

Анализ международного опыта решения проблемы образования радиоизотопов сурьмы в первом контуре реакторных установок

В статье обобщен и представлен анализ международного опыта решения проблемы образования радиоизотопов сурьмы в первом контуре реакторных установок различных типов. Рассмотрен опыт двенадцати стран, эксплуатирующих энергоблоки с реакторами типа ВВЭР, PWR, BWR и PHWR, в части выявления источников поступления в первый контур стабильных изотопов сурьмы и реализации мероприятий по их устранению. Проведен анализ рекомендаций международных организаций, требований нормативных документов отдельных стран, установленных с целью ограничения образования радиоизотопов сурьмы в первом контуре, и их реализация в новых проектах реакторных установок зарубежного дизайна. Определен перечень основных возможных источников поступления сурьмы в первый контур.

Ключевые слова:

атомная станция, теплоноситель первого контура (ТПК), радиоизотоп, сурьма, активация, отложения, удельная активность.

**А.С.Семеновых, Д.А.Шаров,
Е.А.Иванов, И.И.Маракулин**

(АО «Всероссийский научно-исследовательский институт по эксплуатации атомных электростанций», г. Москва)

Одним из процессов, приводящих к образованию радионуклидов при эксплуатации АЭС, является активация стабильных изотопов коррозионного происхождения в нейтронном поле активной зоны реактора. К основным радионуклидам – продуктам коррозии (далее – ПК), определяющим радиационную обстановку в зоне контролируемого доступа АЭС, относятся ^{51}Cr , ^{54}Mn , ^{58}Co , ^{60}Co , $^{110\text{m}}\text{Ag}$, ^{122}Sb , ^{124}Sb и ^{125}Sb . Среди указанных радионуклидов выделяется группа радиоизотопов сурьмы.

Сурьма является легко активируемым элементом. В случае поступления стабильной сурьмы в контур теплоносителя реакторной установки (далее – РУ) происходит ее отложение на поверхностях активной зоны реактора и активация с образованием радиоизотопов сурьмы ^{122}Sb и ^{124}Sb . В дальнейшем данные радионуклиды поступают в теплоноситель, мигрируют по циркуляционному контуру и откладываются на поверхностях оборудования за пределами активной зоны РУ. В технологических контурах и средах АЭС встречается

радиоизотоп сурьмы ^{125}Sb , который образуется из стабильного олова ^{124}Sn путем активации с последующим распадом ^{125}Sn [1] или в результате деления ядерного топлива (далее – ЯТ).

Стабильная сурьма, как правило, не входит в состав основных конструкционных материалов АЭС. Однако в зарубежной практике на целом ряде АЭС имели место случаи резкого роста удельной активности изотопов сурьмы в технологических средах, что приводило к значимому ухудшению радиационной обстановки [2].

В отечественной практике пристальное внимание к проблеме образования радиоизотопов сурьмы обращено после выявления на энергоблоке № 1 Нововоронежской АЭС-2 с ВВЭР-1200 низкой эффективности очистки трапных вод системой специальной водоочистки (далее – СВО) от указанных радионуклидов [3]. В 2021–2022 гг. АО «ВНИИАЭС» выполнены НИОКР по теме «Определение источников поступления радионуклидов сурьмы в трапные воды при эксплуатации реакторной установки ВВЭР-1200», основные результаты которых кратко рассмотрены в статье [4]. В настоящей статье представлены результаты проведенных в рамках указанного НИОКР анализа международного опыта решения проблемы образования радиоизотопов сурьмы в первом контуре РУ различного типа.

1. Опыт решения проблемы образования радиоизотопов сурьмы на зарубежных АЭС

Проведенный анализ показал, что с проблемой образования радиоизотопов сурьмы в первом контуре РУ сталкивались многие зарубежные АЭС с РУ различного типа (ВВЭР, PWR, BWR и PHWR). Далее представлена краткая информация по опыту решения проблемы образования сурьмы на АЭС в 12 различных странах.

1.1 Болгария

На АЭС «Козлодуй» в Болгарии в эксплуатации находятся два энергоблока с РУ типа ВВЭР-1000 (энергоблоки № 5 и 6). Значения удельных активностей изотопов сурьмы в теплоносителе первого контура (далее – ТПК) энергоблоков № 5 и 6 АЭС «Козлодуй» в различные топливные кампании находятся примерно на одном и том же уровне. При работе РУ на мощности в ходе отдельной топливной кампании, как правило, наблюдаются стабильные значения удельных активностей ^{122}Sb (примерно $1,0 \cdot 10^3$ Бк/кг) и ^{124}Sb ($5,5 \cdot 10^2$ Бк/кг). В период останова РУ удельные активности изотопов сурьмы на указанных энергоблоках возрастают более чем на два порядка и могут достигать $3,7 \cdot 10^5$ Бк/кг и $1,5 \cdot 10^5$ Бк/кг для ^{122}Sb и ^{124}Sb , соответственно [5,6].

По результатам проведенных исследований болгарские специалисты установили, что наличие радиоизотопов ^{122}Sb и ^{124}Sb в пробах ТПК свидетельствует о содержании стабильной сурьмы в уплотнениях насосов, подшипниках и/или наличии примесей сурьмы в других конструкционных материалах главного циркуляционного контура (ГЦК). Наличие в пробах ^{122}Sb с небольшим периодом полураспада ($T_{1/2} = 2,7$ сут.) свидетельствует о том, что данный радионуклид в ходе топливной кампании непрерывно поступает в ТПК [7].

При проведении анализа эксплуатационных данных АЭС «Козлодуй» установлено, что в период останова РУ для проведения планового ремонта прекращается дозирование аммиака, что приводит к снижению концентрации растворенного в ТПК водорода. Данное обстоятельство в сочетании со снижением водородного показателя при рабочей температуре рН_Т (за счет ввода борной кислоты) являются основными причинами выхода радиоизотопов сурьмы из отложений и роста удельных активностей ^{122}Sb и ^{124}Sb в ТПК [7].

Рост удельных активностей ^{122}Sb и ^{124}Sb в ТПК после кратковременных резких изменений мощности РУ происходит на фоне отсутствия изменения концентрации растворенного в ТПК водорода. По мнению представителей Института ядерных исследований и атомной энергии Академии наук Болгарии, значительное увеличение активности ^{122}Sb и ^{124}Sb происходит за счет так называемого «хайд-аут» эффекта (повышение растворимости ПК при снижении температуры ТПК) [7].

1.2 Германия

На ряде АЭС Германии с реакторами с водой под давлением (PWR) в разное время наблюдались проблемы с образованием и накоплением в первом контуре радиоизотопов сурьмы ^{122}Sb и ^{124}Sb . Аномальные значения активностей изотопов сурьмы связывались с тем, что стабильная сурьма применялась в составе материалов главных циркуляционных насосов (далее – ГЦН) и других насосов производства фирмы «Siemens/KWU» [8]. При проведении исследований на энергоблоке № 2 АЭС «Филиппсбург» в 1986 г. установлено, что удельная активность ^{124}Sb в ТПК в период останова РУ возрастала примерно на четыре порядка: от значений в диапазоне $10^3 \div 10^4$ Бк/кг до 10^8 Бк/кг [9]. С 1986 по 2002 гг. на указанном энергоблоке реализованы мероприятия программы удаления источников поступления стабильной сурьмы. Замена последнего содержащего сурьму подшипника проведена в период планового ремонта в 2002 г. Последующие результаты радиационного контроля подтверждают, что основные источники поступления сурьмы определены верно и свидетельствуют об эффективности реализованных корректирующих мероприятий. Например, поверхностная активность ^{124}Sb на одной из циркуляционных петель энергоблока № 2 АЭС «Филиппсбург» за период с 2002 по 2009 гг. снизилась примерно в 50 раз до $4,0 \cdot 10^2$ Бк/см² [10].

По результатам проведения миссии ОСАРТ МАГАТЭ на энергоблоке № 1 АЭС «Неккар-вестхайм» в 2007 году отмечена работа по улучшению радиационной обстановки. На данной АЭС в 90-е гг. проведен большой объем работ по замене конструкционных материалов первого контура, содержащих сурьму и кобальт, с целью уменьшения источников образования активированных ПК. В результате достигнуто значительное улучшение радиационной обстановки возле оборудования первого контура, что, в свою очередь, привело к снижению дозовых затрат персонала [11].

1.3 Испания

На энергоблоке № 1 АЭС «Альмарас» с реактором с водой под давлением (PWR) по завершению 13 топливной кампании (1999 год) выявлен факт ухудшения радиационной обстановки, обусловленный загрязнением ТПК радиоизотопами сурьмы. В период останова РУ значения удельной активности ^{122}Sb и ^{124}Sb в ТПК достигли $7,40 \cdot 10^8$ Бк/кг и $4,11 \cdot 10^8$ Бк/кг, соответственно. По результатам проведенного анализа установлено, что причиной роста удельной активности указанных радиоизотопов является повреждение пускового источника нейтронов с сурьмяно-бериллиевыми таблетками (Sb-Be) [12].

Для минимизации последствий повреждения пускового источника нейтронов на энергоблоке № 1 АЭС «Альмарас» проводилась дезактивация трубопроводов и оборудования первого контура, при этом вывод радиоизотопов сурьмы из отложений проводился путем введения в контур перекиси водорода. По состоянию на 2003 год радиоизотопы сурьмы полностью выведены из ГЦК [13].

1.4 Канада

На энергоблоке № 2 АЭС «Джентилли» с тяжеловодным ядерным реактором (PHWR или CANDU) установлено, что интенсивным

источником поступления стабильных изотопов сурьмы в ТПК являются уплотнения ГЦН и подшипники, изготовленные с применением графита, пропитанного сурьмой. Данный конструкционный материал содержит значительное количество сурьмы, дополнительные источники сурьмы (следовые примеси сурьмы в конструкционных материалах, таких как углеродистая сталь и циркониевые сплавы) оказывают гораздо меньшее влияние на образование радиоизотопов сурьмы.

Значения удельных активностей ^{122}Sb и ^{124}Sb в ТПК энергоблока № 2 АЭС «Джентилли» при останове РУ достигали примерно $3,7 \cdot 10^8$ Бк/кг [14]. Для предотвращения ухудшения радиационной обстановки, обусловленной поступлением радиоизотопов сурьмы в ходе останова РУ, проведена адаптация технологии удаления сурьмы, разработанной компанией «Siemens/KWU», к особенностям циркуляционного контура и водно-химического режима (далее – ВХР) тяжеловодного ядерного реактора [14,15]. В результате проведения дезактивации по данной технологии на энергоблоке № 2 АЭС «Джентилли» удалено значительное количество радиоизотопов сурьмы.

1.5 Китай

По состоянию на 2012 год в Китае проводилось изучение проблематики, связанной с образованием и наличием в ТПК радионуклидов кобальта, серебра и сурьмы, в основном путем заимствования опыта эксплуатирующей организации EDF (Франция). При этом сделано заключение, что реализация мероприятий по минимизации источников сурьмы показала свою эффективность и привела к снижению образования ^{122}Sb и ^{124}Sb . Данные мероприятия включают выявление и замену содержащего сурьму оборудования, очистку ТПК от радиоизотопов сурьмы в период останова РУ и совершенствование технологических процессов

с целью ограничения распространения радиоактивного загрязнения [16].

Отмечается, что на АЭС в Китае средняя удельная активность ^{124}Sb в ТПК составляет 10^4 Бк/кг при работе РУ на мощности и возрастает до $3,7 \cdot 10^7$ Бк/кг в период останова РУ [17,18]. Указанные уровни повышаются в случае повреждения пусковых источников нейтронов, которые происходят относительно редко. Например, на одном из энергоблоков АЭС «Циньшань» рост удельных активностей ^{122}Sb и ^{124}Sb в ТПК после данного события охарактеризован как значительный, радиационная обстановка возле оборудования первого контура ухудшилась в два–три раза [19].

1.6 США

В соответствии с опытом эксплуатации АЭС с реакторами с водой под давлением (PWR) и водо-водяными кипящими реакторами (BWR) в США основными источниками поступления сурьмы в ГЦК являются подшипники и уплотнения насосов, поврежденные пусковые источники нейтронов, конструкционный материал оболочки твэлов, компоненты антипиренов и бессвинцового припоя [20].

На АЭС «Пало Верде» с реакторами с водой под давлением (PWR) из-за износа графитовых уплотнений ГЦН, содержащих 30% сурьмы, удельные активности ^{122}Sb и ^{124}Sb в ТПК достигали значений $8,5 \cdot 10^7$ Бк/кг и $5,2 \cdot 10^7$ Бк/кг, соответственно [21]. Радиационная обстановка на данной АЭС улучшалась за счет выведения радиоизотопов сурьмы из отложений на поверхностях ГЦК путем контролируемого (повышенного) ввода перекиси водорода с последующим их удалением путем фильтрации ТПК.

1.7 Финляндия

В 80-х гг. прошлого века основным источником поступления ^{122}Sb и ^{124}Sb в ТПК энергоблоков № 1 и 2 АЭС «Ловииса» с РУ

типа ВВЭР-440 считалась примесь сурьмы в дозируемом в ТПК аммиаке (от 10 мкг/кг до 50 мкг/кг) [2].

В 2010-х гг. при проведении исследований установлено, что на энергоблоках № 1 и 2 АЭС «Ловииса» вклад радиоизотопов сурьмы в дозовые затраты персонала составляет примерно 50% [22]. В связи с этим на данной АЭС была разработана и реализована программа по поиску источников стабильных изотопов сурьмы. Выполнялся контроль наличия сурьмы в прокладочных материалах, уплотнениях, смазке и других конструкционных материалах, контактирующих с ТПК [23]. Проводился анализ химического состава различных реагентов ВХР и борной кислоты на предмет выявления возможных отклонений от технических требований. По результатам проведенного анализа установлено, что основным источником сурьмы являются графитовые уплотнения ГЦН [23]. В период плановых ремонтов 2012–2014 гг. проведена замена указанных уплотнений на аналогичное оборудование, не содержащее сурьму. Данное мероприятие дало положительный эффект, радиационная обстановка на энергоблоках № 1 и № 2 АЭС «Ловииса» существенно улучшилась [24,25].

На энергоблоках № 1 и № 2 АЭС «Олкилуото» с кипящими водо-водяными реакторами (BWR) основным источником ^{124}Sb признаны содержащие сурьму графитовые уплотнения подпиточных насосов [26].

В отчете Научно-исследовательского центра «VTT» (Финляндия) с обобщением информации по примесям в ядерном топливе и конструкционных материалах тепловыделяющей сборки (ТВС) показано, что примесь стабильной сурьмы в циркониевых сплавах (циркалой-4, Zr-2,5%Nb) может составлять от 10 мг/кг до 13 мг/кг [27].

1.8 Франция

Проблема образования радиоизотопов сурьмы актуальна и для АЭС с реакторами с водой под давлением (PWR), эксплуатируемых во Франции, где во время работы РУ на мощности удельная активность ^{122}Sb и ^{124}Sb в ТПК, как правило, находится в диапазоне от нижнего предела измерений (далее – НПИ) применяемых методов измерений до примерно $5,0 \cdot 10^4$ Бк/кг [28,29]. В период останова РУ наблюдается рост удельной активности изотопов сурьмы на несколько порядков, примерно до $5,0 \cdot 10^6$ Бк/кг. На отдельных энергоблоках в период останова РУ значения удельных активностей ^{122}Sb в ТПК находились в диапазоне от $7,0 \cdot 10^7$ Бк/кг до $2,0 \cdot 10^8$ Бк/кг, ^{124}Sb – от $5,5 \cdot 10^7$ Бк/кг до $1,4 \cdot 10^8$ Бк/кг [30]. Согласно проведенным оценкам, указанные максимальные значения удельных активностей изотопов сурьмы в ТПК можно объяснить активацией примерно семи грамм стабильной сурьмы [31].

Французские специалисты выделяют два основных пути поступления сурьмы в ТПК [31]:

- износ графитовых подшипников с 10% примесью сурьмы в насосах вспомогательных систем (система регенерации борной кислоты и др.);
- повреждение пускового источника нейтронов с сурьмяно-бериллиевыми таблетками (Sb-Be).

Кроме этого, отмечается, что сурьма содержится в циркониевых сплавах (массовое содержание – менее 1%). При этом данный источник не является основным, так как применяемые на различных энергоблоках оболочки ТВЭЛов изготавливаются из одних и тех же циркониевых сплавов, поэтому наличием в них примеси сурьмы нельзя объяснить значительное загрязнение циркуляционных контуров отдельных энергоблоков радиоизотопами ^{122}Sb и ^{124}Sb [30].

Для снижения радиоактивного загрязнения оборудования на АЭС во Франции проводилась замена оригинальных подшипников насосов на подшипники без содержания сурьмы. Данное мероприятие привело к снижению максимальных удельных активностей ^{124}Sb в ТПК, наблюдаемых после останова РУ, примерно в пять раз [31].

1.9 Чехия

На АЭС в Чехии эксплуатируются четыре энергоблока с РУ ВВЭР-440 и два энергоблока с РУ ВВЭР-1000. Информация о проблемах, связанных с наличием радиоизотопов сурьмы в технологических средах РУ на данных энергоблоках, отсутствует. Удельные активности ^{122}Sb и ^{124}Sb в ТПК составляют [32]:

- АЭС «Дукованы»: ^{122}Sb – менее 3 Бк/кг, ^{124}Sb – менее 2 Бк/кг;
- АЭС «Темелин»: ^{122}Sb – $1,1 \cdot 10^2$ Бк/кг, ^{124}Sb – $6,2 \cdot 10^2$ Бк/кг.

Пояснения относительно условий работы РУ, которым соответствуют указанные выше удельные активности изотопов сурьмы, не представлены. Причины значительного различия удельных активностей радиоизотопов сурьмы в ТПК РУ АЭС «Дукованы» и «Темелин» не определены [32]. При этом отмечается, что в период резких снижений мощности РУ в ходе отдельной топливной кампании отмечается рост удельных активностей ^{122}Sb и ^{124}Sb примерно на два – два с половиной порядка [7].

1.10 Швейцария

В 2008 году в Швейцарии отмечен факт ухудшения радиационной обстановки на энергоблоке № 1 АЭС «Бецнау» с реактором с водой под давлением (PWR) в результате поступления радиоизотопов сурьмы в ТПК из фильтров СВО [33]. Причиной данного события являлось отсутствие прочной связи радиоизотопов сурьмы с сильноосновной

ионообменной смолой и, следовательно, низкая эффективность удержания сурьмы. Для повышения эффективности очистки ТПК от радиоизотопов сурьмы периодичность замены ионообменной смолы в фильтрах СВО, применяемых при работе РУ на мощности, изменена с семи–восьми до пяти лет. В фильтры СВО, применяемые в период останова РУ, добавлен дополнительный верхний слой макропористого катионита для лучшего удаления коллоидов [34].

Возможным источником сурьмы признаны фрагментированные пусковые источники нейтронов, которые находились на хранении в бассейнах выдержки (БВ) отработавшего ядерного топлива энергоблоков № 1 и № 2 АЭС «Бецнау». При водообмене в период плановых ремонтов происходило поступление воды БВ, содержащей радиоизотопы сурьмы, в ТПК [35].

1.11 Швеция

На энергоблоке № 3 АЭС «Рингхальс» с реактором с водой под давлением (PWR) перед проведением планового ремонта 2014 года уровень удельной активности ^{124}Sb в ТПК составлял примерно $2 \cdot 10^2$ Бк/кг. После останова РУ, непосредственно после ввода в ТПК перекиси водорода, удельная активность указанного радионуклида возросла на четыре порядка величины и в максимуме достигла примерно 10^6 Бк/кг [36].

С целью разрешения проблемы с образованием радиоизотопов сурьмы на АЭС «Рингхальс» была разработана и с 2014 года реализуется программа по определению источников поступления стабильных изотопов сурьмы в ТПК. Основными мероприятиями данной программы являются [36]:

- подготовка литературного обзора;
- расширенный радиационный контроль (в том числе, организация непрерывного контроля за процессом отложения радионуклидов на поверхности оборудования);

- размещение дополнительного слоя макропористой ионообменной смолы в фильтры СВО;
- увеличение продолжительности работы ГЦН после останова РУ, разработка критериев останова ГЦН;
- актуализация нормативной документации в части требований по ограничению содержания сурьмы в конструкционных материалах;
- ультразвуковая очистка ТВС, корректировка технологии останова РУ;
- петлевые испытания с целью исследования поведения сурьмы при различном ВХР (совместная работа АЭС и компании Studsvik).

По данным Научно-исследовательского института электроэнергетики США (EPRI) основным источником радиоизотопов сурьмы на энергоблоках АЭС «Рингхальс» являются примеси в сплаве «Инконель» (семейство аустенитных никель-хромовых жаропрочных сплавов) и нержавеющей стали. Согласно проведенным оценкам, поступление стабильной сурьмы в ТПК энергоблоков указанной АЭС составляет от 1,0 г до 1,5 г в год [20].

1.12 Южная Корея

При проектировании системы обращения с жидкими радиоактивными средами (далее – ЖРС) энергоблоков № 5 и № 6 АЭС «Хан-бит» с реакторами с водой под давлением (PWR), эксплуатируемых в Южной Корее, принято решение отказаться от выпарных аппаратов (далее – ВА) в пользу ионообменной технологии [37].

После начала эксплуатации указанных энергоблоков установлено, что в ЖРС присутствуют радиоизотопы ^{122}Sb и ^{124}Sb , не учтенные при проектировании в отчетах по обоснованию безопасности. Указанные радионуклиды недостаточно эффективно удалялись ионообменными фильтрами системы обработки ЖРС.

Для решения проблемы с сурьмой принято решение о проведении исследований с целью определения источников поступления сурьмы и поиска путей минимизации содержания радиоизотопов сурьмы в технологических средах АЭС, как часть политики «нулевого выброса».

На энергоблоке № 5 АЭС «Ханбит» выполнен комплекс мероприятий, включающий удаление пускового источника нейтронов, замену содержащих сурьму уплотнений ГЦН и химическую дезактивацию контуров в период плановых ремонтов. Несмотря на удаление основных источников, полностью исключить поступление радиоизотопов сурьмы в циркуляционный контур не удалось. Ведется работа по совершенствованию системы обработки ЖРС, рассматривается возможность применения метода мембранной очистки, хорошо зарекомендовавшего себя на отдельных АЭС [37].

2. Рекомендации и требования по ограничению образования радиоизотопов сурьмы в первом контуре реакторных установок

На основе анализа накопленного опыта эксплуатации АЭС международными организациями выработаны рекомендации, направленные на минимизацию потенциального негативного воздействия сурьмы при ее поступлении в контуры АЭС.

Агентство по ядерной энергии Организации экономического сотрудничества и развития определило ряд факторов, на которые в первую очередь стоит обратить внимание при проектировании АЭС. В соответствии с «Принципами и критериями радиационной защиты персонала при проектировании новых АЭС» [38] следует ограничить присутствие сурьмы и не использовать ее в составе сплавов, оболочке стержней СУЗ и пусковых источниках нейтронов. Кроме того, сурьму не следует использовать в материалах ГЦН.

В соответствии с руководством по безопасности МАГАТЭ «Программа по водно-химическому режиму для атомных электростанций с водоохлаждаемыми реакторами» [39] содержание сурьмы в оборудовании РУ должно быть сведено к минимуму. При необходимости и возможности, радиоизотопы сурьмы следует выводить фильтрами системы СВО ТПК в процессе останова РУ путем выбора соответствующего ВХР.

В руководстве по безопасности МАГАТЭ «Проектирование контуров охлаждения реакторов и связанных с ними систем» [40] уточняется, что содержание сурьмы, кобальта, серебра и других легко активируемых элементов в конструкционных материалах, контактирующих с ТПК, должно быть сведено к минимуму, чтобы уменьшить активацию и поступление в ТПК активированных ПК, таких как ^{124}Sb , ^{60}Co и $^{110\text{m}}\text{Ag}$.

Отдельные страны ввели требования по ограничению сурьмы в материалах РУ на национальном уровне.

В руководстве по ядерной безопасности «Проектирование систем теплоносителя реакторов атомных электростанций и связанных с ними систем» Китайской Народной Республики [41] установлено требование по минимизации содержания сурьмы, идентичное представленной выше рекомендации руководства по безопасности МАГАТЭ № SSG-56.

В руководстве YVL 7.18 [42], разработанном Управлением по ядерной и радиационной безопасности Финляндии (STUK), установлено, что особое внимание следует уделить выбору устройств, систем и конструкционных материалов для сварки, контактирующих с ТПК. Применение конструкционных материалов с низким содержанием никеля, кобальта и сурьмы предотвращает образование активированных ПК ^{58}Co , ^{60}Co и ^{124}Sb . Информация по выбору материалов должна быть указана в технических требованиях на оборудование.

В технических требованиях к оборудованию АЭС Швеции [43] отмечается, что сурьма может использоваться только после получения разрешения от эксплуатирующей организации. Кроме этого, установлены следующие дополнительные ограничения:

- содержание сурьмы в графитовых прокладках и сальниковой набивке не должно превышать 50 мг/кг;
- в оборудовании первого контура запрещено использовать смазочные материалы, содержащие сурьму;
- торцевые уплотнения насосов (пары трения) не должны содержать сурьму.

3. Ограничение образования радиоизотопов сурьмы в новых проектах реакторных установок зарубежного дизайна

3.1 AP1000

В проекте РУ AP1000 компании «Westinghouse» (США) присутствие сурьмы ограничено во всех конструкционных материалах, контактирующих с ТПК, и полностью исключено в ГЦН и подшипниках [44]. В том числе ограничивается содержание сурьмы в реагентах, чистящих средствах и покрытиях [45].

3.2 APR1400

В проекте РУ APR1400 компании «Korea Electric Power Corporation» (Южная Корея) выбраны материалы трубопроводов и комплектующих с низким содержанием примеси сурьмы для минимизации образования активированных ПК, которые вносят существенный вклад в дозовые затраты персонала в периоды технического обслуживания и работы РУ на мощности. В APR1400 подшипники ГЦН спроектированы таким образом, чтобы свести к минимуму поступление сурьмы в ТПК [46].

3.3 HPR1000

В проекте HPR1000 компании «CGN» (Китай) запрещено использование сурьмы в качестве основного конструкционного материала оборудования, контактирующего

с ТПК. Проводится контроль содержания примеси сурьмы во всех конструкционных материалах первого контура РУ [47].

3.4 EPR

Согласно заключению Института ядерной и радиационной безопасности Франции (IRSN) [48] для минимизации образования радиоизотопов сурьмы следовало ограничить использование графита, пропитанного сурьмой, в новых проектах РУ, а также составить исчерпывающий перечень компонентов с примесью сурьмы в конструкционных материалах и обосновать необходимость их использования.

В результате в проекте EPR компании «AREVA» (Франция) данный элемент, насколько это возможно, исключен из конструкционных материалов, контактирующих с ТПК или используемых в реакторном отделении. В том числе широко применяются не содержащие сурьму подшипники и торцевые уплотнения. Использование сурьмы допускается только в тех случаях, когда отсутствует адекватная замена, или в случае временного контролируемого применения. Содержание сурьмы в компонентах РУ EPR, контактирующих с ТПК, зависит от поставщиков оборудования. Поэтому в документации, направляемой поставщикам, требуется указывать перечень элементов, которые могут активироваться [49].

В документации АЭС «Сайзвел С» с РУ EPR установлены ограничения по содержанию сурьмы в конструкционных материалах корпуса реактора и трубки парогенератора: не более 0,01% (100 мг/кг) [50].

Согласно проектной документации АЭС «Хинкли-Пойнт С», расчетные значения удельных активностей радиоактивных изотопов сурьмы в ТПК РУ EPR составляют [51]:

- для работы РУ на мощности: $1,2 \cdot 10^3$ Бк/кг (^{122}Sb), $9,7 \cdot 10^2$ Бк/кг (^{124}Sb) и $1,1 \cdot 10^4$ Бк/кг (^{125}Sb);
- для останова РУ: $7,1 \cdot 10^6$ Бк/кг (^{122}Sb), $3,0 \cdot 10^6$ Бк/кг (^{124}Sb) и $5,1 \cdot 10^5$ Бк/кг (^{125}Sb).

4. Обобщение опыта эксплуатации зарубежных АЭС

Проведенный анализ международного опыта решения проблемы образования радиоизотопов сурьмы показал, что случаи поступления стабильной сурьмы в ТПК зарегистрированы на АЭС со всеми основными типами РУ (ВВЭР, PWR, BWR и PHWR), эксплуатируемых в различных странах.

В преобладающем большинстве случаев на проблематику сурьмы обращали пристальное внимание, когда возникала необходимость улучшить радиационную обстановку на рабочих местах возле оборудования первого контура в период планового ремонта с целью оптимизации радиационной защиты персонала. Практически единственным исключением является АЭС «Ханбит» (Южная Корея), где проблематикой сурьмы занялись из-за политики «нулевого выброса». На данной АЭС после отказа от ВА в системе обращения с ЖРС в пользу ионообменной технологии в сбросах стали регистрироваться радиоизотопы ^{122}Sb и ^{124}Sb , наличие которых не было предусмотрено проектной документацией.

Одной из причин резкого роста удельных активностей ^{122}Sb и ^{124}Sb в ТПК может являться повреждение пускового источника нейтронов, представляющего собой сурьмяно-бериллиевые таблетки в оболочке из нержавеющей стали. Одни из последних случаев повреждения пусковых источников нейтронов произошли на АЭС «Альмарас» (Испания) и АЭС «Циньшань» (Китай).

В связи с тем, что наличие сурьмы способствует повышению твердости и механической прочности сплавов, отдельные поставщики широко ее применяли в составе конструкционных материалов ГЦН и насосов вспомогательных систем. В частности, значительное содержание сурьмы (примерно до 30%) было характерно для уплотнений ГЦН немецких производителей «Siemens/KWU» и «Burgmann»,

а также упорных подшипников насосов, произведенных подразделениями компании «Rutschi» в Швейцарии и Франции. По имеющимся данным проблема с содержанием сурьмы в конструкционных материалах не характерна для ГЦН советского и российского производства.

Отмечались случаи поступления стабильной сурьмы в ТПК из примесей в сплаве «Инконель» и нержавеющей стали (Швеция), в реагентах для ведения ВХР (Финляндия), в антипиренах и припое (США).

Удельные активности изотопов сурьмы в ТПК однотипных энергоблоков могут значительно отличаться, что обусловлено содержанием сурьмы и олова в составе конкретных конструкционных и других материалов, обоработки РУ или реагентов ВХР.

В связи с высокой способностью к отложению на поверхностях циркуляционного контура при работе РУ на мощности, удельные активности ^{122}Sb , ^{124}Sb и ^{125}Sb в ТПК, как правило, незначительны. При выполнении измерений без применения специальных методов пробоподготовки с концентрированием или выдержкой проб данные радионуклиды могут не обнаруживаться в пробах ТПК на фоне повышенного содержания других радионуклидов.

Проведенный анализ показал, что удельные активности ^{122}Sb и ^{124}Sb в ТПК при работе РУ на мощности находятся в диапазоне от 10^2 Бк/кг до 10^4 Бк/кг. В период кратковременных изменений мощности и при останове РУ наблюдается рост удельной активности радиоизотопов сурьмы, как правило, не менее чем на два порядка за счет «хайд-аут» эффекта и изменения параметров ВХР.

Максимальные значения удельных активностей ^{122}Sb и ^{124}Sb непосредственно после повреждения пускового источника нейтронов (Sb-Be) могут превышать 10^8 Бк/кг. Затем наблюдается постепенное снижение указанных значений в течение нескольких топливных

кампаний, обусловленное удалением поврежденного пускового источника и проведением дезактивации. В случае наличия сурьмы в составе уплотнений и подшипников насосов удельная активность изотопов сурьмы в ТПК при останове РУ в среднем может возрасти примерно до $(10^7 \div 10^8)$ Бк/кг. Если основным источником сурьмы являются следовые примеси в нержавеющей стали и других конструкционных материалах, удельная активность ^{124}Sb в циркуляционном контуре в период останова РУ, как правило, достигает 10^6 Бк/кг.

В открытых источниках практически нет информации об уровнях фактической удельной активности ^{125}Sb в ТПК. Расчетные значения этой величины, установленные в проектной документации по новым РУ, ниже соответствующих значений для ^{122}Sb и ^{124}Sb .

Поступление стабильной сурьмы в ТПК за счет коррозии и износа содержащих данный элемент уплотнений и подшипников насосов оценивается примерно в 7 г. В случае следовых примесей сурьмы в конструкционных материалах данное поступление составляет от 1 г до 1,5 г.

Для снижения поступления стабильной сурьмы в ТПК на зарубежных АЭС реализуются следующие мероприятия:

- удаление поврежденных пусковых источников нейтронов;
- замена уплотнений и подшипников в насосах на их аналоги, не содержащие сурьму;
- контроль примеси сурьмы в реагентах ВХР и при необходимости их замена;
- выведение радиоизотопов сурьмы из отложений и их вывод из ТПК путем фильтрации в период останова РУ для проведения планового ремонта.

Указанные мероприятия показали свою эффективность. Опыт эксплуатации АЭС показывает, что после удаления основных источников стабильной сурьмы значения удельной

активности ^{122}Sb и ^{124}Sb снижаются в разы, при этом данные радионуклиды продолжают регистрироваться в ТПК.

С целью оптимизации радиационной защиты персонала авторитетные международные организации (МАГАТЭ, АЯЭ ОЭСР) рекомендуют ограничивать или сводить к минимуму содержание сурьмы в конструкционных материалах, контактирующих с ТПК, на действующих и проектируемых АЭС. Данные рекомендации установлены в виде требований на национальном уровне в отдельных странах (Китай, Финляндия, Швеция и др.).

Во всех проектах новых зарубежных РУ приняты меры по ограничению источников поступления стабильной сурьмы в ТПК. Ограничивается содержание сурьмы в местах ее наиболее вероятного присутствия, к которым, в том числе, относятся оболочки СУЗ, реагенты для ведения ВХР, чистящие средства,

покрытия, сварочные и смазочные материалы для оборудования первого контура. Отдельно отмечается, что в конструкционных материалах ГЦН и торцевых уплотнениях (пары трения) других насосов сурьму использовать не следует. В исключительных случаях допускается использование сурьмы, когда отсутствует адекватная замена оборудования или материалов, а также в случае временного контролируемого применения. Приемлемое содержание сурьмы в конструкционных материалах корпуса реактора и трубчатке парогенератора составляет не более 0,01% (100 мг/кг), в графитовых прокладках и сальниковой набивке – не более 0,005% (50 мг/кг).

Сопутствующим эффектом перехода на использование оболочек твэлов из циркониевых сплавов с пониженным содержанием олова является снижение поступления ^{125}Sb в ТПК.

Заключение

Присутствие радиоизотопов сурьмы в ТПК и в отложениях на поверхностях оборудования зарегистрировано на АЭС со всеми основными типами РУ, эксплуатируемыми в различных странах. При этом активности изотопов сурьмы в ЖРС и на поверхностях оборудования отдельных энергоблоков значительно варьируются, что обусловлено содержанием сурьмы и олова в составе конкретных конструкционных материалов систем и оборудования, контактирующих с первым контуром. Согласно международному опыту эксплуатации АЭС основными источниками поступления сурьмы в первый контур РУ могут являться пусковые источники нейтронов, уплотнения и подшипники насосов, а также различные конструкционные и другие материалы, контактирующие с теплоносителем первого контура.

В рамках работ по оптимизации радиационной защиты на отдельных АЭС, начиная с 80-х гг. прошлого века, неоднократно выявлялись факты значительного вклада радиоизотопов сурьмы в дозовые затраты персонала (до 50% и более). За счет реализации мероприятий по выявлению и исключению интенсивных локальных источников поступления стабильной сурьмы в теплоноситель значения удельных активностей изотопов сурьмы в ТПК на зарубежных АЭС снижались на несколько порядков.

Наиболее эффективным мероприятием по решению проблемы образования радиоизотопов сурьмы в первом контуре РУ является ограничение или сведение к минимуму содержания стабильной сурьмы и олова в конструкционных материалах, контактирующих с ТПК. Именно поэтому в декабре 2022 года Научно-техническим Советом № 5 Госкорпорации «Росатом» рекомендовано проведение исследовательской работы с целью определения допустимого содержания примесей сурьмы и олова в конструкционных материалах РУ АЭС [52].

Литература

1. Organisation for Economic Co-operation and Development, Radiation Protection Aspects of Primary Water Chemistry and Source-Term Management Report, NEA/CRPPH/R(2014)2.
2. Karl-Heinz Neeb. The Radiochemistry of Nuclear Power Plants with Light Water Reactors. Walter de Gruyter, 1997.
3. Поваров В.П., Гусев И.Н., Росновский С.В., Иванов Е.А. и др. Опыт внедрения систем ионоселективной очистки трапных вод от радионуклидов на блоках 1-2 НВАС-2 // АНПИ. 2020. № 4(103).
4. Шаров Д.А., Семеновых А.С., Иванов Е.А., Аржаткин В.Г., Крутских Д.А., Маракулин И.И. и др. Определение источников поступления радионуклидов сурьмы в трапные воды при эксплуатации реакторной установки ВВЭР-1200 // Ядерная и радиационная безопасность. 2023. № 2(108). С. 82-96.
5. Optimization of Water Chemistry to Ensure Reliable Water Reactor Fuel Performance at High Burnup and in Ageing Plant (FUWAC). IAEA-TECDOC-1666, 2011.
6. Iv. Dobrevski, N. Zaharieva, K. Minkova, G. Michaylov, P. Penev, N. Gerchev. The Main Conditions Ensured Problemless Implementation of ^{235}U High Enriched Fuel in Kozloduy NPP (Bulgaria) – WWER-1000 Units. 8 international conference on WWER fuel performance, modelling and experimental support. Helena Resort (Bulgaria). 28 September – 2 October 2009.
7. Iv. Dobrevski. WWER-1000 Coolant Chemistry Improvement by Extended Fuel Cycles. Additional information. IAEA-TECDOC-1666 companion CD, 2011.
8. Review of VVER Primary Water Chemistry and the Potential for its Use in PWRs. Potassium Hydroxide and/or Ammonia Based Water Chemistries. Technical Report. 1003382. Final Report. EPRI, September 2002.
9. H. Stockert, H. Emmert and Ch. Meyer zu Schwabedissen, *VGB-Kraftwerkstechnik*, no. 67(3), 1987, 288.
10. F. Bottcher, S. Riehm, M. Bolz, A. Speck, «Impact of load follow operation on the chemistry of the primary and secondary circuit of a pressurized water reactor», *VGB Power Tech*, vol. 93(5), pp. 50-55, July 2013.
11. Report of the operational safety review team (OSART) mission to the Neckarwestheim Nuclear Power Plant. Germany. 8 to 24 october 2007 and follow-up visit 11 to 14 may 2009. IAEA-NSNI/OSART/07/142F.
12. Proceedings of the workshop on how to prevent recurring events more effectively. Boettstein, Switzerland, 6–8 March 2002. NEA/CSNI/R(2002)25.
13. Occupational Exposures at Nuclear Power Plants: Thirteenth Annual Report of the ISOE Programme, 2003. NEA no. 5414, OECD 2005.
14. Y. Dundar, S. Odar, K. Streit, H. Allsop, D. Guzonas. Application of KWU antimony removal process at Gentilly-2. International conference on water chemistry of nuclear reactor systems. Bournemouth (United Kingdom), 13–17 October, 1996.
15. D.G. Miller, D.A. Guzonas, R. Laporte, T.A. Dereski, R.A. Speranzini. Controlling radiation fields in CANDU reactors using chemical decontamination technologies. COG, 97-472-I; AECL (Series), 11852. Chalk River Laboratories, 1997.
16. Xu Mingxia. Major Activated Corrosion Products Cobalt, Silver and Antimony in the Primary Coolant of PWR Power Plants. Nuclear Safety (Beijing), no. 1, 2012, pp. 1-9.
17. Bo Dua, Suping Yu, Qingkai Zhao, Xuzhou Cheng, Jiying Wei, Xuan Zhao, «The speciation analysis of colloids in the primary coolant in nuclear power plant», *Radiation Physics and Chemistry*, no. 159, pp. 81-88, 2019.
18. Fang Lan, Xu Chunyan, Liu Xinhua, Wu Hao, «Source Term Control Measures for Activation/corrosion Products in PWR Primary System», *Radiation protection* (Taiyuan), vol. 32, no. 1, January 2012.

19. Fu Pengtao, Dai Mingliang, Zhu Zhaowen, et al. Study of annual tritium discharge in pressurized water reactor based on historical data. *High Power Laser and Particle Beams*, vol. 34, no. 2. Feb 2022.
20. Carola A. Gregorich. Staying Ahead of Radiation Field Changes – How to Know Your Plant’s Source Term. PWR RP/ALARA Association. 2016 Summer Meeting, San Diego, CA. June 13–15, 2016.
21. A.D. Miller, T.P. Hillmer. Decontamination and disposal of Sb-124 at Palo Verde Nuclear Generating Station. Vol. I: Low-level waste, vp, 1988, pp. 505-508; University of Arizona Nuclear Engineering Dept, Tucson, AZ (USA). Waste management ‘88: symposium on radioactive waste management; Tucson, AZ (USA); 28 February – 3 March 1988.
22. Szabolcs Osvath, Zsuzsa Molnar, Judit Groska & Nyra Vajda, «Determination of ^{125}Sb in nuclear power plant wastes», *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, vol. 307, pp. 761-764, 2016.
23. S. Jaervimaeki, R. Kvarnstrom, M. Maekinen, K. Maekela. Actions taken to significantly reduce activity levels on primary loop surfaces at Loviisa NPP. Proceedings of nuclear plant chemistry conference. Sapporo, 2014.
24. 2017 ISOE Country Reports. NEA/ISOE(2018)11REV9.
25. Finnish report on nuclear safety. Finnish 8th national report as referred to in Article 5 of the Convention on Nuclear Safety. STUK-B 237, July, 2019.
26. Tea Bilic Zabrc, Bojan Tomic, Klas Lundgren and Mats Sjoberg. Inquiry into the radiological consequences of power uprates at light-water reactors worldwide. SSI rapport: 2007:07.
27. S. Hakkinen. (2020). Impurities in LWR fuel and structural materials. VTT Technical Research Centre of Finland. VTT Research Report No. VTT-R-00184-20.
28. H. Provens. Primary circuit contamination in nuclear power plants: contribution to occupational exposure. European IRPA Congress 2002. Florence (Italy), 8–11 October 2002.
29. Lannick Elain. Contribution a l’optimisation de la purification chimique et radiochimique du fluide primaire des centrales nucléaires a eau sous pression. École centrale des arts et manufactures. «Ecole Centrale Paris», 2004.
30. G. Gaudard, B. Gilles, F. Mesnage, F. Cattant. Improvements of primary coolant shutdown chemistry and reactor coolant system cleanup. International conference on water chemistry in nuclear reactors systems - operation optimisation and new developments. Avignon, France, 22–26 April 2002.
31. M. Berger, J.L. Bretelle, A. Rocher. Impact of main radiological pollutants on contamination risks (ALARA) optimisation of physico-chemical environment and retention techniques during operation and shutdown. Third ISOE European Workshop. Portoroz, Slovenia, 17–19 April 2002.
32. K. Petrova, L. Urbancik, V. Kulich, D. Fuchsova. Factors Contributing to the Reduction of Occupational Exposures at Dukovany NPP. European Technical Center ISOE Symposia. Turku (Finland), June 2008.
33. Occupational Exposures at Nuclear Power Plants. Eighteenth Annual Report of the ISOE Programme, 2008. NEA № 6826. OECD, 2010.
34. Sicherheitstechnische Stellungnahme zur Periodischen Sicherheitsüberprüfung 2017 des Kernkraftwerks Beznau. ENSI 14/3025. Brugg, November 2021.
35. Sicherheitstechnische Stellungnahme zur Periodischen Sicherheitsüberprüfung 2012 des Kernkraftwerks Beznau. ENSI 14/2244. Brugg, Dezember 2016.
36. Madelene Johansson. Ringhals – Operational Experience on Silver and Antimony related to doses. ISOE International Symposium. Brussels, 1–3 June 2016.
37. Ok Sung Lee. Nuclear power plants generate radioactive waste within the liquid antimony (Sb) and removal study. Dissertation. Chosun University, 2016.
38. Occupational Radiological Protection Principles and Criteria for Designing New Nuclear Power Plants. Nuclear Energy Agency (NEA) № 6975, Organisation for Economic Co-operation and Development (OECD), 2010.

39. Chemistry Programme for Water Cooled Nuclear Power Plants. IAEA Safety Standards Series № SSG-13. Specific Safety Guide, 2011.
40. Design of the Reactor Coolant System and Associated Systems for Nuclear Power Plants. IAEA Safety Standards Series № SSG-56. Specific Safety Guide, 2020.
41. HAD 102/08-2020. Design of Reactor Coolant System and Related System in Nuclear Power Plant. Chinese Industry Standard.
42. Direktiv YVL 7.18. Strölsäkerhetsföregör som skall beaktas vid planering av ett kärnkraftverk. STUK, 26.9.2003.
43. TBM. TECHNICAL REGULATIONS FOR MECHANICAL EQUIPMENT. Edition 7, 2015-12-08.
44. Nuclear directorate. Generic design assessment – new civil reactor build. Step 3 reactor chemistry assessment of the Westinghouse AP1000. HSE Nuclear Directorate Division 6 assessment report № AR 09/035.
45. Generic Design Assessment – New Civil Reactor Build. Step 4 Reactor Chemistry Assessment of the Westinghouse AP1000 Reactor. Office for Nuclear Regulation. Assessment Report: ONR-GDA-AR-11-008. Revision 0. 11 November 2011.
46. APR1400. Design control document tier 2. Chapter 12. Radiation protection. APR1400-K-X-FS-13002. Revision 0. September 2013.
47. UK HPR1000 GDA. Pre-Construction Safety Report Chapter 22. Radiological Protection. HPR/GDA/PCSR/0022. Rev:001.
48. Avis/IRSN № 2011-51. EPR – FA3 – Instruction anticipée en vue de l'autorisation de mise en service Définitions du terme source utilise et methodologie d'évaluation.
49. Generic Design Assessment – New Civil Reactor Build. Step 4 Radiological Protection Assessment of the EDF and AREVA UK EPR Reactor. Assessment Report: ONR-GDA-AR-11-025. Revision 0. 16 November 2011.
50. Sizewell C Project. Radioactive Substances Regulation (RSR) Permit Application. Appendix A. Support Document A1 – Environment Case. 100198762. Revision 01.
51. HPC PCSR3. Sub-chapter 19.2. Definition of Radioactive Sources in the Primary Circuit. HPC-NNBOSL-U0-000-RES-100107.
52. Решение Научно-технического Совета № 5 «Закрывающая стадия ядерного топливного цикла» Государственной корпорации по атомной энергии «Росатом» от 21.12.2022 «Разработка технологий обращения с ЖРО на блоках АЭС».

Analysis of International Experience in Solving the Problem of Antimony Radioisotope Formation in the First Circuit of Reactor Installations

Semenovkykh Anton, Sharov Dmitrii, Ivanov Evgeny, Marakulin Igor

Joint Stock Company «All-Russian Research Institute for Nuclear Power Plants Operation» (VNIIAES),
Moscow, Russia

Abstract. The article summarizes and presents an analysis of international experience in solving the problem of formation of radioisotopes of antimony in the primary circuit of reactor facilities of various types. The experience of twelve countries operating power units with VVER, PWR, BWR, and PHWR reactors in identifying sources of stable antimony isotopes in the primary circuit and implementing measures to eliminate them is reviewed. The recommendations of international organizations and requirements of normative documents of individual countries established to limit the formation of radioisotopes of antimony in the primary circuit and their implementation in new designs of reactor facilities of foreign design have been analyzed. A list of the main possible sources of antimony in the primary circuit is determined.

Key words: nuclear power plant, primary circuit coolant (PCC), radioisotope, antimony, activation, deposits, specific activity.

А.С.Семеновых (рук.департамента), Д.А.Шаров (к.ф.-м.н. рук.департамента), Е.А.Иванов (к.т.н., с.н.с., зам.директора), И.И.Маракулин (нач.отд.) – АО «Всероссийский научно-исследовательский институт по эксплуатации атомных электростанций», г. Москва.
Контакты: тел. +7 (495) 372-36-01; e-mail: EAIvanov@vniiaes.ru.