma_a = 33$  мбарн) образуется один атом радиоактивного короткоживущего изотопа Li-8\* с суммарным периодом полураспада  $\tau^{1/2} < 1$  с, который сразу же преобразуется в два атома стабильного изотопа He-4 (две  $\alpha$ -частицы).

Указанные процессы в ряде случаев сопровождаются выделением различных видов радиоактивного излучения ( $\alpha$ -,  $\beta$ - или  $\gamma$ -), характерных для активной зоны любого ядерного реактора.

Таким образом, реакторы типа ВВЭР и PWR характеризуются тем, что в обоих случаях в ТНПК в результате интенсивного поглощения избыточных нейтронов изотопом B-10 генерируется техногенный стабильный изотоп Li-7 – “родной брат” природного изотопа Li-7, уже вводимого в форме гидроксида (LiOH) для поддержания pH среды в реакторах типа PWR.

Различие между реакторами двух типов состоит в том, что в ТНПК отечественных

реакторов типа ВВЭР в результате взаимодействия с нейтронным потоком вводимых в теплоноситель дополнительных химических элементов (калий и азот) искусственно генерируются долгоживущие  $\beta$ -активные изотопы: К-40\* ( $\tau^{1/2} = 1.42 \cdot 10^9$  лет), который к тому же является  $\gamma$ -излучателем в случае К-захвата (вероятность 12 %,  $\tau^{1/2} = 1.2 \cdot 10^{10}$  лет), и С-14\* ( $\tau^{1/2} = 5568$  лет).

Углерод и калий входят в число биологически активных элементов, которые, наряду с водородом и кислородом, в значительных количествах присутствуют в составе объектов растительного и животного мира. В силу этого  $\beta$ -активностью практически бесконечно “живущих” радиоактивных изотопов этих элементов (как и радиоактивностью  $\beta$ -активного изотопа водорода – трития) пренебрегать нельзя.

Некоторые сравнительные характеристики биологически активных природных излучателей  $\beta$ -частиц – изотопов водорода, углерода и калия – приведены в табл. 3.

Видно, что изотопы С-14\* и К-40\* характеризуются практически бесконечным временем существования (особенно К-40\* – более 1 млрд лет), в отличие от трития, период полураспада которого составляет лишь 12.5 лет. Кроме того, изотоп К-40\* имеет чрезвычайно высокие значения энергии  $\beta$ - и  $\gamma$ -излучения (~1.3 и ~1.5 МэВ соответственно), в отличие от трития и С-14\*, характеризующихся относительно небольшой энергией  $\beta$ -излучения (~20 и ~150 кэВ соответственно).

Следовательно, к производствам, где могут генерироваться и/или использоваться радиоактивные изотопы углерода (и особенно калия), должны применяться существенно более жест-

кие требования, чем к производствам, связанным с использованием трития.

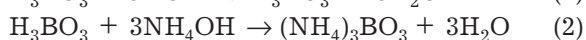
Необходимо отметить, что применяемые в отечественных реакторах типа ВВЭР для корректировки коррозионной активности ТНПК химические реагенты очевидно уступают в этом отношении зарубежным аналогам на мировом рынке энергетических ядерных реакторов, поскольку создают потенциальную угрозу загрязнения окружающей среды долгоживущими высокоэнергетичными  $\beta$ - и  $\gamma$ -активными изотопами биологически активных химических элементов.

Одновременно нужно подчеркнуть, что аргументы о якобы несовместимости присутствующих в ТНПК реакторов типа ВВЭР ионов лития с применяемыми в реакторной установке конструкционными материалами не выдерживают никакой критики. Дело в том, что техногенный литий (изотоп Li-7) в любом случае присутствует в этом теплоносителе в количествах, сопоставимых с содержанием бора (изотопа В-10), на что указывают данные табл. 1.

В качестве доказательства проведем ориентировочный расчет максимально возможных количеств изотопов Li-7, К-40, С-14, которые могут быть получены в 1 м<sup>3</sup> ТНПК реактора типа ВВЭР, в соответствии с данными табл. 1.

В процессе эксплуатации в ТНПК реактора типа ВВЭР происходят следующие химические и физические процессы:

1. Химические реакции нейтрализации ортоборной кислоты:

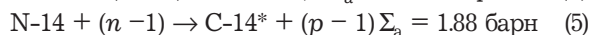
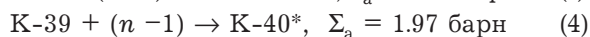


2. Физические реакции поглощения нейтронов ( $n$ ):

ТАБЛИЦА 3

Характеристики природных биологически активных  $\beta$ -излучателей – изотопов водорода ( $\text{T}^*$ ), углерода (С-14\*), калия (К-40\*)

Показатели	$\text{T}^*$	С-14*	К-40*
Содержание элемента в земной коре (кларк), г/т	1300	320	27 000
Содержание $\beta$ -активного изотопа в природной смеси, %	$\sim 1 \cdot 10^{20}$	$\sim 1 \cdot 10^{14}$	0.0118
Период полураспада ( $\tau^{1/2}$ ), лет	12.46	5568	$1.42 \cdot 10^9$ ( $\beta$ -распад) и/или $1.12 \cdot 10^{10}$ (К-захват)
Энергия излучения, МэВ	0.018	0.155	1.325 ( $\beta$ -излучение) 1.46 ( $\gamma$ -излучение)



где  $p$  – протон.

Содержание ОБК, устанавливаемое в зависимости от запаса реактивности активной зоны, варьирует в пределах 0.9–10 г/л (или 0.9–10 кг/м<sup>3</sup>) (см. табл. 1). Таким образом, максимальная концентрация ОБК в воде ТНПК составляет 10 г/л, что в пересчете на чистый бор равно 1.75 г/л, а в пересчете на изотоп В-10 – 0.3323 г/л (или 3323 г/м<sup>3</sup>).

Этому количеству изотопа В-10 при условии его полного физического “выгорания” по реакции (3) соответствует максимально возможная концентрация техногенного изотопа Li-7, равная 0.2326 г/л (или 232.6 г/м<sup>3</sup>).

Эта предельно возможная концентрация техногенного изотопа Li-7 в ТНПК реакторов типа ВВЭР в сотни раз превосходит концентрацию вводимого в реакторы типа PWR изотопа Li-7 природного происхождения. Так, согласно данным табл. 1, максимальная концентрация LiOH в воде ТНПК реакторов типа PWR составляет 2.2 мг/л, т. е. ≈0.642 мг/л Li-7, что в 362.3 раза ниже максимально возможной концентрации изотопа Li-7 в этом же ТНПК. (Соответствующий расчет для минимальной концентрации ОБК в ТНПК показывает, что концентрация техногенного Li-7 будет превышать максимальную концентрацию Li-7 природного происхождения в воде ТНПК реакторов типа PWR более чем в 30 раз.)

Максимальная концентрация калия в воде ТНПК отечественных реакторов типа ВВЭР, согласно данным табл. 1, составляет 50 ммоль/л (или 1.95 мг/л), т. е. 1.95 г калия в 1 м<sup>3</sup> воды ТНПК. Согласно выражению (4), этому соответствует максимальная концентрация β- (и γ-) активного изотопа K-40\*, примерно равная 2.0 мг/л (или 2 г/м<sup>3</sup>).

Концентрация гидроксида аммония в воде ТНПК отечественных реакторов типа ВВЭР, согласно данным табл. 1, превышает 5 мг/л (или 5 г в 1 м<sup>3</sup> воды ТНПК), что в пересчете на азот превышает 2.0 мг/л. Этому, согласно реакции (5), соответствует максимальная концентрация β-активного изотопа C-14\* в количестве 2.0 мг/л (или 2 г/м<sup>3</sup>).

На основании результатов проведенных нами расчетов можно сделать следующие выводы:

1. Концентрация техногенного изотопа Li-7 в воде ТНПК реакторов типа ВВЭР/PWR в десятки и даже в сотни раз может превышать концентрацию изотопа Li-7 природного происхождения, вводимого в виде гидроксида LiOH в воду ТНПК реакторов типа PWR для нейтрализации ОБК.

2. Концентрация биологически активных долгоживущих радиоактивных изотопов C-14\* (β-активный) и K-40\* (β- и γ-активный), обладающих высокоэнергетичным спектром излучения, в воде ТНПК отечественных реакторов типа ВВЭР может достигать 2 г/м<sup>3</sup> для каждого изотопа, что таит потенциальную угрозу как для здоровья обслуживающего персонала, так и для окружающей среды.

Следует отметить, что расчет произведен лишь для первого цикла работы ТНПК. В дальнейшем, по мере физического “выгорания” изотопа В-10 и снижения вследствие этого поглощающей (нейтроны) способности ТНПК, в него будут добавляться все новые порции как ОБК, так и нейтрализующих ее гидроксидов. Таким образом рассчитанные выше концентрации высокоэнергетичных радиоактивных изотопов K-40\* (β- и γ-излучатель) и C-14 (β-активность) будут только возрастать.

В свете вышеизложенного актуальным становится вопрос об оперативной корректировке водно-химического режима отечественных реакторов типа ВВЭР, исключения из него применяемых для нейтрализации ОБК гидроксидов калия и аммония и переходе (по образцу промышленно отработанного ВХР для реакторов типа PWR) на использование гидроксида изотопа Li-7.

Особое внимание следует обратить на тот факт, что зарубежные реакторы типа PWR обеспечиваются гидроксидом изотопа Li-7 в значительной мере за счет поставок НЗХК. При этом на сегодняшний день завод уже располагает необходимыми технологиями и мощностями по производству гидроксида изотопа Li-7 для обеспечения перевода на откорректированный водно-химический режим и всех отечественных реакторов типа ВВЭР.

Детальное научно-техническое исследование и обоснование необходимости перевода ВХР отечественных реакторов типа ВВЭР на использование гидроксида изотопа Li-7 дол-

жно быть выполнено соответствующими компетентными организациями отрасли.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Алабышев А. Ф., Грачев К. Я., Зарецкий С. А., Лантратов М. Ф. Натрий и калий. М.: Госхимиздат, 1959. 392 с.
- 2 Александров А. Б., Бабушкин А. В., Белозеров И. М., Волощук А. В., Қрицкий В. Г., Лях А. Г., Ляхов Н. З., Магомедбеков Э. П., Муратов Е. П., Потапенко В. И., Семенов А. А. // Тез. докл. 7-й МНТК “Безопасность, эффективность и экономика атомной энергетики”. М.: Росэнергоатом, 2010. С. 358–360.
- 3 Александров А. Б., Бабушкин А. В., Белозеров И. М., Волощук А. В., Қрицкий В. Г., Лях А. Г., Ляхов Н. З., Магомедбеков Э. П., Муратов Е. П., Потапенко В. И., Семенов А. А. // Тез. докл. V Междунар. науч.-практ. конф. “Физико-технические проблемы атомной энергетики и промышленности”. Томск: Изд-во ТПУ, 2010. С. 63.
- 4 Большая советская энциклопедия. Т. 1–30. М.: Сов. энциклопедия, 1970–1978.
- 5 Бродский А. И. Химия изотопов. М.: Изд-во АН СССР, 1957. 596 с.
- 6 Гусев М. Г. Справочник по радиоактивным излучениям и защите. М.: Медгиз, 1956. 128 с.
- 7 Клемм А. // Литий / под ред. В. Е. Плющева. М.: Изд-во иностр. лит., 1959. 332 с.
- 8 Краткая энциклопедия “Атомная энергия” / под ред. В. С. Емельянова. М.: Большая советская энциклопедия, 1958. 612 с.
- 9 Михайлов В. Н., Евтихин В. А., Люблинский И. Е., Вертков А. В., Чуманов А. Н. Литий в термоядерной и космической энергетике XXI века. М.: Энергоатомиздат, 1999. 528 с.
- 10 Машиностроение: энциклопедия в 40 т. Т. IV-1, кн. 1: Машиностроение ядерной техники / под ред. Е. О. Адамова, Ю. Г. Драгунова, В. В. Орлова и др. М.: Машиностроение, 2005. 960 с.