

# **О КОРРЕКТИРОВКЕ ВОДНО-ХИМИЧЕСКОГО РЕЖИМА ТЕПЛОНОСИТЕЛЯ ПЕРВОГО КОНТУРА ОТЕЧЕСТВЕННЫХ РЕАКТОРОВ ТИПА «ВВЭР»**

**А.Б.Александров, А.В.Бабушкин, К.Б.Викторович, А.А.Матвеев, Е.П.Муратов,  
ОАО «НЗХК», Новосибирск, Россия**

**И.М.Белозёров, А.В.Волощук  
НФ ОАО «ГСПИ» - Новосибирский «ВНИПИЭТ», Новосибирск, Россия**

**Э.П.Магомедбеков  
ИМСЭН РХТУ им.Д.И.Менделеева, Москва, Россия**

**А.В.Рождествин  
ОАО ТК «ТВЭЛ», Москва, Россия**

**А.А.Семёнов  
ОАО «ВНИИНМ» им.А.А.Бочвара, Москва, Россия**

**В.А.Юрманов  
ОАО «НИКИЭТ» им.Н.А.Доллежала, Москва, Россия**

Энергетические ядерные реакторы, в которых в качестве теплоносителя первого контура (ТНПК) используется вода, параметры которой (давление «Р» и температура «Т») близки к критическим ( $P_{\text{крит.}} = 218,5 \text{ атм.}$ ,  $T_{\text{крит.}} = 374,2^\circ\text{C}$ ), являются одними из самых распространенных. 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 выпускаемыми рядом фирм Западной Европы, США и Японии установками различной мощности, объединяемыми под общей аббревиатурой «PWR» (pressure water reactor).

К настоящему времени создано около 70 ВВЭР различной мощности, из которых сегодня эксплуатируется  $\approx 90 \%$  аппаратов.

Физические условия, в которых находится вода в первом контуре реакторов этого типа, характеризуются следующими параметрами:

- температура –  $322^\circ\text{C}$ ,
- давление –  $160 \text{ атм.}$ ,
- плотность потока нейтронов, имеющих преимущественно тепловой спектр энергии ( $\approx 0,025 \text{ электрон.вольта}$ ), достигает величин порядка  $(0,5 \div 1,0) \times 10^{14} \text{ нейтронов на } 1 \text{ см}^2 \text{ в секунду}$ .

— \* —

В условиях урановых ядерных реакторов, когда на 1 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 является удаление из процесса (поглощение) избыточного количества (т.е. до  $\approx 60\%$ ) образующихся нейтронов. На практике эта задача решается одновременно тремя путями:

- путем введения 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.);
- посредством введения в активную зону реактора системы специальных регулирующих стержней, снаряженных интенсивно поглощающими нейтроны твердыми материалами (для реакторов типа ВВЭР – как правило, соединения бора-карбид, бористые спецстали);

- путем введения 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  $H_3BO_3$  (ОБК), обладающая при высоких температурах растворимостью в воде более 40% масс. Активным поглотителем нейтронов в природном боре является содержащийся в нем в количестве 19% легкий изотоп бора «В-10», сечение поглощения тепловых нейтронов у которого достигает величины 3900 барн.

С целью уменьшения коррозионной активности ТНПК по отношению к работающим в вышеприведенных тяжелых физико-химических условиях конструкционным материалам реакторной установки (как правило, циркониевые сплавы ТВЭЛ'ов и специальные сорта нержавеющей стали внутрикорпусных устройств – ВКУ) в воду ТНПК в качестве нейтрализующего кислотность агента для корректировки величины «рН» вводят «координированное» количество гидроксидов калия и аммония (KOH и  $NH_4OH$ ) в отечественных реакторах или гидроксида тяжелого изотопа лития «Li-7» ( $LiOH$ ) в реакторах типа PWR.

В Таблице №1 по данным профессора, д.т.н. Крицкого В.Г., опубликованным в энциклопедии [13] на стр.371, приведены некоторые сравнительные параметры качества водно-химического режима (ВХР) для ТНПК реакторов типа ВВЭР и PWR.

Таблица №1.

**Нормы качества воды первого контура реакторов типа PWR и ВВЭР.**

Параметры ВХР, Мг/л	EPR J	Westing-house	VGB	Siemens KWU	J-RWR	EdF	ВВЭР-1000	ВВЭР-440
	США	США	Германия	Германия	Япония	Франция	Россия	Финляндия
1	2	3	4	5	6	7	8	9
$LiOH$	0,2-2,2*	0,7-2,2*	0,2-2,2*	0,2-2,0*	0,2-2,2*	0,6-2,2*		
$\Sigma K+Na+Li$	-	-	-	-			0,02-0,5**	0,02-0,50**
$NH_4OH$	-	-	-	-			> 5	> 5
pH (25°C)	-	4,2-10,5*	-	5-8,5	4,2-10,5	5,4 - 10,5	5,9-10,3	> 6
$H_3BO_3$	Устанавливается в интервале 0,9÷10,0 г/л в зависимости от запаса реактивности активной зоны							

\* - Координация содержания Li и В.

\*\* - Вычисляется как сумма  $K+Na+Li$  (ммоль/л).

— \* —

Как видно из данных Таблицы №1, при корректировке ВХР в растворе ТНПК в реакторах типа ВВЭР/PWR в него специально вводят, кроме естественных для воды кислорода и водорода, дополнительные химические элементы: бор «В», литий (изотоп «Li-7»), калий «К» и азот «N» (в составе гидроксида аммония). Рассмотрим более подробно поведение этих 4-х специально добавляемых элементов в условиях интенсивных потоков тепловых нейтронов. Сопоставимые ядерно-физические характеристики этих 4-х элементов в указанных условиях ТНПК приведены в Таблице №2.

Таблица №2.

**Ядерно-физические характеристики элементов, вводимых в ТНПК реакторов типа ВВЭР/PWR, а также продукты их взаимодействия с тепловыми нейтронами и характеристики этих продуктов.**

№№ п/п	Химический элемент  Характеристика	Бор (В)	Калий (К)	Азот (N)	Литий (Li)
1	2	3	4	5	6
1.	Целевой (основной) изотоп	B-10	K-39	N-14	Li-7
2.	Содержание во вводимом реагенте, ат. %	19,0	93,08	99,64	99,99
3.	Другие изотопы и их содержание, ат. %	B-11 81,0	1.(K-40)* 0,01 2.K-41 6,91	N-15 0,36	Li-6 0,01
4.	Сечение поглощения тепловых нейтронов «п» целевым (основным) изотопом – «са», барн	3900	1,97	1,88	0,033
5.	Ядерная реакция с «п» и ее продукты	(B-10)+n= =(Li-7)+ +(He-4)	1.(K-39)+n= =(K-40)*+γ 2.(K-41)+n= =(K-42)*+γ	(N-14)+n= =(C-14)*+ +(H-1)	(Li-7)+n= =(Li-8)*+ γ
6.	Стабильность промежуточных продуктов реакции	стабильны	нестабильны	(C-14)*- нестабилен	нестабилен
7.	Период полураспада «T <sub>1/2</sub> » нестабильных промежуточных продуктов	—	1.(K-40)*: 1.1.β-распад T <sub>1/2</sub> =1,42×10 <sup>9</sup> лет 1.2.K-захват T <sub>1/2</sub> =1,12×10 <sup>10</sup> лет 2.(K-42)* T <sub>1/2</sub> =12,44 часа	5568 лет	T <sub>1/2</sub> обоих (см. ниже) последовательных процессов в сумме < 1 сек.
8.	Ядерные реакции самораспада нестабильных промежуточных продуктов	—	1.88%(K-40)*→ →(Ca-40)+β <sup>-</sup> 2.12%(K-40)*→ → →(Ar-40)+β <sup>+</sup> +γ 3.(K-42)*→	(C-14)*→ (N-14)+β <sup>-</sup>	1.(Li-8)*→ →(Be-8)*+β <sup>-</sup> 2.(Be-8)*→ →2(He-4)+γ

			$\rightarrow(\text{Ca-42})+\beta^-$		
1	2	3	4	5	6
9.	Выделяемая энергия, Мэв	2,8	1.1,325 2.1,46( $\gamma$ ) 3.2,07	0,155	2,9(сумма обоих процессов)
10.	Итоговые стабильные изотопы	(Li-7) и (He-4)	(Ca-40),(Ar-40) и (Ca-42)	(N-14) и (H-1)	He-4

Примечание: знаком «\*» отмечены радиоактивные изотопы.

Из Таблицы №2 видно, что:

1. В результате взаимодействия с нейтронами каждого атома изотопа «В-10» ( $\sigma_a=3900$  барн) образуется 1 атом стабильного изотопа «Li-7» и 1 атом стабильного изотопа «He-4» ( $\alpha$ -частица).

2. В результате взаимодействия с нейтронами каждого атома изотопа «К-39» и/или «К-41» ( $\sigma_a=1,97$  барна) образуется 1 атом радиоактивного изотопа («К-40»)\* и/или («К-42»)\*, являющихся излучателями « $\beta$ -частиц».

3. В результате взаимодействия с нейтронами каждого атома изотопа «N-14»

( $\sigma_a=1,88$  барна) по реакции

$(\text{N-14})+n=(\text{C-14})^*+(\text{H-1})+0,6 \text{ Мэв}$

образуется 1 атом радиоактивного изотопа («C-14»)\*, также являющегося излучателем « $\beta$ -частиц», и 1 атом стабильного изотопа «H-1»(протон).

4. В результате взаимодействия с нейтронами каждого атома изотопа («Li-7») ( $\sigma_a=33$  миллибарна) образуется 1 атом радиоактивного короткоживущего изотопа («Li-8»)\* с суммарным периодом полураспада ( $T_{1/2}$ ) менее секунды, тут же преобразующийся в 2 атома стабильного изотопа «He-4» (2  $\alpha$ -частицы).

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

Таким образом, общим для реакторов типа ВВЭР и PWR является то, что в обоих случаях в ТНПК в результате интенсивного поглощения избыточных нейтронов изотопом «В-10» генерируется техногенный стабильный изотоп «Li-7» - «родной брат» уже вводимого в форме гидроксида (LiOH) для поддержания «рН» среды в реакторах типа PWR природного изотопа «Li-7».

Различным же является то, что (в отличие от зарубежных реакторов типа PWR) в ТНПК отечественных реакторов типа ВВЭР в результате взаимодействия с нейтронным потоком вводимых в теплоноситель дополнительных химических элементов (калий «К» и азот «N») искусственно генерируются долгоживущие « $\beta$ »-активные изотопы «К-40\*» ( $T_{1/2}=1,42 \times 10^9$  лет), являющийся к тому же и « $\gamma$ »-излучателем в случае «К»-захвата (вероятность 12%,  $T_{1/2}=1,2 \times 10^{10}$  лет), а также «C-14»\* ( $T_{1/2}=5568$  лет).

— \* —

Важнейшей особенностью как углерода так и калия является то, что они входят в число биологически активных элементов, наряду с водородом и кислородом в значительных количествах присутствующих в составе как растительного так и животного мира. В силу этого « $\beta$ »-активностью практически бесконечно «живущих» радиоактивных изотопов этих элементов (как и радиоактивностью « $\beta$ »-активного изотопа водорода – трития «Т») ни в коем случае нельзя пренебрегать.

Некоторые сравнительные характеристики этих 3-х биологически активных природных излучателей «β»-частиц – изотопов водорода, углерода и калия приведены в Таблице №3.

Таблица №3

**Отдельные характеристики природных биологически активных «β»-излучателей.**

№№ п/п	Хим. Элемент, изотоп Характеристика	Водород, изотоп «H-3»(тритий)	Углерод, изотоп «C-14»	Калий, изотоп «K-40»
1.	2.	3.	4.	5.
1.	Содержание элемента в земной коре (кларк), г/г	1300	320	27000
2.	Содержание «β»-активного изотопа в природной смеси, %	$\sim 1 \times 10^{-20}$	$\sim 1 \times 10^{-14}$	0,0118
3.	Период полураспада, «T <sub>1/2</sub> »	12,46 лет	5568 лет	1,42×10 <sup>9</sup> лет (β-распад) и/или 1,12×10 <sup>10</sup> лет (K-захват)
4.	Энергия излучения, Мэв	0,018	0,155	1,325 (β-излучение) 1,46 (γ-излучение)

Из данных Таблицы №3 видно, что:

1. Важнейшей особенностью изотопов «C-14»\* и «K-40»\* в отличие от трития «T»\*, период полураспада которого составляет лишь ~12,5 лет, является фактически бесконечное время их существования (особенно у «K-40»\* - более миллиарда лет).

2. Не менее важной особенностью изотопа «K-40»\* в отличие от трития «T»\* и «C-14»\*, характеризующихся относительно небольшой энергией «β»-излучения, составляющей ~20 и ~150 Кэв соответственно, является то, что у него энергии как «β»-излучения так и «γ»-излучения чрезвычайно велики, составляя соответственно ~1,3 и ~1,5 Мэв.

Из изложенного однозначно следует, что требования к производствам, в которых могут генерироваться и/или использоваться радиоактивные изотопы углерода и особенно калия, должны быть не ниже, а существенно жестче чем при работе с тритием.

— \* —

Изложенные выше обстоятельства позволяют сделать однозначное заключение о том, что применяемые в отечественных реакторах типа ВВЭР для корректировки коррозионной активности ТНПК химические реагенты в силу создания потенциальной опасности загрязнения окружающей среды долгоживущими высокоэнергетичными «β»- и «γ»-активными изотопами биологически активных химических элементов несомненно уступают в этом отношении зарубежным аналогам, что, в частности, не может не отразиться негативно на имидже отечественных реакторов в сравнении их на мировом рынке энергетических ядерных реакторов с реакторами PWR западного дизайна, принципиально лишенными этого недостатка.

Одновременно нельзя не отметить, что аргументы, приводимые апологетами используемого отечественного экологически опасного решения, о якобы несовместимости присутствия в ТНПК реакторов типа ВВЭР ионов лития с применяемыми в реакторной установке конструкционными материалами, не выдерживают критики, т.к. техногенный литий (изотоп «Li-7») все равно присутствует в этом теплоносителе в количествах,

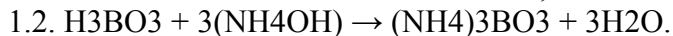
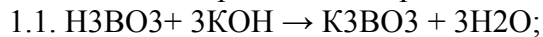
сопоставимых с количеством бора (вернее, изотопа «В-10») в нем, что видно из данных Таблицы №1.

— \* —

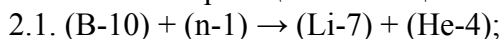
Для наглядности последнего утверждения произведем по данным Таблицы №1 ориентировочный расчет максимально возможных количеств изотопов «литий-7», «калий-40» и «углерод-14», которые могут быть получены в 1 кубометре ТНПК реактора типа ВВЭР.

В процессе эксплуатации в ТНПК реактора типа ВВЭР происходят как химические так и физические процессы. Рассмотрим их.

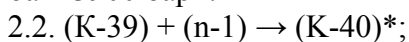
1. Химические реакции нейтрализации ортоборной кислоты (ОБК):



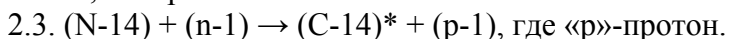
2. Физические реакции поглощения нейтронов:



$\sigma_a = 3900$  барн.



$\sigma_a = 1,97$  барна.



$\sigma_a = 1,88$  барна.

а). Содержание ОБК, устанавливаемое в зависимости от запаса реактивности активной зоны, составляет, согласно Таблице №1, от 0,9 г/л до 10 г/л (или от 0,9 кг/м<sup>3</sup> до 10 кг/м<sup>3</sup>), т.е. максимальная концентрация ОБК в воде ТНПК равна 10 г/л, что в пересчете на чистый бор составляет  $10 \times (10,81:61,81) = 1,75$  г/л, а в пересчете на изотоп «В-10»  $1,75 \times 19\% = 0,3323$  г/л (или 332,3 г/м<sup>3</sup>).

Этому количеству изотопа «В-10» при условии его полного физического «выгорания» по реакции «2.1» соответствует максимально-возможная концентрация техногенного изотопа «Li-7», равная  $0,3323 \times (7:10) = 0,2326$  г/л (или 232,6 г/м<sup>3</sup>).

Нельзя не отметить, что эта предельно возможная концентрация техногенного изотопа «Li-7» в ТНПК реакторов типа ВВЭР в сотни раз превосходит концентрацию вводимого в реакторы типа РWR изотопа «Li-7» природного происхождения. Так, согласно данным Таблицы №1, максимальная концентрация LiOH в воде ТНПК реакторов типа РWR составляет 2,2 мг/л, т.е.  $2,2 \times (7:24) \approx 0,642$  мг/л «Li-7», что в  $232,6:0,642 = 362,3$  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 РWR более чем в 30 раз.)

б). Максимальная концентрация калия в воде ТНПК отечественных реакторов типа ВВЭР, согласно данным Таблицы №1, составляет 50 ммоль/л или  $50 \times 0,039 = 1,95$  мг/л (или, соответственно, 1,95 г «К» в 1 м<sup>3</sup> воды ТНПК). Этому, согласно уравнению «2.2», соответствует максимальная концентрация  $\beta$ - (и  $\gamma$ -) активного изотопа «калий-40»  $1,95 \times (40:39) \approx 2,0$  мг/л (или 2 г/м<sup>3</sup>).

в). Концентрация гидроксида аммония – NH<sub>4</sub>OH в воде ТНПК отечественных реакторов типа ВВЭР, согласно данным Таблицы №1, составляет более 5 мг/л (или, соответственно, более 5 г в 1 м<sup>3</sup> воды ТНПК), что в пересчете на азот составляет более  $5 \times (14:35) = 2,0$  мг/л. Этому, согласно реакции «2.3», соответствует максимальная концентрация  $\beta$ -активного изотопа «углерод-14» также в количестве 2,0 мг/л (или 2 г/м<sup>3</sup>).

Таким образом, выполненный расчет показывает, что:

- концентрация техногенного изотопа «Li-7» в воде ТНПК реакторов типа ВВЭР-PWR в десятки и даже сотни раз может превышать концентрацию изотопа «Li-7» природного происхождения, вводимого в виде гидроксида LiOH для нейтрализации ортоборной кислоты (ОБК) в воду ТНПК реакторов типа PWR;

- концентрация биологически активных долгоживущих радиоактивных изотопов «углерод-14» ( $\beta$ -активный) и «калий-40» ( $\beta$ - и  $\gamma$ -активный), обладающих высокоэнергетичным спектром излучения, в воде ТНПК отечественных реакторов типа ВВЭР может достигать величины 2г/м<sup>3</sup> для каждого изотопа, что может представлять реальную потенциальную опасность как для обслуживающего персонала так и для окружающей среды.

— \* —

К изложенному расчету следует добавить, что он произведен лишь для первого цикла работы ТНПК. В дальнейшем, по мере физического «выгорания» изотопа «бор-10» и снижения вследствие этого поглощающей (нейтроны) способности ТНПК в него не могут добавляться все новые порции как ОБК так и нейтрализующих ее гидроксидов, вследствие чего рассчитанные выше концентрации прежде всего высокоэнергетичных радиоактивных изотопов «К-40»\* ( $\beta$ - и  $\gamma$ -излучатель) и «С-14»\* ( $\beta$ -активность) должны будут только возрастать.

— \* —

Приведенные выше обстоятельства и расчеты диктуют настоятельную необходимость постановки вопроса об оперативной корректировке водно-химического режима (ВХР) отечественных реакторов типа ВВЭР, исключения из него применяемых для нейтрализации ОБК гидроксидов калия и аммония и перехода (по образцу промышленно отработанного ВХР для реакторов типа PWR) на применение гидроксида изотопа «литий-7».

Нельзя не отметить, что обеспечение зарубежных реакторов типа PWR гидроксидом «лития-7» в значительной мере осуществляется отечественной промышленностью в лице ОАО «Новосибирский завод Химконцентратов», причем завод уже сегодня располагает необходимыми технологиями и мощностями по производству гидроксида изотопа «литий-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 «лития-7» должно 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.-392с.
2. Александров А.Б., Бабушкин А.В., Белозёров И.М., Волощук А.В., Крицкий В.Г., Лях А.Г., Ляхов Н.З., Магомедбеков Э.П., Муратов Е.П., Потапенко В.И., Семёнов А.А. «О корректировке водно-химического режима теплоносителя первого контура отечественных реакторов типа ВВЭР». // Безопасность, эффективность и экономика атомной энергетики. Тезисы докладов 7-й МНТК, май 2010. Москва: изд. ОАО «Росэнергоатом», 2010.-стр.358-360.
3. Александров А.Б., Бабушкин А.В., Белозёров И.М., Волощук А.В. и др., «О корректировке водно-химического режима теплоносителя первого контура отечественных реакторов типа ВВЭР»././ Физико-технические проблемы атомной энергетики и промышленности. Тезисы докладов V Междунар-й научно-практич-й конф-ции, июнь 2010. Томск: изд-во ТПУ, 2010.-стр.63.
4. «Большая советская энциклопедия», т.т. 1÷30, М., изд. «Советская энциклопедия», 1970÷78 г.г.

5. Бродский А.И., «Химия изотопов», М., изд. АН СССР, 1957.-596с.
6. Гусев М.Г., «Справочник по радиоактивным излучениям и защите», М., «Медгиз», 1956.-128с.
7. Клемм А., «Литий в ядерной технике», пер. с англ. И.В.Шахно в сб. переводов «Литий», под ред. В.Е.Плющева, М., изд. ин.-лит., 1959.-332с.
8. «Краткая химическая энциклопедия», т.т. 1÷5, М., изд. «Советская энциклопедия», 1961÷67 г.г.
9. «Краткая энциклопедия «Атомная энергия», под ред. В.С.Емельянова, М., изд. «Большая советская энциклопедия», 1958.-612с.
10. 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.-528с.
11. Некрасов Б.В., «Основы общей химии», т.т. 1÷3, М., изд. «Химия», 1965÷70 г.г.
12. Стефенсон Р., «Введение в ядерную технику», пер. с англ. Ю.В.Семенова и др., под ред. Д.И.Воскобойникова, М., «ГИТТЛ», 1956.-536с.
13. «Энциклопедия Машиностроение», т.IV-25, кн.1, «Машиностроение ядерной техники», ред. Е.О.Адамов, Ю.Г.Драгунов, В.В.Орлов и др., М., изд. «Машиностроение», 2005.-960с.