## ВОДОПОДГОТОВКА И ВОДНО-ХИМИЧЕСКИЙ РЕЖИМ

# СПОСОБЫ УДАЛЕНИЯ ОТЛОЖЕНИЙ ПРОДУКТОВ КОРРОЗИИ ИЗ I КОНТУРА ЛЕГКОВОДНЫХ РЕАКТОРОВ ПРИ ПЕРЕХОДНЫХ РЕЖИМАХ ИХ РАБОТЫ (ОБЗОР)

© 2021 г. С. Н. Орлов<sup>а, \*</sup>, А. А. Змитродан<sup>а</sup>, В. В. Кривобоков<sup>а</sup>

<sup>а</sup>Научно-исследовательский технологический институт им. А.П. Александрова, Копорское шоссе, д. 72, г. Сосновый Бор, Ленинградская область, 188540 Россия

\*e-mail: Orlov. S. N. 1989@yandex.ru Поступила в редакцию 11.02.2020 г. После доработки 06.07.2020 г. Принята к публикации 26.08.2020 г.

Рассмотрены способы удаления отложений продуктов коррозии (ПК) из I контура легководных реакторов с теплоносителем под давлением при переходных режимах их эксплуатации. Проведенный анализ этих способов показал, что перспективным направлением их развития являются выбор и экспериментальное обоснование применения химических реагентов, не вызывающих нарушения норм качества водно-химического режима (ВХР) теплоносителя и способствующих эффективному удалению отложений ПК путем их разрушения и растворения. На установках типа ВВЭР для разрушения отложений может быть использован гидразин, на транспортных ядерных энергетических установках (ЯЭУ) – гидразин и аммиак. Существенной проблемой при проведении очистки I контура от отложений продуктов коррозии при переходных режимах на установках типа PWR является образование на поверхностях тепловыделяющих элементов в результате подкипания теплоносителя бонаккардита (Ni<sub>2</sub>FeBO<sub>5</sub>). Для решения этой проблемы предложено скорректировать водно-химический режим теплоносителя І контура таким образом, чтобы высокотемпературный водородный показатель среды весь период эксплуатации реактора находился на уровне рН 7.4. Проанализировано взаимное влияние способов удаления отложений продуктов коррозии при переходных режимах эксплуатации ЯЭУ и технологии дозирования цинка в теплоноситель І контура. Показано, что предложенные технологические решения способны дополнять один другой и, несмотря на широкое распространение технологии дозирования цинка, способы очистки в переходных режимах реактора сохраняют свою актуальность. Рассмотренные способы очистки доказали свою применимость для основных типов легководных реакторов (PWR, BBЭР), а также для транспортных ядерных энергетических установок.

*Ключевые слова:* легководный ядерный реактор, теплоноситель I контура, отложения продуктов коррозии, дезактивация, водно-химический режим теплоносителя, штатная система очистки теплоносителя I контура

DOI: 10.1134/S0040363621040044

Удаление отложений продуктов коррозии и входящих в их состав долгоживущих радионуклидов из I контура позволяет существенно снизить мощность дозы излучения от оборудования ядерных энергетических установок. Перспективным направлением развития способов удаления отложений из I контура легководных реакторов является их очистка в переходных режимах (при изменении скорости циркуляции теплоносителя, мощности работы, в том числе при останове ЯЭУ). При этом физические, химические и физико-химические условия в I контуре существенно влияют на процесс поступления ПК и ассоциированных с ними долгоживущих радионуклидов с поверхностей оборудования и трубопроводов в теплоноситель. Стабильные продукты коррозии и долгоживущие радионуклиды, привнесенные в теплоноситель из отложений в форме растворенных соединений и взвешенных частиц, удаляются в штатной системе очистки I контура.

Рассматриваемые в данной работе способы очистки находятся на стыке методов поддержания водно-химических режимов теплоносителя и способов дезактивации I контура. С одной стороны, в ходе их реализации с поверхностей контура удаляются радиоактивные отложения (т.е. фактически происходит дезактивация). С другой стороны, все проводимые при этом операции являются штатными в рамках поддержания ВХР и в большинстве случаев не требуют введения в контур растворов химических реагентов, дозирование которых не осуществляется при обычной эксплуатации ЯЭУ. В Европе и США очистка контура от отложений продуктов коррозии при переходных режимах носит название "усовершенствованный водно-химический режим" или "химия останова" (improved shutdown water chemistry) [1–5], в России – "мягкая" или безреагентная дезактивация [6–11].

Основными достоинствами удаления отложений в переходных режимах являются оперативность этого способа, отсутствие негативного влияния на состояние защитных пленок на поверхностях конструкционных материалов. Также в ходе подобной очистки практически не образуются радиоактивные отходы.

Цель данной работы — анализ современного уровня разработки способов удаления отложений продуктов в переходных режимах работы ЯЭУ и определение перспективных направлений развития этих способов.

#### УДАЛЕНИЕ ОТЛОЖЕНИЙ ПРОДУКТОВ КОРРОЗИИ ИЗ І КОНТУРА РЕАКТОРОВ ТИПА PWR В ПЕРИОД ИХ ОСТАНОВА

На реакторах типа PWR во Франции [1], Великобритании [2], Швейцарии [3] и США [4, 5] удаление отложений продуктов коррозии из I контура проводят в период останова и расхолаживания ЯЭУ. Такой способ очистки основывается на максимальном растворении переходящих в теплоноситель ПК для снижения постоянной осаждения и выводе продуктов коррозии на штатных фильтрах. Очистка проводится в два этапа [12, 13]:

кислотно-восстановительный;

кислотно-окислительный.

На кислотно-восстановительном этапе (КВЭ) происходят разрушение феррита никеля, составляющего значительную часть отложений в реакторах типа PWR, и растворение железа и никеля.

Первый шаг — понижение значения pH при сохранении высокой концентрации водорода в теплоносителе для растворения феррита никеля с общей формулой Ni<sub>x</sub>Fe<sub>(3 – x)</sub>O<sub>4</sub> (оптимальная температура примерно 150°C;  $x \le 3$ ). При этом про-исходят следующие реакции:

$$3Ni_{x}Fe_{(3-x)}O_{4} + 4xH_{2} \rightarrow$$
  

$$\rightarrow 3xNi^{0} + (3-x)Fe_{3}O_{4} + 4xH_{2}O;$$
  

$$1/3Fe_{3}O_{4} + (2-b)H^{+} + 1/3H_{2} \rightarrow$$
  

$$\rightarrow Fe(OH)_{b}^{(2-b)+} + (4/3-b)H_{2}O,$$

где коэффициент  $b \le 4/3$ .

ТЕПЛОЭНЕРГЕТИКА № 5 2021

Второй шаг – снижение концентрации водорода в теплоносителе при сохранении значения рН в кислой области для растворения смешанных ферритов кобальта и никеля с общей формулой (CoO)<sub>x</sub> • (NiO)<sub>y</sub> • (FeO)<sub>(1-x-y)</sub> • Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, где 1 > y >> x: xCoO • Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + 2xH<sup>+</sup>  $\rightarrow$  xCo<sup>2+</sup> + xH<sub>2</sub>O + xFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; yNiO • Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + 2yH<sup>+</sup>  $\rightarrow$  yNi<sup>2+</sup> + yH<sub>2</sub>O + yFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; (1-x-y)FeO • Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + + 2(1-x-y)H<sup>+</sup>  $\rightarrow$  (1-x-y)Fe<sup>2+</sup> + + (1-x-y)H<sub>2</sub>O + (1-x-y)Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + 1/3H<sub>2</sub>  $\rightarrow$  2/3Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> + 1/3H<sub>2</sub>O.

Параллельно происходит растворение оксида никеля по реакции

$$NiO + 2H^+ \rightarrow Ni^{2+} + H_2O.$$

В ходе кислотно-окислительного этапа (КОЭ) для обеспечения окисления поверхностей и их пассивации в контур вводят пероксид водорода.

Параллельно в контуре происходит растворение содержавшегося в отложениях изначально и образовавшегося в ходе разложения ферритов металлического никеля:

$$Ni^0 + 2H^+ + H_2O_2 \rightarrow Ni^{2+} + 2H_2O_2$$

В работе [14] рассмотрено влияние дозирования пероксида водорода на состояние внутреннего защитного хромсодержащего слоя оксидной пленки. Отмечено, что при использовании данного реактива увеличивается число дефектов в структуре слоя. Однако последующее нагревание до 297°С, отвечающее условиям вывода ЯЭУ на номинальную мощность, приводит к стабилизации структуры оксидной пленки и предотвращает интенсификацию процессов коррозии. В то же время в [15] показано, что при повышенном содержании кислорода в теплоносителе в ходе кислотно-окислительного этапа очистки растет вероятность коррозионного растрескивания аустенитных сталей под напряжением.

В обзоре [16] рассмотрено влияние режима работы насосов I контура в период проведения очистки на эффективность удаления отложений продуктов коррозии из разных частей контура. Рассматривались варианты очистки с одним подключенным и с одним отключенным насосами. Показано, что во всех случаях наблюдалось значительное поступление отложений в теплоноситель с поверхностей активной зоны. В то же время уровень излучения от отложений в остальной части контура (в частности, в парогенераторе и трубах системы охлаждения) практически не зависел от режима работы насосов.

Максимальная объемная активность <sup>58</sup>Со и <sup>60</sup>Со в теплоносителе после второго и девятого циклов эксплуатации

	Максимальная объемная активность, ГБк/м <sup>3</sup>			
Изотоп	после второго цикла		после девятого цикла	
	КВЭ	КОЭ	КВЭ	КОЭ
<sup>58</sup> Co	114.0	86.0	3.0	1.3
<sup>60</sup> Co	3.0	3.4	0.4	0.5

При поддержании усовершенствованного водно-химического режима в период останова энергоблока (BXP-останова) Sizewell В (Великобритания) [2] во всех эксплуатационных циклах доля растворенных форм <sup>58</sup>Со составляла не менее 80% в ходе кислотно-восстановительного и 90% в ходе кислотно-окислительного этапов очистки. Для <sup>60</sup>Со ланные показатели равнялись 70 и 50% соответственно. Регулярное проведение очистки позволило стабилизировать уровень мощности эффективной дозы излучения от оборудования І контура после первоначального роста (максимум в третьем цикле эксплуатации, 1997 г.) на постоянном, более низком уровне в течение следующих шести циклов эксплуатации энергоблока. Количество радионуклидов, поступивших в теплоноситель при реализации усовершенствованного ВХР-останова, было максимальным после второго цикла эксплуатации, но в дальнейшем оно (количество) существенно снизилось. В таблице для сравнения представлены значения максимальной объемной активности <sup>58</sup>Со и <sup>60</sup>Со в теплоносителе после второго и девятого циклов эксплуатации энергоблока.

Для большинства американских атомных станций с реакторами типа PWR [17] процессы, протекающие в ходе реализации усовершенствованного водно-химического режима останова, аналогичны наблюдаемым на энергоблоке Sizewell В. Примером "благополучных" установок являются энергоблок № 1 станции South Texans Unit 1 (США), энергоблоки № 1 и 2 станции Salem Unit 1–2 (США), энергоблок № 3 станции Millstone Unit 3 (США).

В то же время на станции Callaway (США) эффективность реализации усовершенствованного водно-химического режима останова оказалась ниже ожидаемого уровня вследствие уменьшения количества поступившего в теплоноситель в ходе кислотно-восстановительного этапа ВХР радионуклида <sup>58</sup>Co [17]. Данное явление объясняется образованием в активной зоне минерала бонаккардита (Ni<sub>2</sub>FeBO<sub>5</sub>), устойчивого к разрушению в кислотно-восстановительных условиях [18]. Помимо негативного влияния на эффективность очистки в переходных режимах, присутствие данного минерала в отложениях продуктов коррозии на тепловыделяющих элементах приводит к эффекту аномального распределения тепловыделения вдоль оси твэла (Axial Offset Anomaly – OAO) [19].

Авторы [20] предполагают, что бонаккардит в I контуре ЯЭУ образуется при протекании следующих реакций:

при значении водородного показателя теплоносителя pH < 7 (кислая среда)

$$2n\mathrm{Ni}^{2^{+}} + n\mathrm{Fe}^{2^{+}} + (\mathrm{H}_{3}\mathrm{BO}_{3})_{n}(\mathrm{OH})^{-} + (2n-1)\mathrm{H}_{2}\mathrm{O} \rightarrow n\mathrm{Ni}_{2}\mathrm{Fe}\mathrm{BO}_{5} + (2n-1)\mathrm{H}_{2} + (6n-1)\mathrm{H}^{+};$$
$$2n\mathrm{Ni}^{2^{+}} + n\mathrm{Fe}^{3^{+}} + (\mathrm{H}_{3}\mathrm{BO}_{3})_{n}(\mathrm{OH})^{-} + (2n-1)\mathrm{H}_{2}\mathrm{O} \rightarrow n\mathrm{Ni}_{2}\mathrm{Fe}\mathrm{BO}_{5} + (7n-1)\mathrm{H}^{+};$$

при значении водородного показателя теплоносителя pH > 7 (щелочная среда)

$$2n\text{Ni}^{2+} + n\text{Fe}^{2+} + (\text{H}_{3}\text{BO}_{3})_{n}(\text{OH})^{-} + (2n-1)\text{OH}^{-} \rightarrow$$
  

$$\rightarrow n\text{Ni}_{2}\text{Fe}\text{BO}_{5} + 1/2n\text{H}_{2} + 4n\text{H}^{+};$$
  

$$2n\text{Ni}^{2+} + n\text{Fe}^{3+} + (\text{H}_{3}\text{BO}_{3})_{n}(\text{OH})^{-} +$$
  

$$+ (2n-1)\text{OH}^{-} \rightarrow n\text{Ni}_{2}\text{Fe}\text{BO}_{5} + 5n\text{H}^{+}.$$

Расчеты, проведенные в [20], демонстрируют, что при концентрациях реагентов характерных для теплоносителя I контура реакторов типа PWR энергия Гиббса данных реакций является положительной, т.е. рассматриваемые взаимодействия термодинамически невозможны. Ситуация меняется при концентрировании реагентов (в частности, борной кислоты) в отложениях продуктов коррозии на твэлах при высокой температуре (более 320°С): в этих условиях значение энергии Гиббса взаимодействия борной кислоты с ионом Fe<sup>3+</sup> в щелочной среде принимает отрицательное значение (т.е. протекание реакции термодинамически становится возможным). В [21] опеделено, что реакция образования бонаккардита происходит только при концентрации борной кислоты более 30%, что может наблюдаться в I контуре лишь при подкипании теплоносителя на поверхностях твэлов.

В работе [22] приведены данные, свидетельствующие о том, что для подкипания теплоносителя и образования бонаккардита помимо высокой энергонапряженности активной зоны необходимо наличие на оболочках твэлов плотных отложений, в порах которых и происходит концентрирование реагентов. Данным фактом объясняется отсутствие эффекта аномального распределения тепловыделения вдоль оси твэлов активных зон энергоблока № 1 станции Diablo 1 (США), энергоблока № 2 станции Vogtle 2 (США) и станции Summer (США) несмотря на высокие значения индекса энергонапряженности.

Поскольку термодинамическая возможность образования бонаккардита определена для щелочных условий (в первую очередь реализующихся в конце цикла эксплуатации ЯЭУ типа PWR, pH 8.4), для предотвращения формирования этого минерала предложено в течение всего периода работы и останова реакторов поддерживать значение водородного показателя теплоносителя на уровне 7.4 [23].

С начала 90-х годов прошлого столетия в Германии и США начались исследовательские работы, направленные на внедрение в практику ведения водно-химических режимов теплоносителя I контура реакторов типа PWR хорошо зарекомендовавшей себя на реакторах типа BWR технологии дозирования цинка. В США в качестве основной цели дозирования цинка рассматривалось предотвращение коррозионного растрескивания под напряжением никелевого сплава Alloy 600, из которого были изготовлены парогенераторы реакторов [24].

В Германии, где парогенераторы изготовляли из стали марки Alloy 800NG и проблема их повреждения не являлась острой, основной целью внедрения технологии дозирования цинка было снижение уровня излучения от I контура ядерных реакторов, в первую очередь ранних сроков постройки, в конструкции которых использовались стеллиты [25]. Первоначально технология дозирования цинка была опробована на энергоблоке № 2 АЭС Farley 2 (США). К 2016 г. данную технологию использовали на 85 энергоблоках типа PWR (33% общего количества энергоблоков такого типа в мире) [26].

Цинк, обедненный по изотопу <sup>64</sup>Zn, дозируют в теплоноситель в форме ацетата до концентрации 40 мкг/кг. Механизм снижения активности отложений при дозировании цинка в теплоноситель основан на замещении катионами данного элемента катионов никеля и кобальта в узлах октаэдрической кристаллической решетки ферритов и хроматов в оксидном слое на поверхностях конструкционных материалов [27]. В отчете [28] показано, что с ростом продолжительности дозирования цинка уровень излучения от I контура снижается. В то же время по результатам эксплуатации АЭС в США [29] специалистами Научноисследовательского института электроэнергетики (EPRI) был сделан вывод, что дозирование цинка не способно предотвратить коррозионное растрескивание конструкционных материалов под

ТЕПЛОЭНЕРГЕТИКА № 5 2021

напряжением, но может быть частью стратегии в борьбе с данной проблемой.

К значимым недостаткам технологии дозирования цинка можно отнести следующие [26]:

увеличение плотности и толщины отложений на оболочках твэлов при дозировании элемента (в том числе из-за образования силикатов цинка, обладающих низким коэффициентом теплопроводности);

повышение доли углерода в оксидной пленке (до 15%) при вводе в контур ацетата цинка.

Взаимное влияние технологии дозирования цинка в I контур и способа удаления отложений продуктов коррозии в период останова является неоднозначным. При совместном применении этих технологических решений эффективность каждого из них снижается, что можно объяснить следующим образом:

при проведении очистки в период останова происходит вымывание цинка из контура, в том числе разрушение сформировавшейся защитной пленки, содержащей ферриты и хромиты цинка;

уровень поступления в теплоноситель отложений при проведении очистки в период останова снижается из-за уменьшения общего их количества в контуре при применении технологии дозирования цинка.

В то же время, как было отмечено раннее, дозирование цинка может приводить к росту плотности и толщины отложений на оболочках твэлов (что, в свою очередь, увеличивает вероятность образования бонаккардита). При этом в [26] показано, что подкипание, вызванное ростом толщины оксидного слоя на твэлах, приводит к возрастанию риска кристаллизации соединений цинка. Удаление отложений в период останова происходит преимущественно как раз с поверхностей активной зоны. Таким образом, реализация способа очистки при останове может эффективно дополнять технологию дозирования цинка, нивелируя ее серьезные недостатки.

Еще одним фактором, обусловливающим актуальность проведения очистки в период останова, является возможность удаления при ее проведении не только <sup>58</sup>Со и <sup>60</sup>Со (как в случае применения технологии дозирования цинка), но и других долгоживущих радионуклидов. В [30] на основании опыта эксплуатации французских реакторов типа PWR продемонстрировано, что при проведении очистки в период останова до 15% активности, поступающей в теплоноситель, определяют долгоживущие радионуклиды: <sup>124</sup>Sb, <sup>110m</sup>Ag, <sup>51</sup>Cr, <sup>54</sup>Mn. В [31] на примере энергоблока № 3 АЭС Саttenom 3 (Франция) показано, что при останове реактора в теплоноситель наряду с отложениями продуктов коррозии поступают также альфа-излучающие радионуклиды (их объемная активность возрастает в 50 раз), что создает возможность их удаления с помощью штатной системы очистки I контура.

### УДАЛЕНИЕ ОТЛОЖЕНИЙ ПРОДУКТОВ КОРРОЗИИ ИЗ I КОНТУРА РЕАКТОРОВ ТИПА ВВЭР В ПЕРИОД ОСТАНОВА

Для российских ЯЭУ типа ВВЭР специалистами ВНИИАЭС подготовлен технический регламент удаления отложений из I контура при останове реактора [32]. Предложенные технологические операции очистки названы "мягкой" дезактивацией. Поступление отложений с поверхностей реакторов типа ВВЭР в теплоноситель при останове объясняют снятием электромагнитного поля с тепловыделяющих поверхностей (удерживающего заряженные слабофиксированные продукты коррозии) в результате прекращения электрофоретического или электромиграционного движения носителей заряда при отсутствии теплового потока [33].

Среди положений регламента очистки можно выделить следующие:

перед выводом реактора с мощности часть филь-

тров штатных систем очистки переводятся из  $NH_4^+$ - в  $H^+$ -форму;

за 1—2 сут до останова в теплоносителе максимально повышают концентрацию водорода и прекращают дозирование гидроксидов щелочных металлов;

удаляют из контура водород после ввода в теплоноситель концентрата борной кислоты и начала расхолаживания установки;

расхолаживание установки проводится ступенчато с выдержкой примерно 6-10 ч при температуре 200—220 и такое же время при 120—150°С; при этом дальнейшее расхолаживание продолжается только после снижения уровня активности радионуклидов в теплоносителе;

прекращается работа штатных систем очистки после снижения давления в контуре ниже уровня необходимого для их функционирования.

Если внимательно рассмотреть последовательность технологических операций, проводимых при очистке реактора, то можно увидеть, что на установках типа BBЭР, так же как и на реакторах типа PWR, осуществляется восстановительное разрушение (разрушение благодаря восстановлению элементов, входящих в состав отложений) отложений продуктов коррозии в кислотной среде. Первоначально в контуре повышают концентрацию восстановителя — водорода (параллельно останавливая дозирование в контур щелочных агентов), затем резко снижают значение pH теплоносителя путем ввода концентрата борной кислоты. Соответственно, можно ожидать, что химические реакции, протекающие в контуре реакторов типа ВВЭР в ходе очистки, аналогичны описанным в предыдущем разделе для кислотно-восстановительного этапа усовершенствованного водно-химического режима останова ЯЭУ типа PWR.

При проведении "мягкой" дезактивации I контура энергоблоков ВВЭР-440 Кольской АЭС обнаружено, что максимальный вынос отложений ПК с поверхностей наблюдается при вводе в теплоноситель концентрата борной кислоты (температура 260-300°С) [7]. Активность активированных продуктов коррозии в теплоносителе возрастает в 10-100 раз (до 1.9 × 10<sup>5</sup> Бк/дм<sup>3</sup>). При этом доля условно-растворимых форм существования радионуклидов коррозионного происхождения в теплоносителе составляет 50-60%, что позволяет эффективно удалить их в штатных системах очистки. Сброс отложений с поверхностей при вводе в контур борной кислоты авторы [7] объясняют изменением знака поверхностного заряда частиц продуктов коррозии под действием борат-ионов и увеличением доли их отрицательно заряженных форм существования.

Коэффициент дезактивации при очистке в ходе останова I контура энергоблоков Кольской АЭС составил 1.8—20.0 для различного оборудования [7], что сравнимо с соответствующим показателем при проведении низкоконцентрационной химической дезактивации [34, 35]. При этом в работе [19] показано, что "мягкая" дезактивация I контура реакторов ВВЭР неэффективна для вывода из контура стабильных ПК. Поэтому основной задачей реализации данного способа очистки является иммобилизация на фильтрах долгоживущих радионуклидов.

При "мягкой" дезактивации I контура АЭС Loviisa (Финляндия, реактор ВВЭР-440) по аналогии с реакторами типа PWR для повышения количества удаляемых отложений на этапе расхолаживания реактора в теплоноситель дозируют пероксид водорода [6]. В работе [19] предложено распространить опыт реализации способа очистки I контура с применением пероксида водорода на другие реакторы типа ВВЭР. Однако, как было показано ранее, на установках типа PWR данный реагент применяется на втором этапе разрушения отложений (кислотно-окислительном) для растворения металлического никеля (присутствовавшего в контуре или образовавшегося из феррита никеля в ходе кислотно-восстановительного этапа). Содержание никеля в отложениях продуктов коррозии в I контуре АЭС с реакторами типа

ВВЭР ниже, чем в отложениях в реакторах типа PWR. Так, в отложениях на твэлах АЭС Loviisa содержится 52% железа и 3.5% никеля [36]. Для сравнения, на станциях с PWR основными компонентами отложений на твэлах, наряду с оксидом циркония ZrO<sub>2</sub>, являются феррит и оксид никеля [37–39]. Данный факт объясняется различием конструкционных материалов, применяемых в I контуре установок типа ВВЭР и PWR, и вызывает определенные сомнения в эффективности применения пероксида водорода для удаления отложений продуктов коррозии на установках типа ВВЭР при переходных режимах их работы. Помимо этого, как было указано ранее, применение пероксида водорода может привести к коррозионному растрескиванию аустенитных сталей под напряжением и оказывать негативное влияние на коррозионную обстановку в І контуре ВВЭР.

На АЭС Paks (Венгрия, ВВЭР-440) "мягкая" дезактивация проводится без применения химических реагентов. При этом благодаря форсированной работе фильтров удается достичь вывода из контура значительного количества радионуклидов и снизить дозовые нагрузки на персонал [19]. Подобный результат можно объяснить особенностями принятого для энергоблоков станции Paks водно-химического режима теплоносителя I контура. В 1991-1995 гг. энергоблоки № 1-4 были переведены с аммиачного на гидразин-аммиачный водно-химический режим теплоносителя I контура (энергоблок № 1 с 1992 г., № 2 – с 1991 г., № 3 и 4 в 1994–1995 гг.) [40, 41]. В работе [42] показано, что изменение BXP теплоносителя I контура реакторов типа ВВЭР с аммиачного на гидразинаммиачный приводит к снижению постоянной осаждения продуктов коррозии более чем в 10 раз и, как следствие, повышает эффективность их иммобилизации на штатных фильтрах при проведении очистки в переходных режимах.

Процесс "мягкой" дезактивации I контура установок типа ВВЭР Южно-Украинской АЭС (Украина, ВВЭР-1000) аналогичен регламенту [19]: перед остановом реактора прекращают дозирование в контур щелочных реагентов (в данном случае аммиака), после останова в теплоноситель вводят борную кислоту.

В результате проведения "мягкой" дезактивации энергоблока № 1 Южно-Украинской АЭС в 1994 г. на фильтрах было удалено 31 Ки активности. [Для сравнения, за всю топливную кампанию на фильтре было выведено 326 × 10<sup>10</sup> Бк (88 Ки активности).] При этом радиационный фон в коллекторах парогенератора снизился в 2 раза по сравнению с результатом, полученным в ходе предыдущего останова энергоблока [19].

ТЕПЛОЭНЕРГЕТИКА № 5 2021

В целом из опыта эксплуатации энергоблоков типа BBЭP-1000 можно сделать вывод, что регулярное применение способа "мягкой" дезактивации позволяет стабилизировать радиационную обстановку в I контуре в период выполнения ремонтных работ на приемлемом уровне и отказаться от проведения химической дезактивации для данного типа реакторов [19].

В настоящее время "мягкая" дезактивация І контура не применяется в практике поддержания водно-химического режима теплоносителя. Во многом данный факт обусловлен низким уровнем излучения от I контура реакторов типа ВВЭР: в 5–10 раз ниже, чем на аналогичных энергоблоках с реакторами типа PWR [26].

Также вследствие низкого содержания <sup>58</sup>Со (ввиду отсутствия сплавов на основе никеля в I контуре) и возможности осаждения вводимых в контур соединений на оболочках твэлов на реакторах типа ВВЭР не применяется технология дозирования цинка [26]. В то же время в [43] на основании расчетов для энергоблока № 3 Запорожской АЭС (Украина, ВВЭР-1000) сделан прогноз, что мощность дозы от петель I контура при дозировании цинка уменьшится в 20 раз: с 200 до 9 мкЗв/ч.

### УДАЛЕНИЕ ОТЛОЖЕНИЙ ПРОДУКТОВ КОРРОЗИИ ИЗ I КОНТУРА ТРАНСПОРТНЫХ ЯЭУ В ПЕРИОД ОСТАНОВА

Особенностью способов удаления отложений продуктов коррозии из I контура транспортных ЯЭУ в переходных режимах их работы является реализация всех операций при значениях водородного показателя теплоносителя, соответствующих сильнощелочной среде (pH 10.2–10.4 [44]). Технология дозирования цинка в теплоноситель I контура транспортных ЯЭУ в настоящее время не применяется.

Для транспортных ЯЭУ разработан способ безреагентной дезактивации I контура [9-11]. Удержание или выделение (иммобилизация) на фильтрах рыхлых отложений, поступающих в теплоноситель из активной зоны при действии возмущающих факторов (таких, как останов реактора, включение циркуляционных насосов, увеличение скорости циркуляции), осуществляют на штатных ионообменных фильтрах, установленных на байпасных линиях. В результате действия теплофизических, электростатических и гидродинамических возмущающих факторов концентрация стабильных продуктов коррозии в теплоносителе возрастает в 5–10 раз, активность активированных продуктов коррозии в 10–10<sup>3</sup> раз [10]. При этом продукты коррозии и ассоциированные с ними радионуклиды в условиях высокого значения водородного показателя среды переходят в теплоноситель преимущественно в форме довольно крупных нерастворимых частиц, скорость повторного осаждения которых в несколько раз выше скорости их выведения на фильтрах. Несмотря на это, безреагентная дезактивация, проведенная на стендовой ЯЭУ транспортного назначения, привела к существенному уменьшению толщины отложений на оболочках твэлов в результате их выведения на фильтрах [11]. Переход отложений с поверхности в теплоноситель происходил после останова реактора или при воздействии гидродинамического возмущения в контуре, вызванного увеличением скорости циркуляции теплоносителя [9].

Основное направление повышения эффективности безреагентной дезактивации I контура транспортных ЯЭУ – снижение скорости осаждения перешедших в теплоноситель ПК и активированных продуктов коррозии. Это обусловлено тем, что согласно нормам водно-химического режима I контура транспортных ЯЭУ значение водородного показателя теплоносителя задается довольно жестко и его перевод в кислую область для растворения продуктов коррозии и ассоциированных с ними радионуклидов невозможен. Снизить скорость осаждения переходящих в теплоноситель частиц ПК можно только путем уменьшения их размера с помощью химических реагентов.

В работах [9–11] для достижения этой цели предложено использовать аммиак. Показано, что повышение концентрации реагента в I контуре транспортной ЯЭУ до значения примерно 500 мг/кг приводит к снижению скорости осаждения ПК, поступающих в теплоноситель при переходных режимах работы, более чем на порядок.

В [45] влияние аммиака на размер частиц продуктов коррозии, находящихся в теплоносителе I контура транспортной ЯЭУ, объяснено изменением знака и значения их поверхностных зарядов при действии реагента, что в свою очередь снижает скорости коагуляции и, соответственно, осаждения.

Основной недостаток предложенного метода – его несоответствие существующим нормам ВХР I контура ЯЭУ транспортного назначения: максимальная концентрация аммиака в теплоносителе остановленного реактора, разрешенная отраслевым стандартом [44], составляет 250 мг/кг. Кроме того, при выводе реактора на мощность концентрация аммиака в теплоносителе не должна превышать 100 мг/кг [44]. Таким образом, перед пуском реактора после проведения очистки при повышенной концентрации аммиака теплоноситель необходимо частично заменить, что приведет к образованию большого количества жидких радиоактивных отходов и фактически нивелирует одно из основных преимуществ очистки при переходных режимах.

Эффективным способом снижения скорости осаждения продуктов коррозии при переходных режимах работы в I контуре транспортной ЯЭУ является дозирование в теплоноситель гидразина. В [46] на основе расчетов, а в работе [47] экспериментально показано, что при гидродинамическом возмушении в присутствии гидразина размеры частиц продуктов коррозии в теплоносителе I контура транспортной ЯЭУ ниже, чем при аналогичном возмущающем воздействии без ввода реагента. В результате скорость осаждения долгоживущих радионуклидов, перешедших в теплоноситель при гидродинамическом возмущении в присутствии гидразина, в 2.5-6.0 раз ниже, чем при возмущающем воздействии без дозирования реагента [48, 49].

В [50] показано, что гидразин взаимодействует не только с частицами ПК, перешедшими в теплоноситель, но и с отложениями продуктов коррозии, вызывая рост поступления долгоживущих радионуклидов в теплоноситель в 2–3 раза. Разрушение структуры отложений при воздействии гидразина подразумевает наличие химического или физико-химического взаимодействия между ними. Учитывая более высокий, чем у водорода, восстановительный потенциал гидразина в водной среде [51], можно предположить, что разрушение отложений при воздействии реагента происходит в результате восстановления никеля (по аналогии с кислотно-восстановительным этапом разрушения отложений на установках типа PWR):

$$3\mathrm{Ni}_{x}\mathrm{Fe}_{(3-x)}\mathrm{O}_{4} + 2x\mathrm{N}_{2}\mathrm{H}_{4} \rightarrow 3x\mathrm{Ni}^{0} + (3-x)\mathrm{Fe}_{3}\mathrm{O}_{4} + 2x\mathrm{N}_{2} + 4x\mathrm{H}_{2}\mathrm{O}.$$

При этом в [52] показано, что даже регулярное использование гидразина для разрушения отложений продуктов коррозии не приводит к росту скорости коррозии конструкционных материалов в I контуре транспортной ЯЭУ.

#### выводы

1. Способы удаления отложений продуктов коррозии из I контура ЯЭУ при переходных режимах работы применяются в настоящее время на всех основных типах легководных реакторов под давлением. Регулярное удаление продуктов коррозии позволяет поддерживать стабильную радиационную обстановку в контуре при штатной эксплуатации ЯЭУ с герметичными твэлами и, соответственно, отказаться от сложных и дорогостоящих высококонцентрационных способов химической дезактивации I контура.

2. Наиболее изученными и отработанными как теоретически, так и практически являются способы очистки при останове реакторов типа PWR. В результате последовательного восстановительного и окислительного разрушения отложений в кислой среде продукты коррозии и ассоциированные с ними радионуклиды переходят в теплоноситель преимущественно в ионной форме. Дефекты, образующиеся в защитной оксидной пленке вследствие протекающих химических процессов, нивелируются при выходе реактора на мощность. Основная проблема при очистке в ходе останова реакторов типа PWR – присутствие в составе отложений труднорастворимого минерала – бонаккардита. Для предотвращения образования бонаккардита можно скорректировать BXP I контура и поддерживать водородный показатель теплоносителя на стабильном уровне (pH = 7.4), при этом нельзя допускать значительных колебаний этого показателя.

3. В настоящее время для снижения количества радиоактивных отложений в I контуре реакторов типа PWR широко применяют технологию дозирования цинка. При использовании этой технологии снижается эффективность способа очистки при останове. Однако актуальность проведения подобный очистки сохраняется, поскольку данный способ, во-первых, эффективен для удаления отложений с поверхностей оболочек твэлов, что способствует снижению риска возникновения негативных последствий дозирования цинка, во-вторых, позволяет удалять из контура, помимо <sup>58</sup>Со и <sup>60</sup>Со, альфа-излучающие радионуклиды, <sup>124</sup>Sb, <sup>110m</sup>Ag, <sup>51</sup>Cr, <sup>54</sup>Mn.

4. Процессы, протекающие при очистке в переходных режимах I контура ВВЭР, менее изучены, чем такие же процессы в установках типа PWR. В настоящее время данный факт, а также низкое содержание отложений продуктов коррозии в I контуре ВВЭР обусловливает отсутствие интереса к способам очистки при переходных режимах работы применительно к данному типу реакторов.

5. В качестве одного из вариантов совершенствования способов очистки для реакторов типа ВВЭР, по аналогии с реакторами типа PWR, предложено проводить дополнительно окислительную фазу разрушения отложений путем дозирования в теплоноситель пероксида водорода. В то же время оправданность подобного технологического решения вызывает вопросы из-за низкого содержания в отложениях продуктов коррозии никеля и его соединений, для растворения которых в первую очередь и реализуется кислотно-окислительный этап. Также применение пероксида водорода может приводить к коррози-

ТЕПЛОЭНЕРГЕТИКА № 5 2021

онному растрескиванию аустенитных сталей. Другой вариант совершенствования способов очистки — использование для разрушения отложений на кислотно-восстановительном этапе вместо водорода гидразина, обладающего большим восстановительным потенциалом и снижающего постоянную осаждения продуктов коррозии, переходящих в теплоноситель во взвешенной форме. Однако для использования гидразина для разрушения отложений в I контуре реакторов типа BBЭP требуется дополнительное теоретическое и экспериментальное обоснование.

6. Особенностью проведения очистки I контура транспортных ЯЭУ в переходных режимах является реализация всех технологических операций при значениях водородного показателя теплоносителя, соответствующих сильнощелочной среде. В данных условиях добиться эффективного растворения переходящих в теплоноситель с поверхностей продуктов коррозии практически невозможно. Увеличение времени жизни ПК в теплоносителе и, соответственно, повышение эффективности очистки объясняются уменьшением размера частиц. Для этого могут применяться аммиак и гидразин, введение которых в теплоноситель разрешено нормами BXP. При этом дозирование даже значительно меньшего, по сравнению с аммиаком, количества гидразина (до 50 мг/кг) приводит к снижению скорости осаждения продуктов коррозии и ассоциированных с ними радионуклидов в 2.5-6.0 раз и увеличению доли отложений, поступающих с поверхностей, в 2–3 раза.

#### БЛАГОДАРНОСТЬ

Авторы благодарят докт. техн. наук В.С. Гурского за помощь в обсуждении материалов статьи.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- New primary shutdown and startup chemistry guidelines recently developed for EDF PWRs / S.Taunier, P. Varry, A. Tigeras, M. Bachet, L. Guinard, J.L. Bretelle, A. Rocher // Proc. of Intern. Conf. on Water Chemistry of Nuclear Reactor Systems. Germany, Berlin, 15– 18 Sept. 2008. VGB PowerTech, 2008.
- Development of corrosion product behavior and radiation fields at the Sizewell B PWR from 1995 to 2008 / C. Bates, K. Garbett, K. Hinds, G. Lancaster, M. Mantell, G. Renn // Proc. of Intern. Conf. on Water Chemistry of Nuclear Reactor Systems. Germany, Berlin, 15–18 Sept. 2008. VGB PowerTech, 2008.
- Mailand I., Venz H. Shutdown chemistry an approved method to reduce dose rate // Proc. of Intern. Conf. on Water Chemistry of Nuclear Reactor Systems. Germany, Berlin, 15–18 Sept. 2008. VGB PowerTech, 2008.

- Sawochka S., Leonard M., Alto P. Source term reduction: Impact of plan design on chemistry on PWR shutdown release and dose rates: Technical report. EPRI, 2006.
- Riddle J.M., Alto P. PWR shutdown chemistry practices: Technical report. EPRI, 1998.
- Мероприятия по снижению мощности дозы в помещениях 1-го контура АЭС / В.Г. Крицкий, Ю.А. Радионов, П.С. Стяжкин, Е.В. Зеленина. СПб.: ВНИПИЭТ, 2010.
- 7. Доильницын В.А., Миронов К.В. Малоотходная технология дезактивации первого контура энергоблоков атомных станций // Изв. СПбГТИ (ТУ). 2012. № 17. С. 67–69.
- 8. Динов Т.А., Колев С.Т. Поведение продуктов коррозии в I контуре АЭС с ВВЭР // Теплоэнергетика. 1985. № 12. С. 72–74.
- Безреагентная технология удаления "рыхлых" коррозионных отложений из первого контура стендапрототипа транспортной ЯЭУ / И.С. Орленков, Б.А. Гусев, А.А. Ефимов, Л.Н. Москвин, А.М. Алешин // Технология обеспечения жизненного цикла ЯЭУ. 2016. № 4. С. 45–58.
- Повышение эффективности вывода продуктов коррозии штатными фильтрами очистки теплоносителя из первых контуров водо-водяных реакторов (ВВР) / И.С. Орленков, В.М. Красноперов, Б.А. Гусев, Л.Н. Москвин // Теплоэнергетика. 1998. № 11. С. 17–19.
- Орленков И.С., Москвин Л.Н., Гусев Б.А. Закономерности массопереноса "рыхлых" коррозионных отложений в первых контурах реактора с водным теплоносителем и их практические следствия // Радиохимия. 2010. № 6. С. 500–503.
- 12. Betova I., Bojinov M., Saario T. Start-up and shutdown water chemistries in pressurized water reactors: Research report. Espoo: VTT, 2012.
- Start-up and shutdown practices in BWRs as well as in primary and secondary circuits of PWRs, VVERs and CANDUs: International research report / H. Venz, W. Ruhle, J. Kysela, F. Nordman. Skultuna. A.N.T. International, 2009.
- Stability of oxide films on stainless steel during simulated PWR shutdown and start-up conditions / M. Bojinov, T. Buddas, M. Halin, T. Laitinen, K. Makelä, M. Makelä, T. Saario, P. Sirkiä, K. Tompuri // Proc. of the 8th Conf. Water Chemistry of Nuclear Reactor Systems. UK, Bournemouth, 22–26 Oct. 2000. V. 1. P. 73–78.
- Stress corrosion cracking of stainless steels tested by dynamic loading in oxidizing and reducing PWR primary environment / N. Huin, O. Calonne, S. Berger, B. Devrient // Proc. of the 17th Intern. Conf. on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems – Water Reactor. Canada, Ottawa, 9–13 Aug. 2015. P. 2110–2124.
- 16. Nordmann F., Rochester D. Key emerging issues and recent progress related to plant chemistry/corrosion

(PWRs, VVERs, CANDUs, PHWRs, and auxiliary systems): International research report. A.N.T. International, 2016.

- 17. **Brobst G., Alto P.** PWR shutdown chemistry practices 1998 through 2001: Technical report. EPRI, 2002.
- Sawicki J.A. Evidence of Ni<sub>2</sub>FeBO<sub>5</sub> and *m*-ZrO<sub>2</sub> precipitates in fuel rod deposits in AOA-affected high boiling duty PWR core // J. Nucl. Mater. 2008. V. 374. Is. 1–2. P. 248–269. https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2007.08.014
- Формирование и удаление отложений в 1-ом контуре АЭС с ВВЭР / В.Г. Крицкий, Ю.А. Радионов, И.Г. Березина, Е.В. Зеленина, А.В. Гаврилов, А.П. Щукин, А.И. Федоров, М.Г. Щедрин, А.В. Галанин. СПб.: Береста, 2011.
- Theoretical assessment of bonaccordite formation in pressurized water reactors / Zs. Rak, C.J. O'Brien, D. Shin, A.D. Andersson, C.R. Stanek, D.W. Brenner // J. Nucl. Mater. 2016. V. 474. P. 62–64. https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2016.02.016
- 21. Поведение борной кислоты в 1-ом контуре ВВЭР и ее влияние на массоперенос в активной зоне / А.В. Гаврилов, В.Г. Крицкий, Ю.А. Родионов, И.Г. Березина // Тр. 8-й Междунар. науч.-техн. конф. "Обеспечение безопасности АЭС с ВВЭР". Россия, Подольск, ОАО ОКБ "Гидропресс", 28– 31 мая 2013 г.
- 22. **Odar S.** Historical evolution of coolant chemistry for PWR and VVER plants: 1960 to present; including basis of the guidelines: International research report. A.N.T. International, 2020.
- Experimental evaluation of primary water chemistry for prevention of axial offset anomaly / M.H. Kim, U.C. Kim, C.W. Won, W.Y. Maeng // Thermochim. Acta. 2012. V. 542. P. 80–88. https://doi.org/10.1016/j.tca.2011.12.011
- 24. The addition of Zn to the primary reactorc for enhanced PWSCC resistance / J.N. Esposito, G. Economy, W.A. Byers, J.B. Esposito, F.W. Pement, R.J. Jacko, C.A. Bergmann // Proc. of the 5th Intern. Symp. on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems Water Reactors. USA, La Grange Park, 25–29 Aug. 1991. P. 495.
- Zn injection in pressurized water reactors laboratory tests, field experience and modeling: research report / I. Betova, M. Bojinov, P. Kinnunen, T. Saario. Espoo: VTT, 2011.
- 26. Юрманов В.А., Белоус В.Н. Перспективы дозирования цинка в теплоноситель отечественных АЭС // Матер. V Межотраслевой науч.-техн. конф. "Проблемы и перспективы развития химического и радиохимического контроля в атомной энергетике" (Атомэнергоаналитика 2009). Сосновый Бор, 22–24 сентября 2009 г.С. 139–170.
- 27. Харитонова Н.Л., Тяпков В.Ф. Анализ поведения соединений цинка в условиях I контура на АЭС с водо-водяными энергетическими реакторами // Теплоэнергетика. 2018. № 11. С. 87–96. https://doi.org/10.1134/S0040363618110036

- Fruzzetti K., Alto P. Pressurized water reactor primary water zinc application guidelines. EPRI, 2006.
- 29. White G., Alto P. Materials reliability program: mitigation of stress corrosion crack growth in nickel-based alloys in primary water by hydrogen optimization and zinc addition. EPRI, 2010.
- Analysis of primary coolant corrosion product effect on solid waste source term / W. Xiaoxia, Z. Liying, L. Zhuoran, Y. Wei, L. Song // Proc. of the 25th Intern. Conf. on Nuclear Engineering (ICONE25). China, Shanghai, 2–6 July 2017. https://doi.org/10.1115/ICONE25-66945
- Genin Jb., Jobert T., Engler N. The OSCAR-FP V1.4 code simulation of fission product and alpha emitter contamination in PWR circuits // Proc. of the 21st Intern. Conf. on Water Chemistry in Nuclear Reactor Systems (NPC 2018). USA, San Francisco, 9–14 Sept. 2018.
- 32. Технологический регламент проведения предремонтных "мягких" дезактиваций оборудования первых контуров энергоблоков АЭС с реакторами ВВЭР-1000. М.: ВНИИАЭС, 1994.
- Брусаков В.П. Закономерности выделения веществ на теплопередающих поверхностях под действием термоэлектрических эффектов // Атомная энергия. 1971. Т. 30. Вып. 1. С. 10–14.
- 34. Murray A., Eckhardt D., Weisberg S. Dilute chemical decontamination process for pressurized and boiling water reactor applications // Nucl. Technol. 1985. V. 71. Is. 2. P. 482–496. https://doi.org/10.12182/NIT85\_423700

https://doi.org/10.13182/NT85-A33700

- Murray A. A chemical decontamination process for decontaminating and decommissioning nuclear reactors // Nucl. Technol. 1986. V. 74. Is. 3. P. 324–332. https://doi.org/10.13182/NT86-A33835
- 36. **Zmitko M., Alto P.** Characteristic of corrosion product in the loop and VVER plant primary system: Technical report. EPRI, 1999.
- Sandler Y.L. Structure of PWR primary corrosion product // Corrosion. 1979. V. 35. Is. 5. P. 205–208. https://doi.org/10.5006/0010-9312-35.5.205
- Chen G. On the interaction between fuel crud and water chemistry in nuclear power plants: Report. Nyköping: SKI, 2000.
- Chemical analysis of fuel crud obtained from Korean nuclear power plants / J.-W. Yeon, I.-K. Choi, K.-K. Park, H.-M. Kwon, K. Song // J. Nucl. Mater. 2010. V. 404. Is. 2. P. 160–164. https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2010.07.024
- Hydrzine-hidrate water chemistry regime and operation of fuel elements / V.I. Pashevich, D.V. Pashevich, G. Bogancs, P. Tilky // Proc. of the Technical Committee Meeting "Influence of water chemistry on fuel cladding behavior". Czech Republic, Rez, 4–8 Oct. 1993.
- Influence of hydrazine primary water chemistry on corrosion of fuel cladding and primary circuit components / V. Iourmcmov, D.V. Pashevich, G. Bogancs, P. Tilky, J. Schimk, T. Pinter // Proc. of the Technical Commit-

ТЕПЛОЭНЕРГЕТИКА № 5 2021

tee Meeting on Water Chemistry and Corrosion Control of Cladding and Primary Circuit Components, Czech Republic, Hluboka nad Vltavou, 28 Sept.–2 Oct. 1998.

- Primary coolant chemistry in VVER units / J. Kysela, M. Zmitko, V.A. Yurmanov, V.F. Tiapkov // J. Nucl. Eng. Des. 1996. V. 160. Is. 1–2. P. 185–192. https://doi.org/10.1016/0029-5493(95)01096-3
- 43. Мальцева Т.В., Горпинченко О.Н., Гуменюк Д.В. Влияние дозирования цинка на мощность дозы от петель первого контура для энергоблоков PWR и прогнозные оценки для ВВЭР-1000 // Ядерная и радиационная безопасность. 2017. № 1. С. 62–65.
- 44. ОСТ 10002-95. Нормы качества воды первого и третьего контуров реакторной установки судов департамента морского транспорта Российской Федерации с водо-водяными реакторами типа КЛТ-40. М.: РНЦ "Курчатовский институт", 1995.
- 45. Гусев Б.А. Разработка и совершенствование технологий очистки контуров ЯЭУ с водяным теплоносителем от продуктов коррозии: дис.... докт. техн. наук. СПб.: НИТИ, 2014.
- 46. Комплексное решение проблем радиоэкологической безопасности объектов атомной энергетики, промышленности и флота / Б.А. Гусев, В.Н. Епимахов, А.А. Ефимов, Г.Г. Леонтьев, А.Л. Москвин, Л.Н. Москвин и др.; под общ. ред. Москвина Л.Н. СПб.: BBM, 2009.
- 47. Использование гидразин-гидрата в технологии безреагентной дезактивации первого контура ЯЭУ транспортного назначения / С.Н. Орлов, А.А. Змитродан, Р.В. Фоменков, Б.А. Гусев // Матер. конф. молодых специалистов "Инновации в атомной энергетике". М.: НИКИЭТ, 2017.
- 48. **Орлов С.Н., Змитродан А.А., Мысик С.Г.** Влияние гидразина на перераспределение отложений продуктов коррозии в I контуре транспортных ядерных энергетических установок на остановленном реакторе // Теплоэнергетика. 2018. № 4. С. 54–59. https://doi.org/10.1016/0029-5493(95)01096-3
- 49. Орлов С.Н., Змитродан А.А., Мысик С.Г. Повышение эффективности очистки теплоносителя I контура транспортных ЯЭУ от α-излучающих радионуклидов // Теплоэнергетика. 2019. № 7. С. 21–26. https://doi.org/10.1134/S0040363619070063
- 50. Орлов С.Н., Змитродан А.А., Жижин А.В. Влияние гидразина на поведение взвесей и отложений продуктов коррозии в первом контуре ЯЭУ транспортного назначения // Сб. трудов 21-й ежегод. конф. молодых специалистов по ядерным энергетическим установкам. Подольск, 10–11 апреля 2019 г. С. 267–272.
- 51. Рабинович В.А., Хавин З.Я. Краткий химический справочник. М.: Химия, 1978.
- 52. **Орлов С.Н., Змитродан А.А.** Влияние дозирования гидразина на эффективность удаления активированных продуктов коррозии из теплоносителя первого контура транспортной ЯЭУ // Технологии обеспечения жизненного цикла ЯЭУ. 2019. № 3. С. 26–33.

## Methods of Removing Corrosion Product Deposits from the Primary Circuit of Light-Water Reactors under Transient Operating Conditions (Review)

S. N. Orlov<sup>a, \*</sup>, A. A. Zmitrodan<sup>a</sup>, and V. V. Krivobokov<sup>a</sup>

<sup>a</sup>Aleksandrov Research Institute of Technology, Sosnovy Bor, Leningrad oblast, 188540 Russia \*e-mail: Orlov.S.N. 1989@yandex.ru

**Abstract**—In this paper, methods for removing corrosion product deposits from the primary circuit of lightwater reactors with pressurized coolant under transient operating conditions are considered. The analysis of these methods, which are successfully used in the main types of light-water reactors, such as PWRs, VVERs, and nuclear marine propulsion reactors, has shown that the promising lines for their development are the selection of chemical reagents that do not violate the water chemistry of the coolant and provide the effective removal (disintegration or dissolution) of corrosion product deposits and experimental validation of their use. To disintegrate the deposits in the VVER-type reactors, hydrazine can be used; hydrazine and ammonia can be used for this purpose in marine nuclear propulsion reactors. The formation on the surface of fuel assemblies of bonaccordite (Ni<sub>2</sub>FeBO<sub>5</sub>) as a result of coolant boiling is a serious problem that may arise during the purification of the primary circuit from corrosion product deposits under transient conditions in the PWRs. To prevent the formation of this compound, it is proposed to adjust the water chemistry of the primary coolant so that the pH value of the medium is at 7.4 throughout the entire reactor's operational period. The mutual influence of the methods for removing corrosion product deposits under transient operating conditions of nuclear reactors and the technology of injecting zinc into the primary circuit coolant has been analyzed. It has been shown that the technological solutions proposed can complement each other and, despite widespread applications of the zinc-injection technology, the purification methods still remain topical under transient operating conditions of the reactor. The purification methods under investigation have proven their applicability to the basic light-water reactors, such as PWRs and VVERs, as well as nuclear marine propulsion reactors.

*Keywords:* light-water reactor, primary circuit coolant, corrosion product deposits, decontamination, water chemistry of the coolant, primary coolant purification system