



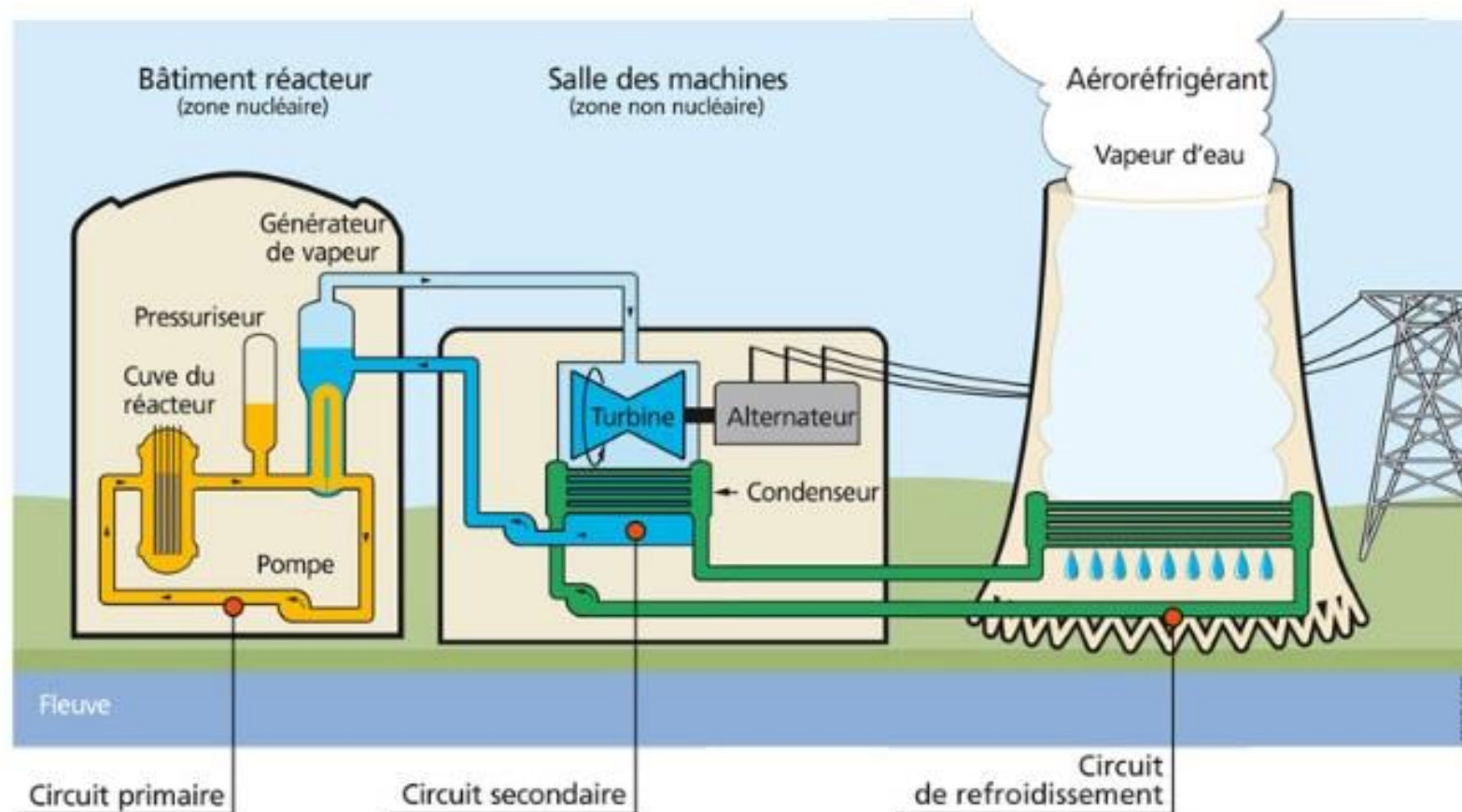
Chimie et Radiochimie en centrale REP

Plan

- **Chimie du circuit primaire** (Bore/Lithium-Hydrogène -Polluants - Injection de Zinc....)
- **Radiochimie du circuit primaire** (surveillance de l'étanchéité du gainage combustible)
- **Chimie du circuit secondaire** (pH, Hydrazine, pollutions, conservation à l'arrêt..)
- **Générateurs de vapeur** (encrassement, colmatage, IGA..)
- **Radiochimie du circuit secondaire** (surveillance de l'étanchéité du faisceau tubulaire GV)
- Chimie des circuits auxiliaires.
Questions/Réponses
- Questions/Réponses

Finalités

- Contribuer à l'intégrité et à la durée de vie des différents matériels de l'installation; dans le respect des exigences de sûreté, de sécurité de radioprotection et tout en limitant au maximum l'impact sur l'environnement.



Rappels

Unités usuelles à EDF

- **Chimie**

- $\text{mg/kg} = \text{ppm}$ (partie par million) -> Mesure des réactifs de conditionnement

- $\mu\text{g/kg} = \text{ppb}$ (partie par billion) -> Mesure des impuretés (traces)

(γ en argot EDF)

- $\text{cc/Kg TPN} = \text{cm}^3 \text{ par Kg à } 1\text{b et } 0^\circ\text{C}$ (H_2 dissous au RCP)

- $\text{pH} = -\text{Log} [\text{H}^+]$

sans unité toujours exprimé à 25°C

- (ramené à 25°C par calcul pour le circuit secondaire, en fonction des réactifs de conditionnement.

- (mesuré à 25°C pour les autres circuits)

- **Radiochimie**

$\text{Bq} = 1$ désintégration par seconde

- MBq/T dans le circuit primaire

- Bq/L dans le secondaire, circuits auxiliaires, rejets,

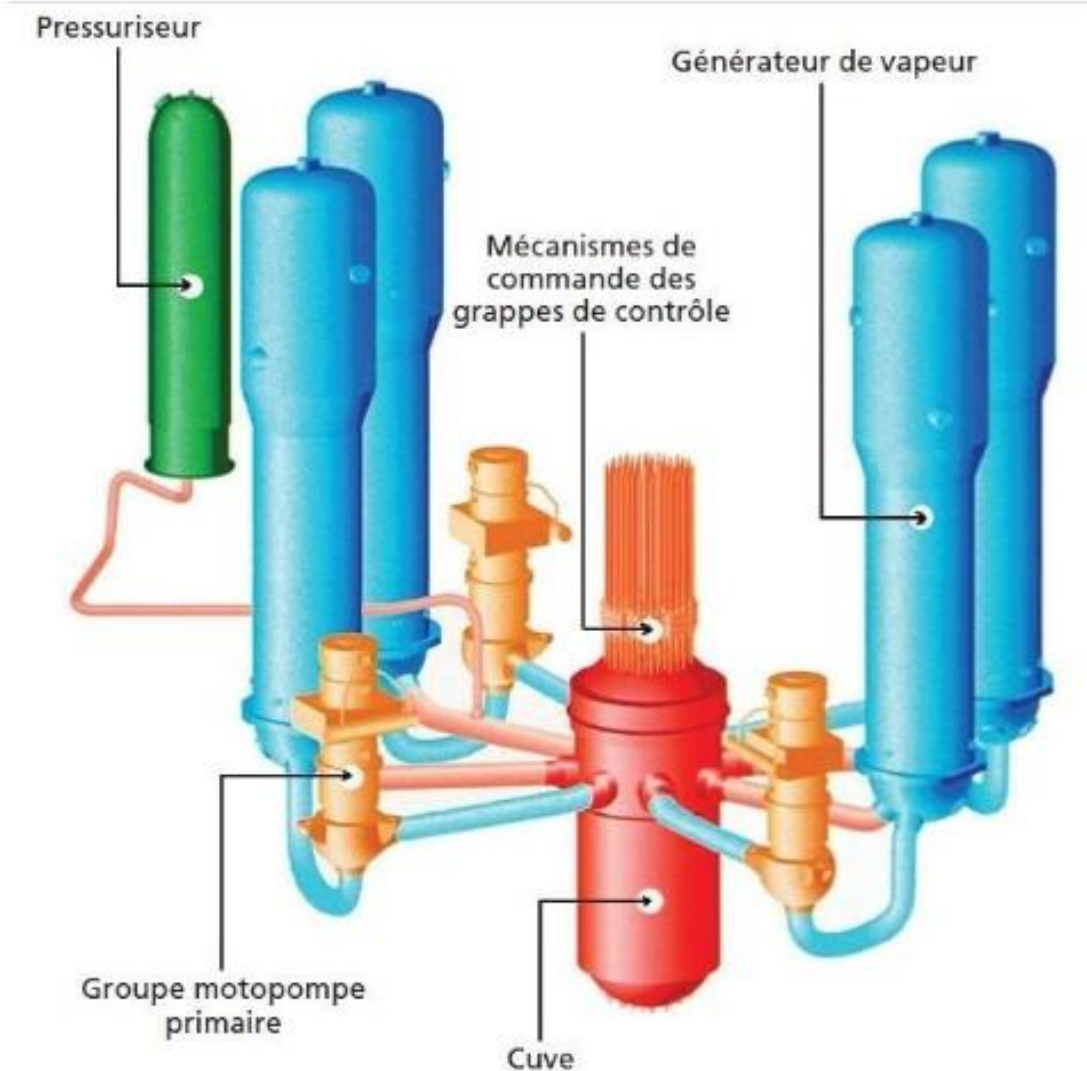
- **Mesure chimiques vs mesures radiochimiques**

$1 \text{ MBq/T de Co60} = 0,00000002 \text{ mg/Kg}$

Plan

- **Chimie du circuit primaire** (Bore/Lithium-Hydrogène -Polluants - Injection de Zinc....)
- **Radiochimie du circuit primaire** (surveillance de l'étanchéité du gainage combustible)
- **Radiochimie du circuit primaire** (origine des doses, mise à l'arrêt avec oxygénation)
- **Chimie du circuit secondaire** (pH, Hydrazine, pollutions, conservation à l'arrêt..)
- **Générateurs de vapeur** (encrassement, colmatage, IGA..)
- **Radiochimie du circuit secondaire** (surveillance de l'étanchéité du faisceau tubulaire GV)
- Chimie des circuits auxiliaires.
Questions/Réponses
- Questions/Réponses

Circuit primaire - Rappels



Quelques ordres de grandeur:

Matériaux :

- Cuve tuyauteries : acier Inox
- Gaine combustible : Zircaloy
- Tubes GV : Inconel (600 ou 690)

Surface totale en contact avec le fluide primaire $\approx 40000\text{m}^2$

Débit $\approx 23000 \text{ m}^3/\text{h}$ par pompe

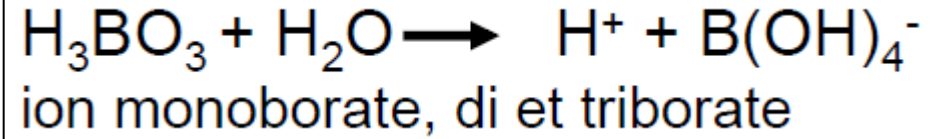
Masse d'eau : 300T (900 MWe) - 360T (1300MWe)

Pression = 155b

T° entrée cœur = 289°C

T° sortie cœur = 324°C

Chimie du circuit primaire

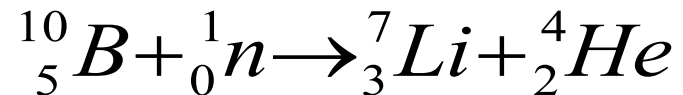


- **Choix de l'acide borique**

- Solubilité élevée – espèce répandue - Section de capture des neutrons importante
- Stabilité physique et chimique
- Acide faible à basse température ($\text{pK}_a \approx 9,24$ à 25°C) ! **pH d'une solution à 2000ppm $\approx 5,5$**
- Bore naturel = mélange de deux isotopes ^{10}B ($\approx 20\%$) et ^{11}B (80%)
- Pas de corrosion des matériaux du circuit primaire induite par l'acide borique dans les *conditions normales de fonctionnement du RCP*.

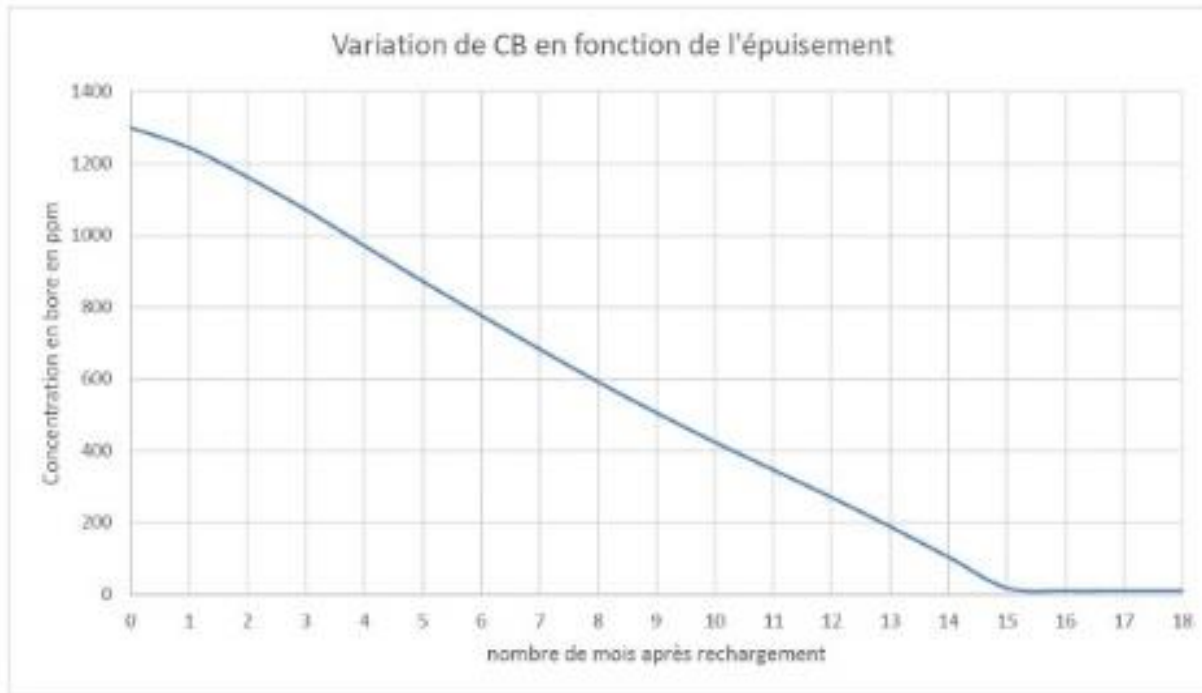
⚠ **Rejets d'acide borique (CMR) ≈ 3 à 4 T/an/réacteur**

Réactions principales:



Concentrations

- La teneur en bore évolue au cours du cycle de 2000 ppm (mg/kg) en arrêt jusqu'à 0 lors du fonctionnement en « stretch-out »
- Environ 900 ou 1300ppm en début de cycle selon enrichissement du combustible
- Dilution d'environ 3 ppm par jour pour compenser l'usure du combustible



- Mesure en continu (boremètre neutronique)
- Validée périodiquement par de mesures manuelles (titrimétrie)

Exemple d'évolution de la cB (réacteur 1300 MWe)

Le lithium

- Utilisé sous **forme d'hydroxyde de lithium** (LiOH)
- Neutralise l'acide borique pour se placer à un pH optimum: **pH = 7,2 à 300°C**
($\text{pH}_{\text{Neutralité}} \approx 5,7$ à 300°C)
- Base forte, solubilité limitée

- Choix de la base
 - **Soude et potasse** :
 - risque de concentration + corrosion visserie interne
 - s'activent en ^{24}Na et ^{42}K , émetteurs gamma
 - **Ammoniaque** peu stable: décomposition par radiolyse

- Utilisé sous forme de Li **enrichi à 99,9%** en ^7Li pour minimiser la production de tritium (10€/g)
 - Li naturel = 7,5% de ^6Li et 92,5% en ^7Li

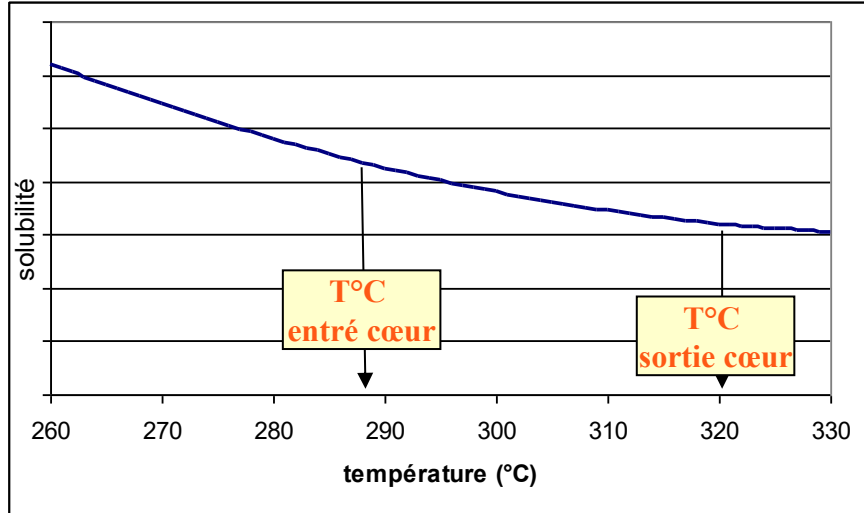
- ^7Li : produit "naturellement" par activation de ^{10}B ; pas de PA gênant

[Li] doit être limitée pour minimiser les risques :

de corrosion de la gaine combustible (épaisseur de ZrO_2)
de fissuration des inox et bases Ni

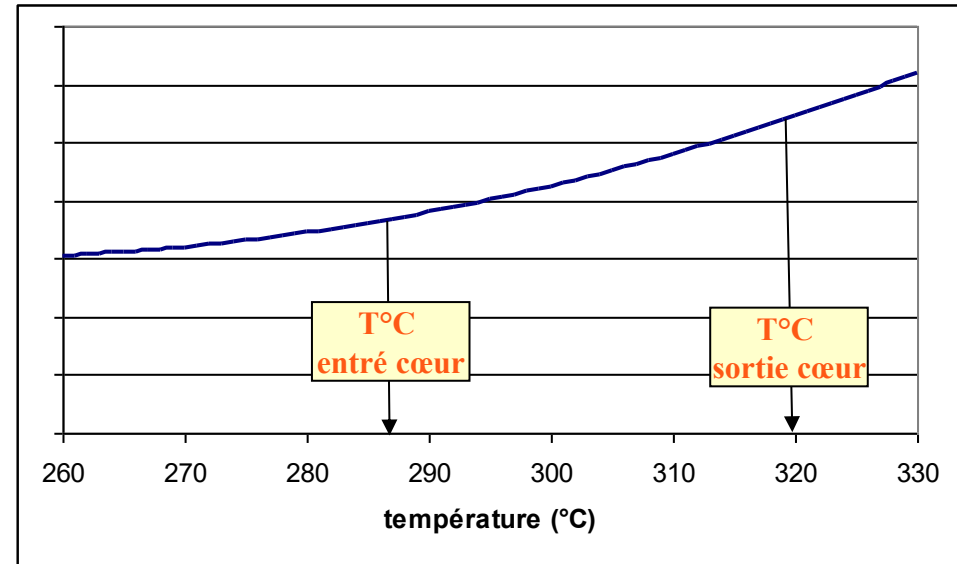
Influence du pH

Exemple 1: Solubilité de la magnétite en fonction de la température à pH= 6,5



La solubilité diminue entre l'entrée et la sortie du cœur
 → à pH=6,5, précipitation des oxydes dans le cœur

Exemple 2: Solubilité de la magnétite en fonction de la température à pH= 7,4



La solubilité augmente entre l'entrée et la sortie du cœur
 → à pH=7.4 dissolution des oxydes dans le cœur

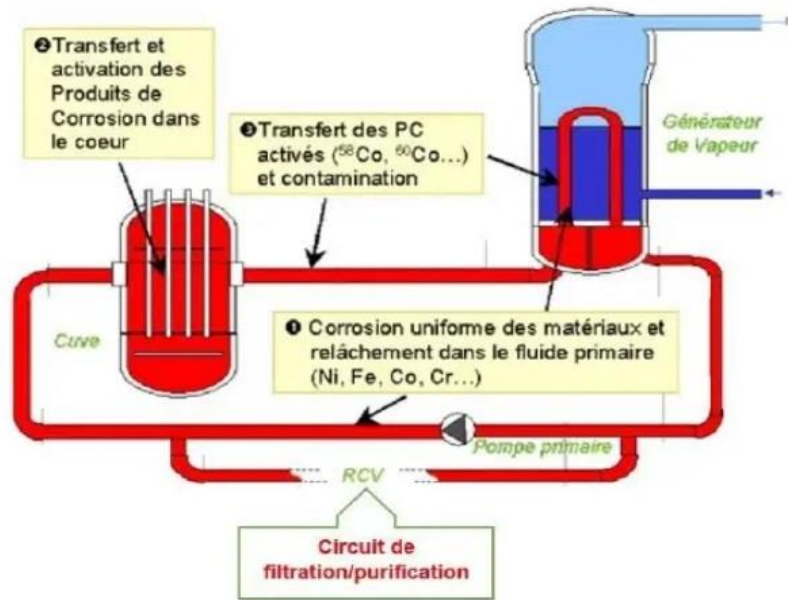
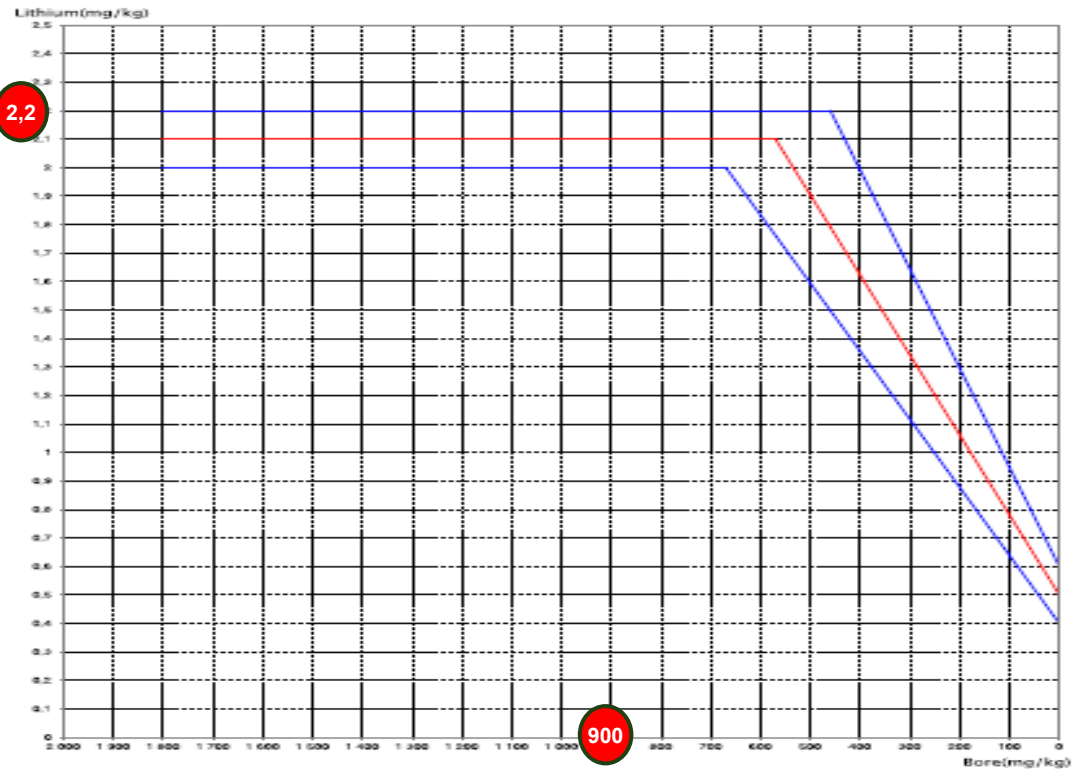


Tableau II - 7 : Principaux radionucléides présents dans le circuit primaire

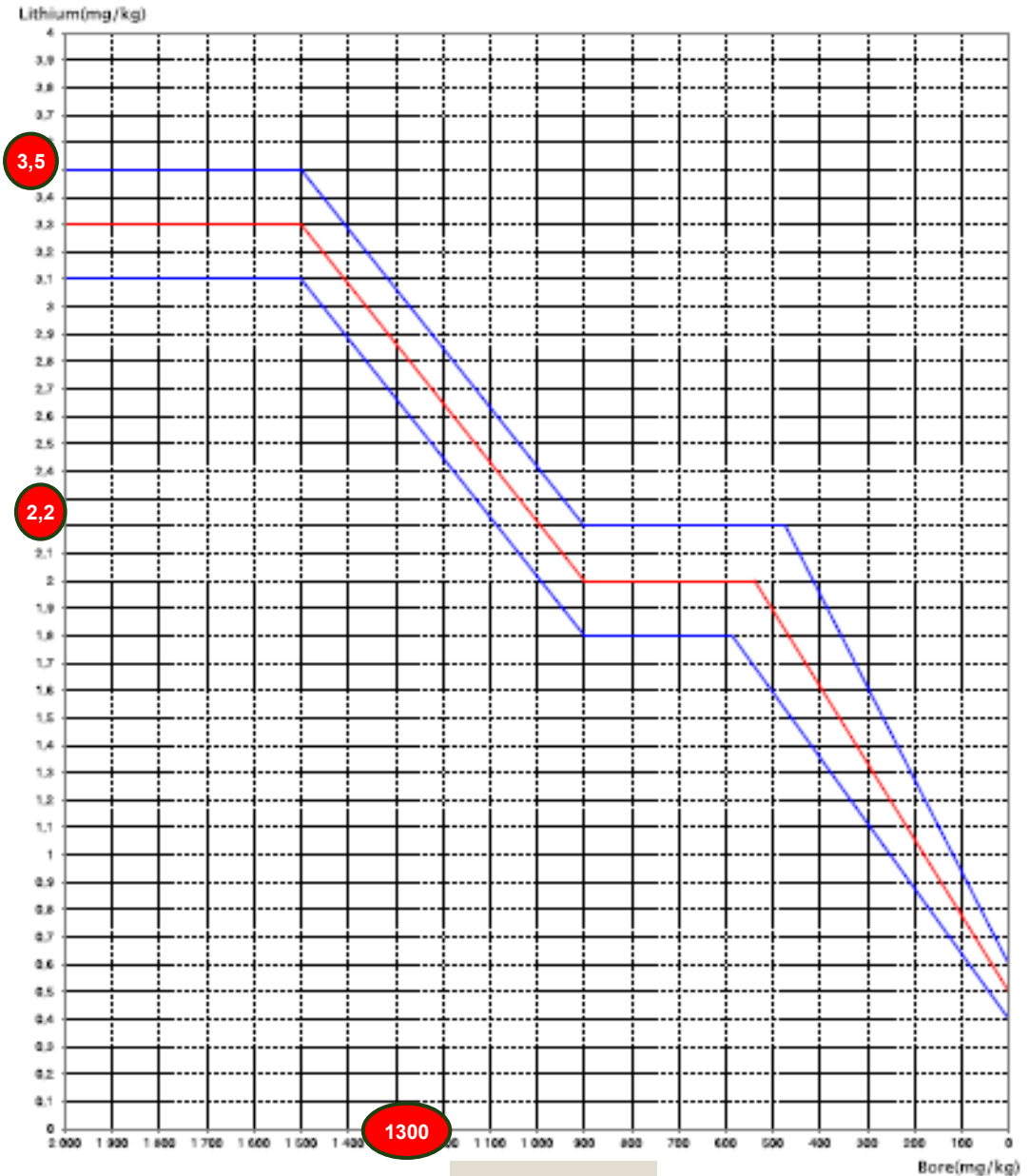
Isotope d'origine	⁵⁸ Ni	⁵⁹ Co	⁵⁸ Fe	⁵⁴ Fe	⁵⁰ Cr	¹⁰⁹ Ag	¹²¹ Sb	¹²³ Sb
Isotope radioactif	⁵⁸ Co	⁶⁰ Co	⁵⁹ Fe	⁵⁴ Mn	⁵¹ Cr	^{110m} Ag	¹²² Sb	¹²⁴ Sb
Type de désintégration	β ⁺ , γ	β ⁻ , γ	β ⁻ , γ	β ⁺ , γ	β ⁺ , γ	β ⁻ , β ⁺	β ⁻	β ⁻ , γ
Isotope issu de la désintégration de l'isotope radioactif	⁵⁸ Fe	⁶⁰ Ni	⁵⁹ Co	⁵⁴ Cr	⁵¹ V	γ ¹¹⁰ Cd, ¹¹⁰ Pd	β ⁺ , γ ¹²² Te, ¹²² Sn	¹²⁴ Te
Temps de demi-vie	71 j	5,3 a	45 j	313 j	28 j	249 j	2,7 j	60 j

Coordination Bore/lithium

Lithium = Mesures manuelles
1 ou plusieurs fois par jour
(Spectro-Absorption Atomique)



Paliers 900 et N4



Paliers 1300

Hydrogène

- Gaz réducteur: abaisse le potentiel rédox

L'hydrogène sert à minimiser:

- la radiolyse: réduit les concentrations en O_2 et H_2O
décomposition de l'eau $H_2O \rightarrow O_2, H_2O_2$
- l'oxygène apporté par les appoints d'eau et de bore

- Mesure en continu (H_2 -mètre à filament de palladium)
- Validée par mesure manuelles périodiques (Séparateur de phase)

Mais l'hydrogène favoriserait la fissuration des tubes de GV en alliage 600.

Limite basse :

- 5-10 Ncm^3/kg suffisent pour combattre la radiolyse
- 20-30 Ncm^3/kg minimisent espèces oxydantes transitoires

Limite haute :

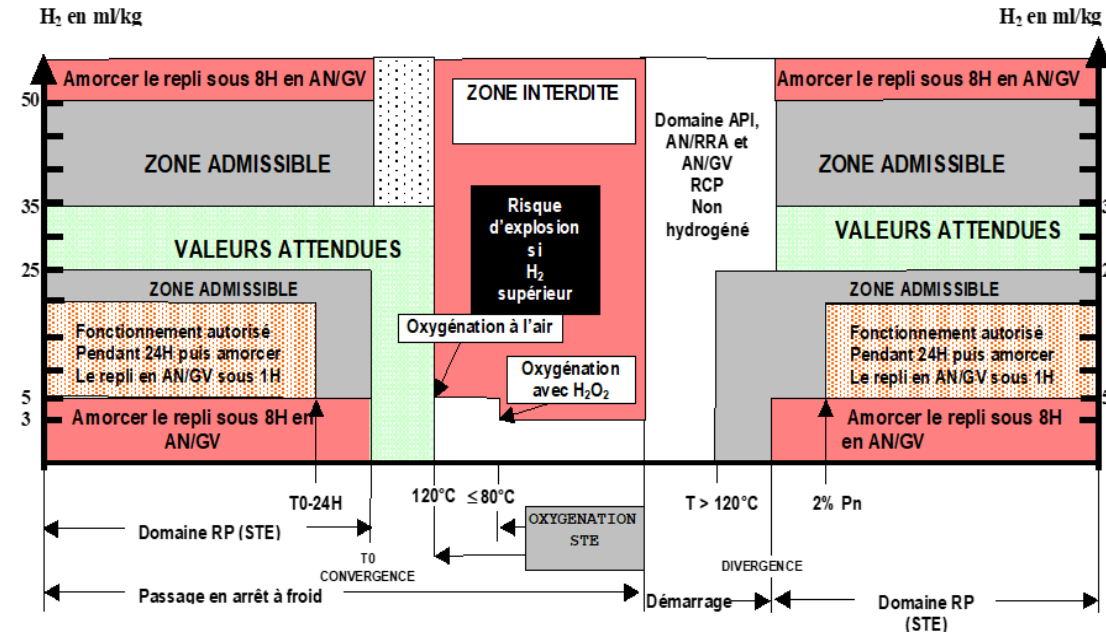
- Risques d'hydruration de la gaine combustible
- CSC de l'alliage 600

Limite de conception : 50 Ncm^3/kg

Optimum :

25 à 35 Ncm^3/kg

DIAGRAMME ARRET A FROID AVEC OXYGENATION ET DEMARRAGE



Présence d'oxygène gazeux dans toutes les capacités en lien avec le circuit primaire, risque d'explosion → Inertage azote avant ouverture

Polluants surveillés

Oxygène

- Risques d'augmentation de la corrosion généralisée et du relâchement (inox, base Ni, Zr...)
- Corrosion inter-granulaire et corrosion sous contrainte des aciers inoxydables,
Origine : Appoints acide borique

Chlorures, fluorures

- risque de corrosion sous contrainte des aciers inoxydables à haute température, notamment avec concomitance d'oxydants
- risque de corrosion des gainages en Zircaloy (Fluorures)

Sodium

- Risques de corrosion généralisée des gaines de combustible
- fissuration de la visserie des internes de cuve en acier inoxydable
- fissuration côté primaire des tubes GV (bases Ni)

Calcium, magnésium, aluminium

- risque de dépôt de zéolithes sur les gaines (en présence de silice)

Sulfates:

- indicateur d'autres produits soufrés
- risque : CSC des aciers inoxydables (avec O₂, Cl)
- Origine : Décomposition des résines

Silice:

- risque de dépôt de zéolithes sur les gaines (composées de Ca, Mg, Al + Si)
- Origines : Dissolution des média filtrants (fibre de verre) + Talon dans eau déminéralisée
- Forme colloïdale, mal retenue sur filtre et déminéraliseurs

Mesures manuelles au
Laboratoire
(Différentes techniques)



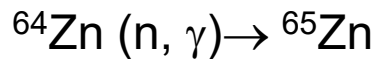
impact environnemental : rejets de bore pour déconcentration silice

Injection de Zinc

Mode d'action présumé:

- Diffusion dans l'oxyde
- Substitution du Co et donc réduction de l'activité déposée
- Inhibition de l'incorporation du Co (^{58}Co et ^{60}Co) et donc du développement de la CsC (Zones Inconel)

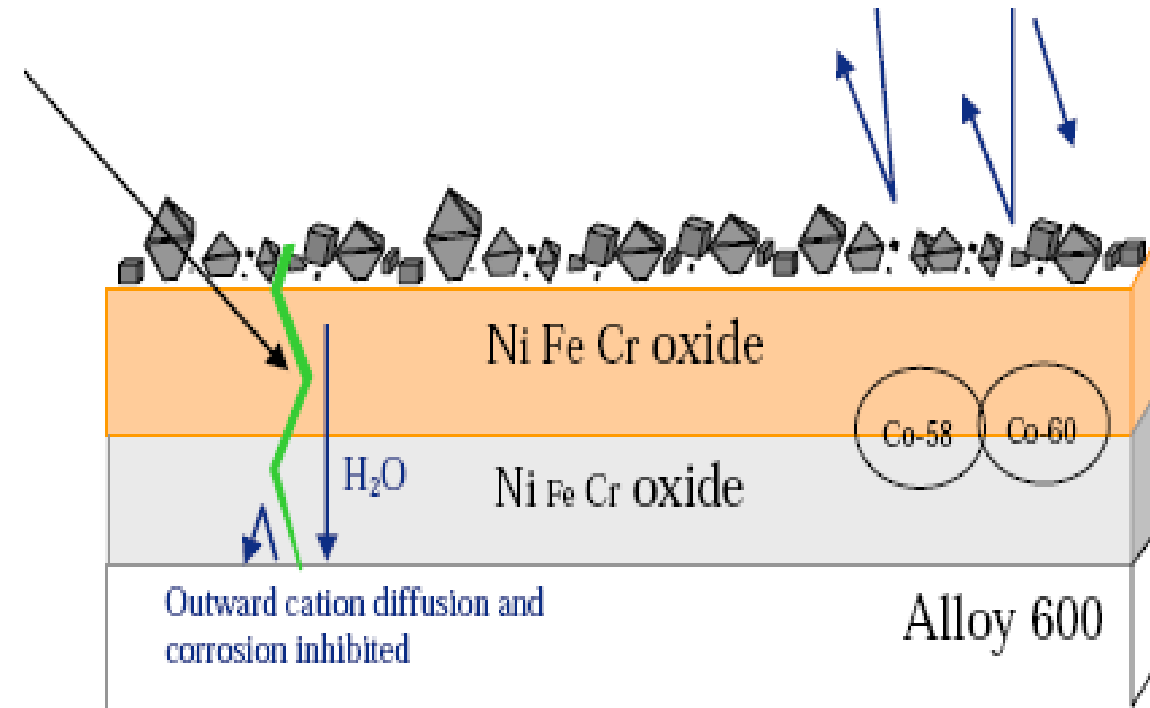
On ajoute du **Zn appauvri en ^{64}Zn** (< 1%): acétate de Zn



^{65}Zn : émetteur γ (1100 keV) ; période de 244 jours

Teneurs visées dans le fluide primaire : 5-15 $\mu\text{g}/\text{kg}$ en Zn (effet RP) ou 15-30 (effet matériaux)

Non encore généralisée sur l'ensemble des réacteurs, déploiement en cours depuis années 2010 (expérimentation à Bugey 2004/206)



Arrêt d'un réacteur avec ouverture (rechargement combustible)

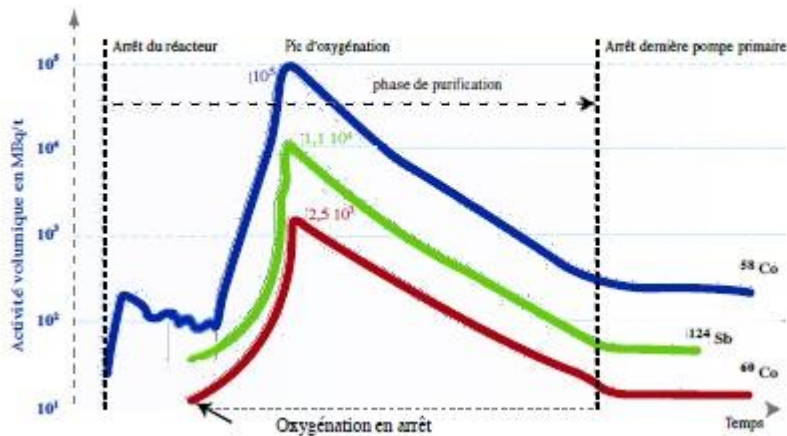
Importantes modifications des paramètres physico-chimiques

Paramètre	En marche	A l'arrêt	Action	Conséquences
Bore	0 à 5 ppm	> 2000 ppm	Borication	Milieu plus acide
Lithium	0,5 ppm	0 à 0,5 ppm	Pas d'ajout de Li	Milieu plus acide
Hydrogène	30 cm ³ /kg	0 cm ³ /kg	Dégazage(N ₂) +injection H ₂ O ₂	Milieu moins réducteur
Oxygène	< 10 ppb	> 8000 ppb	Passage sous air +injection H ₂ O ₂	Milieu oxydant
Pression	155 b	1 b		Déséquilibre pression crayons/RCP
Température	304 °C	25°C		Modification des solubilités

Oxygénation du fluide primaire

- Le passage d'un milieu (réducteur à oxydant) , conduit à une mise en solution rapide des produits de corrosion (Co58-Co60) déposés sur les structures ,
- Brusque augmentation de la radioactivité du fluide primaire (lorsque la teneur en O2 est suffisante > 1 mg/kg)
- Relâchement « bloqué » on va donc purifier le fluide primaire (filtration/déminéralisation) afin d'éviter toute re-déposition sur les parties « hors flux » qui conduirait à surcroit de dosimétrie pour les intervenants lors des opérations de maintenance.

ÉVOLUTION DE L'ACTIVITÉ VOLUMIQUE DE L'EAU PENDANT LA MISE EN ARRÊT À FROID



(valeurs moyennes pour une tranche de 900 MW)

Spectre de radionucléides présents :

Activité déposée (en GBq/m²) dans le circuit primaire :

AD moy (GBq/m ²)	Avant oxygénation & purification						Après oxygénation & purification						
	CIRCUITS	⁵⁸ Co	⁶⁰ Co	⁵⁴ Mn	⁵⁸ Fe	¹²⁴ Sb	^{110m} Ag	⁵⁸ Co	⁶⁰ Co	⁵⁴ Mn	⁵⁸ Fe	¹²⁴ Sb	^{110m} Ag
RCP		3,32	1,53	0,16	0,07	0,07	0,05	3,08	1,29	0,13	0,08	0,12	0,04
RCV		0,99	0,23	0,03	0,01	0,04	0,14	1,30	0,38	0,05	0,02	0,06	0,39
RRA		0,79	0,18	0,03	0,01	0,03	0,04	1,10	0,38	0,07	0,06	0,08	0,06
REN		2,84	0,19	0,14	0,09	0,57	1,98	1,71	0,52	0,13	0,03	0,12	0,60
RIS		1,61	0,48	0,06	0,03	0,07	0,08	1,63	0,66	0,12	0,04	0,09	0,03

Plan

- **Chimie du circuit primaire** (Bore/Lithium-Hydrogène -Polluants - Injection de Zinc....)
- **Radiochimie du circuit primaire** (surveillance de l'étanchéité du gainage combustible)
- **Chimie du circuit secondaire** (pH, Hydrazine, pollutions, conservation à l'arrêt..)
- **Générateurs de vapeur** (encrassement, colmatage, IGA..)
- **Radiochimie du circuit secondaire** (surveillance de l'étanchéité du faisceau tubulaire GV)
- Chimie des circuits auxiliaires.
Questions/Réponses
- Questions/Réponses

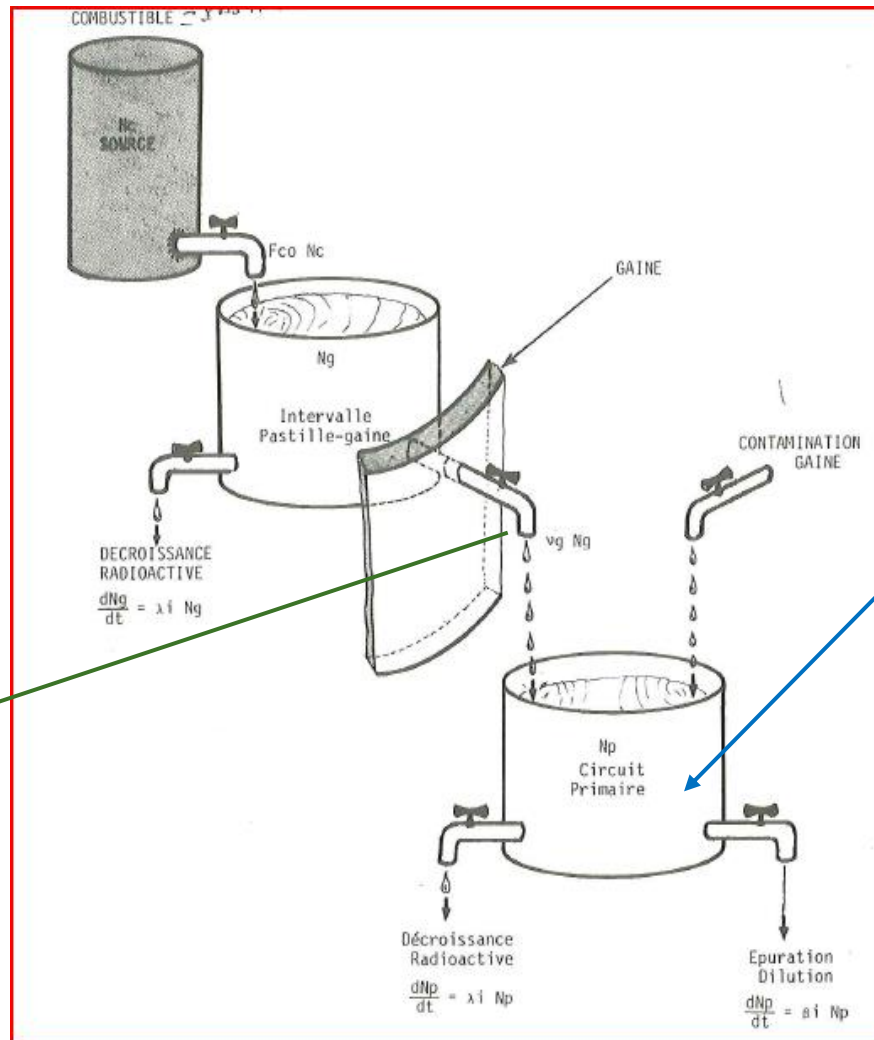
Quels radionucléides dans le fluide primaire ?

- **Des produits de corrosion** activés (Co58, Co60, Cr 51, Fe 55, Sb124, Ag 110m) activités faibles en fonctionnement
- **Des Produits d'activation :**
 - N16 et N17 : activation neutronique de O16 et O17 , gammas très énergétiques, mais de courte période radioactive (7 et 4 s)
 - H3 activation du bore 10 (à l'origine de 85% de l'activité du tritium donc de ses rejets)
 - C14 principalement activation de l'azote dans le fluide primaire
 - A41 (activation de l'argon 40 de l'air) permet de détecter des entrées d'air
- **Des produits de fission**
 - Gaz rares, Iodes, Cs, Srquelques MBq/t en fonctionnement (impuretés déposées à l'extérieur des gaines combustible $\approx 0,2$ g, ou issues de l'alliage de Zircaloy)

Surveillance en continu (Chaines KRT mais plutôt a vocation « incidente »)
Surveillance manuelle (Activité Gamma Globale + Spectrométrie Gamma)

Produits de fission

En France, on autorise un réacteur à fonctionner (dans certaines limites) avec des pertes d'étanchéité du gainage combustible (défaut combustible) → pas d'impact direct sur la sûreté.



Le ou les assemblages non étanches sont identifiés lors de l'arrêt, pendant le déchargement combustible (ressuage « au mat »)

Image de la taille du défaut

L'activité mesurée dans le fluide primaire résulte de la combinaison de nombreux paramètres

- ▶ Jeu pastille gaine
- ▶ Taux d'irradiation du/des crayon(s) inétanche(s)
- ▶ Puissance du/des crayon(s) inétanche(s)
- ▶ Type d'assemblage (UO_2/MOX)
- ▶ Et typologie des défauts

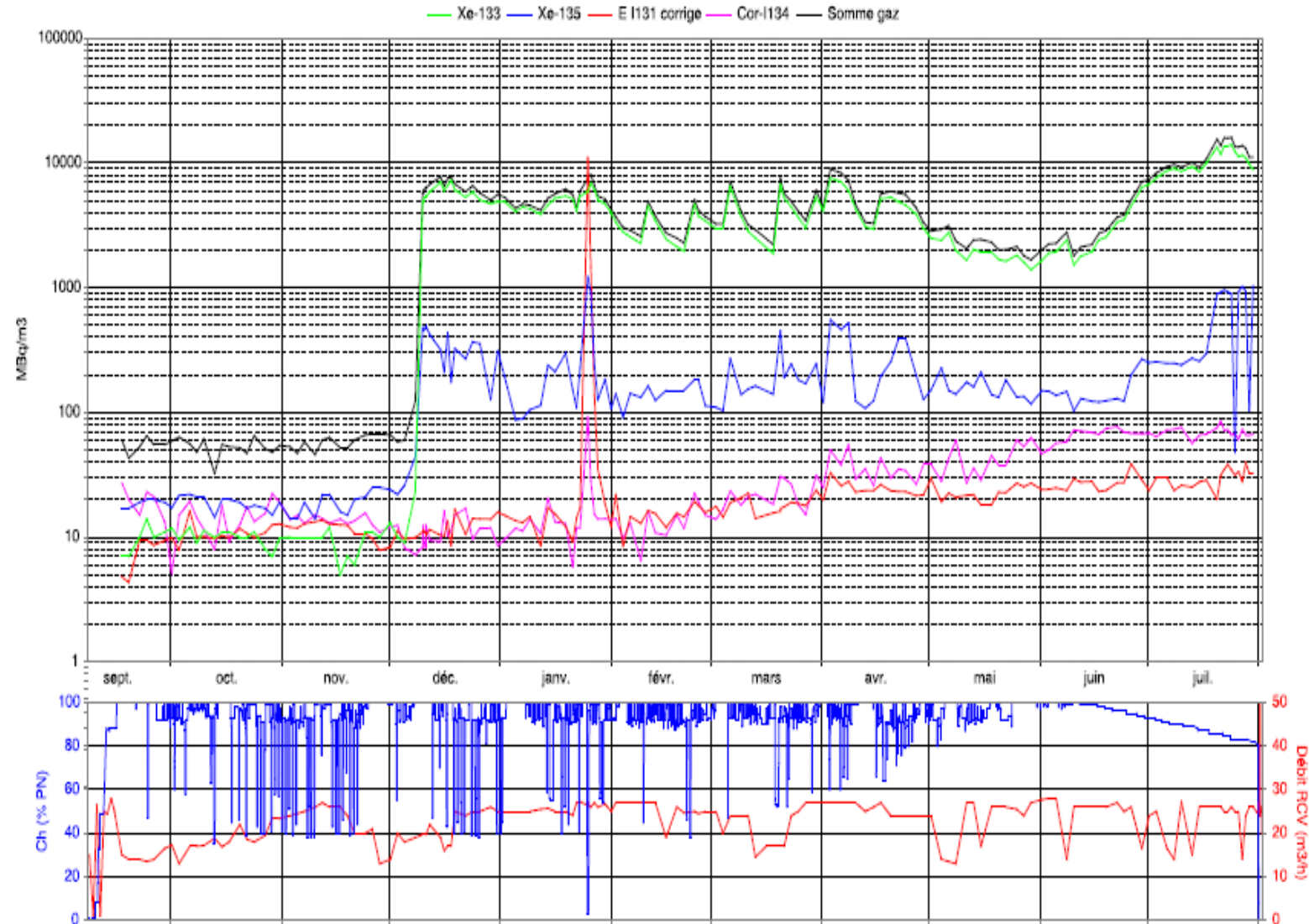
Détection de l'apparition d'un défaut

Apparition d'un défaut

- Augmentation du ^{133}X
- Inversion du rapport $^{133}\text{Xe}/^{135}\text{Xe}$

Présence d'un défaut si

- $^{133}\text{X} > 185 \text{ MB/t}$
 - $^{133}\text{Xe}/^{135}\text{Xe} > 0,9$
- Les gaz rares sont systématiquement les premiers à être émis dans le fluide primaire.
 - Mais en fonction de la « gravité » du défaut, on peut avoir des Iodes, des Césiums, voire de la matière fissile,



Surveillance en présence d'un défaut

Comme on ne peut pas calculer un débit de fuite, le fonctionnement avec un défaut combustible, va être limité par l'atteinte de valeurs limites pour certains paramètres:

- Somme des gaz : indicateur de l'impact environnemental

$$\sum \text{Gaz} = \text{Xe133} + \text{Xe133m} + \text{Xe 135} + \text{Xe138} + \text{Kr85m} + \text{Kr87} + \text{Kr88}$$

- Eq¹³¹I : limitation des conséquences radiologiques en cas de cas d'accident (protection de la population autour du site)

$$\text{Eq I131} = \text{I131} + \text{I132}/30 + \text{I133}/4 + \text{I134}/50 + \text{I135}/10 \text{ (pondération par facteur de dose)}$$

- I 134 (et émetteurs α) : indicateur de la dissémination de matière fissile dans le circuit primaire

Xe133 = 5,2 J
Xe133m = 2,2 J
Xe 135 = 9,1h
Xe138 = 14,2 m
Kr85m = 4,5h
Kr87 = 1,4h
Kr88 = 2,8h

Périodes radioactives

I131 = 8 J
I132 = 2,3 h
I133 = 20,8 h
I134 = 52,6 m
I135 = 6,6 h

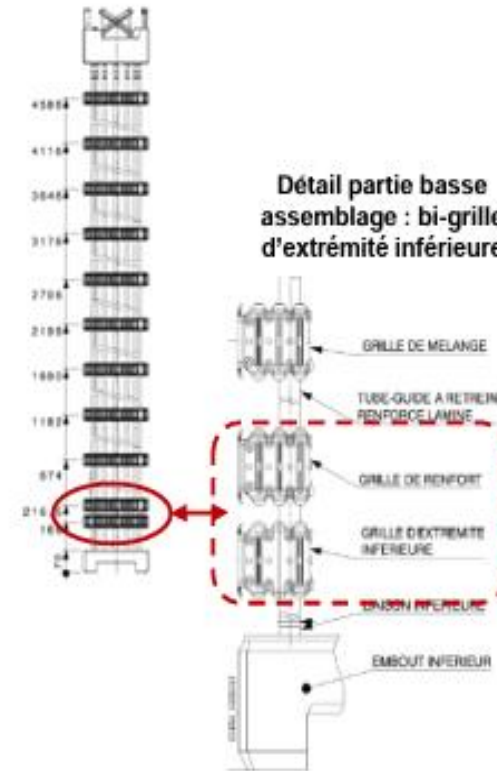
Causes principales de perte d'étanchéité

- ▶ Les corps migrants
- ▶ Les défauts de fabrication
- ▶ Le fretting grille
- ▶ Les phénomènes d'hydruration primaire et secondaire

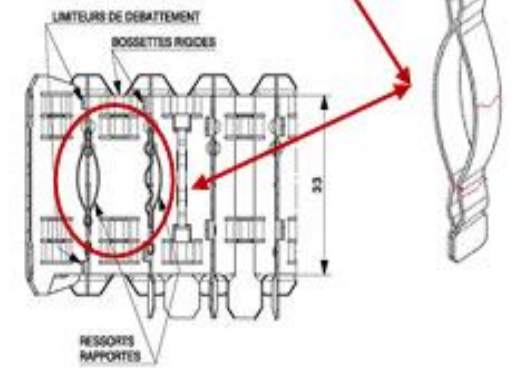
Fretting

- Cattenom 3 en 2001
92 crayons « percés » sur 28 assemblages
- Taishan 1 en 2021
CsC des ressorts de maintien

Squelette assemblage

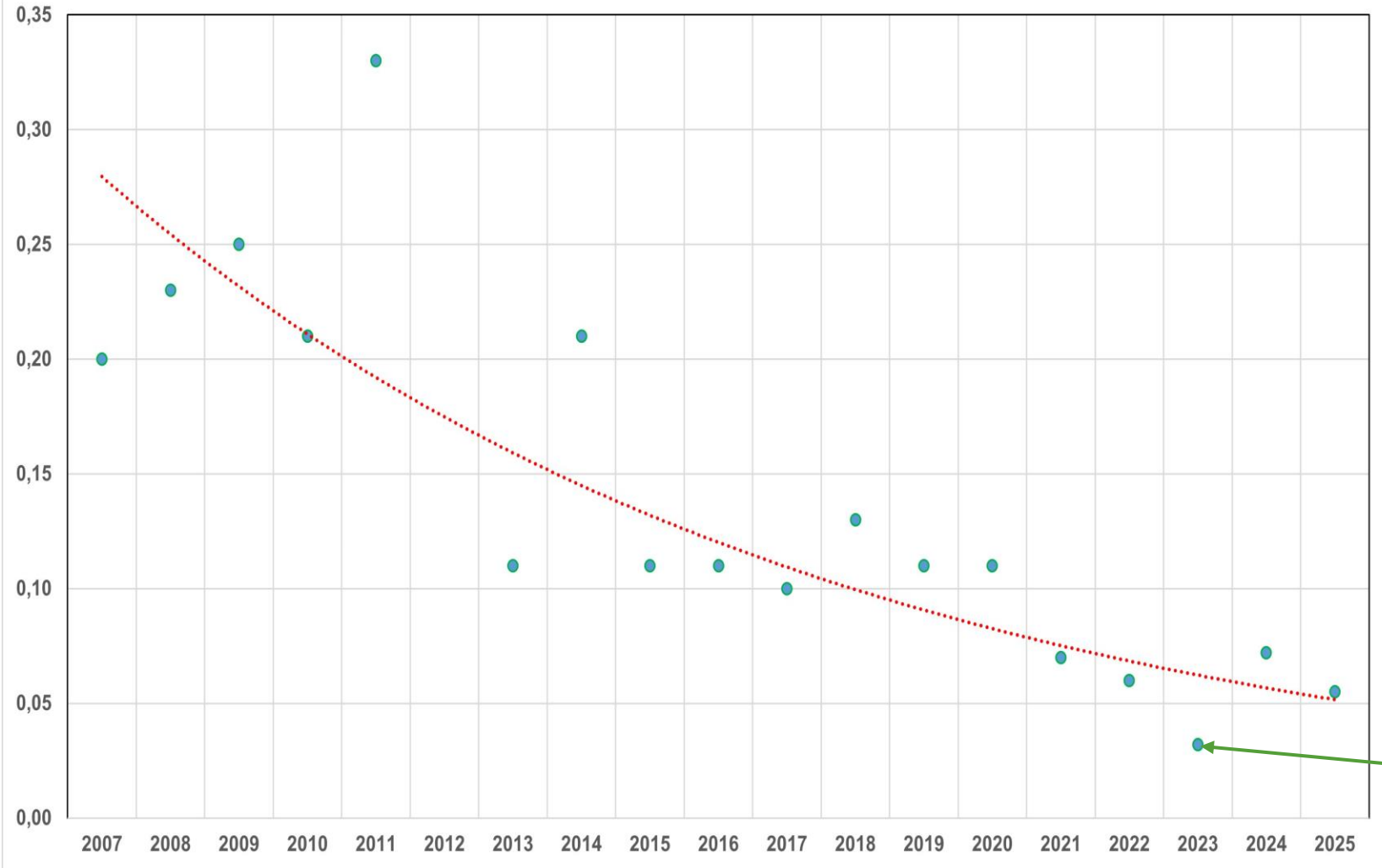


Détail ressorts rapportés sur plaque de grille



Taux de défaillance

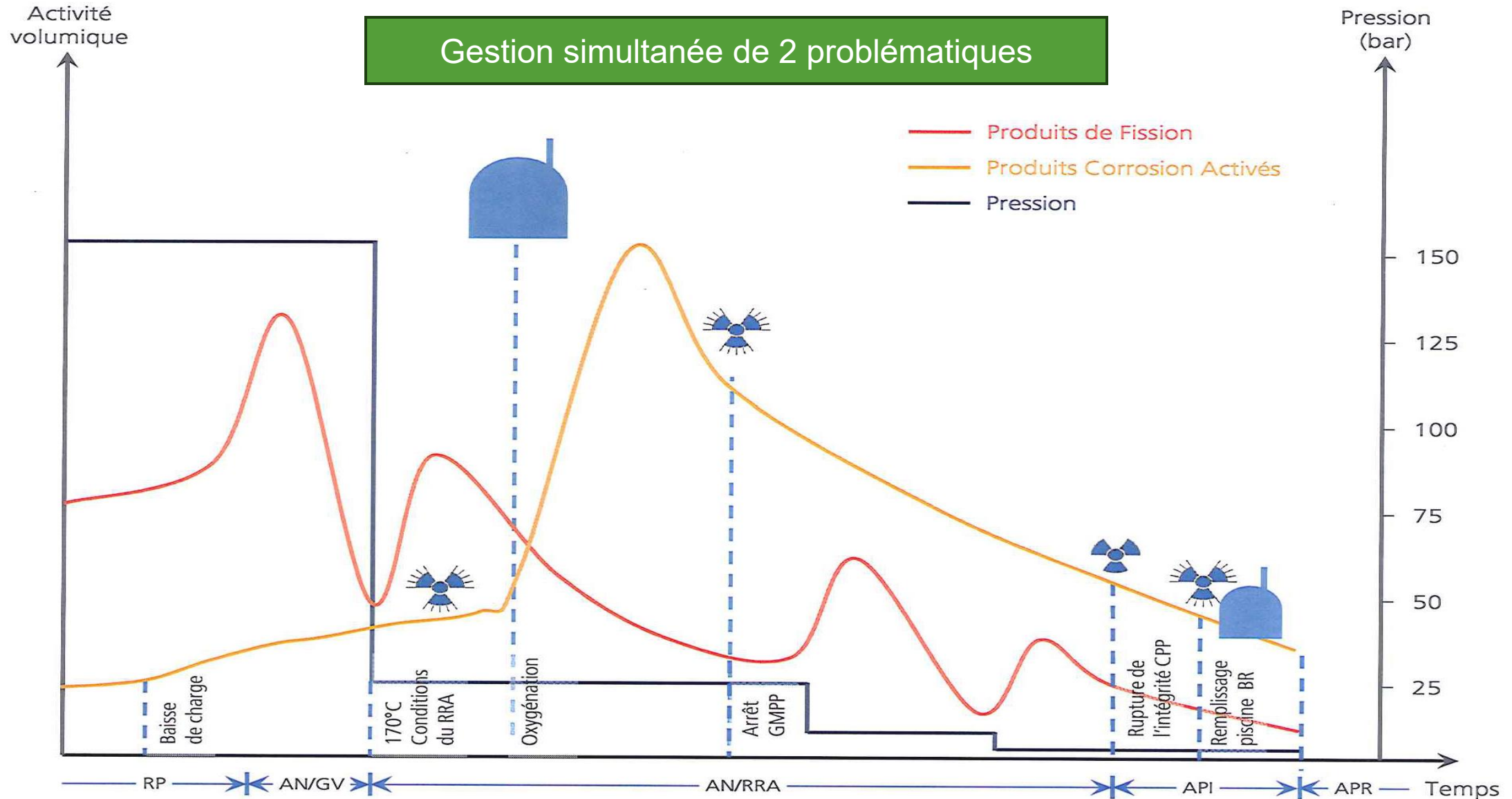
Taux de défaillance = $\text{Nb assemblages non étanches} / \text{Nb assemblages déchargés dans l'année}$



- Améliorations fabrication des assemblages
 - Grilles de maintien
 - Elimination défauts de soudure
- (Démarche FME
- (Foreign Material Exclusion)

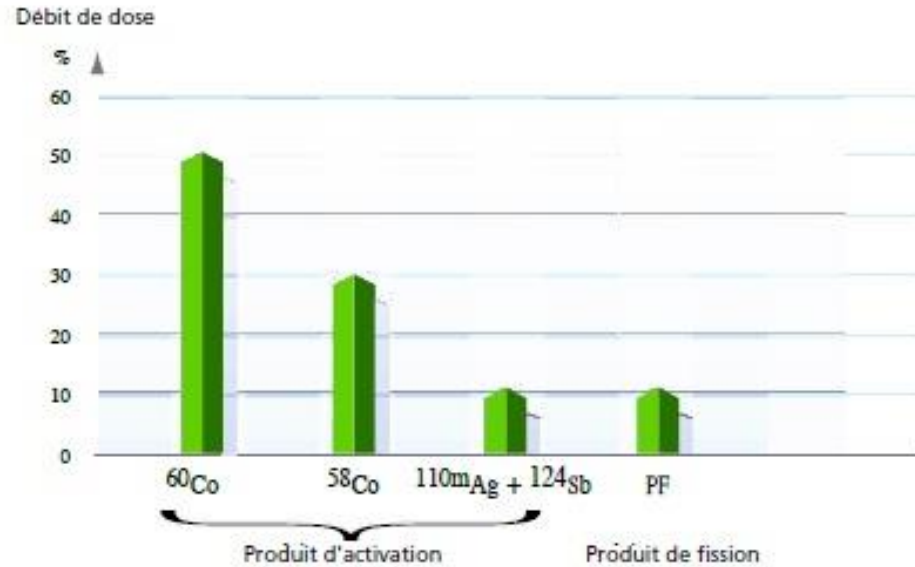
2023 0,032 %
2 ANE pour 6250
Assemblages déchargés

Arrêt en présence de PC ET de PF



Impacts dosimétriques

EN MOYENNE 90% DES DOSES SONT DUES AUX PRODUITS D'ACTIVATION



^{60}Co

Période = 5,27 ans

$E = 1332 \text{ keV}$

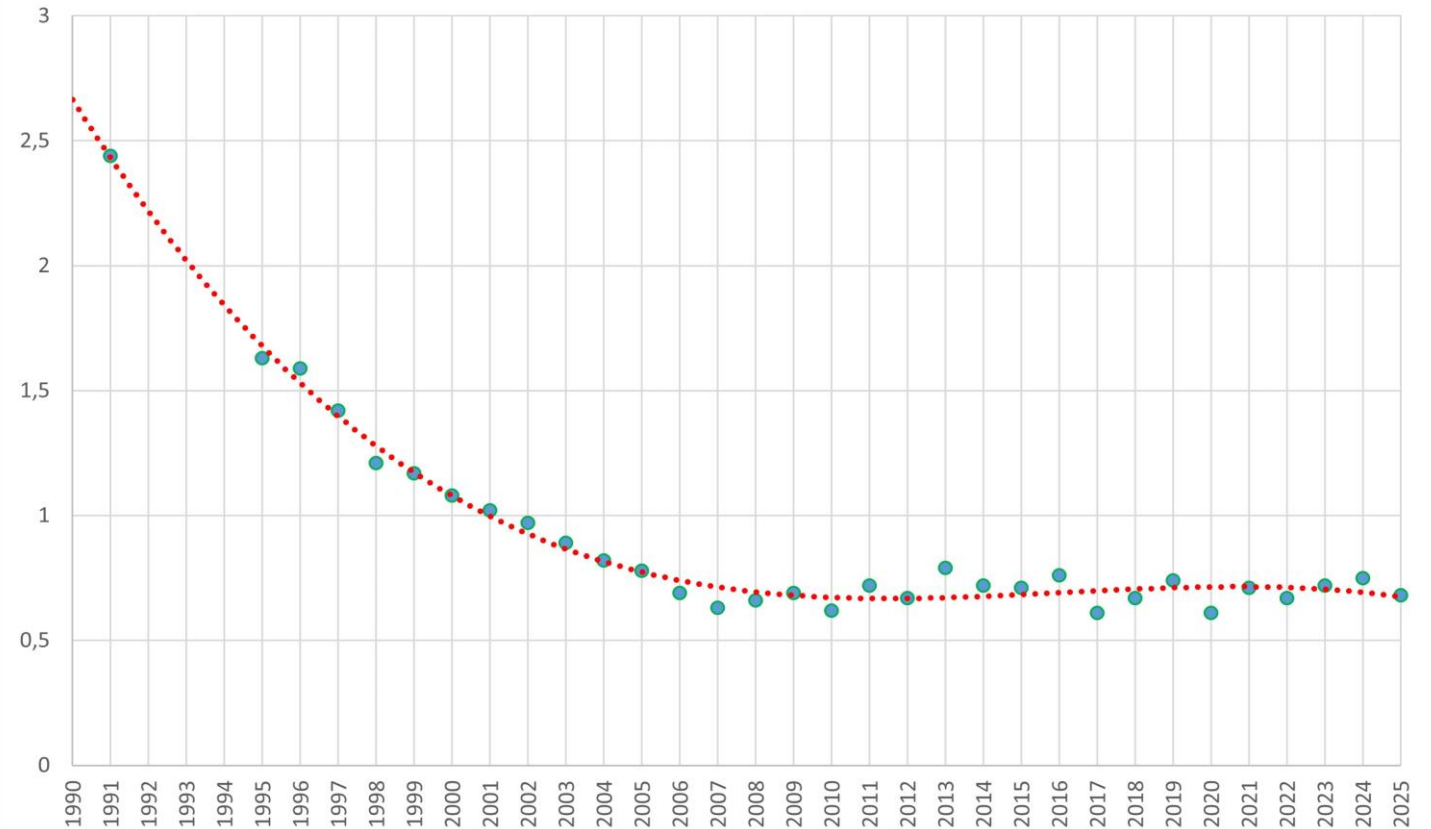
$E = 1173 \text{ keV}$

$1\text{g} = 4^{13} \text{ Bq}$

$1\text{Bq} = 9,67^{-17} \text{ Sv/s}$

1g source ponctuelle à $1\text{m} \approx 15 \text{ Sv/h}$

Evolution de la Dose opérationnelle collective moyenne, par réacteur (en hSv)



Une dose collective de 1 H.Sv est la dose reçue par un groupe de cent personnes ayant reçu chacune 10 mSv ou bien par un groupe de 1 000 personnes ayant reçu chacune 1 mSv.

Purification du circuit primaire

Palier 900

Circuit RCV

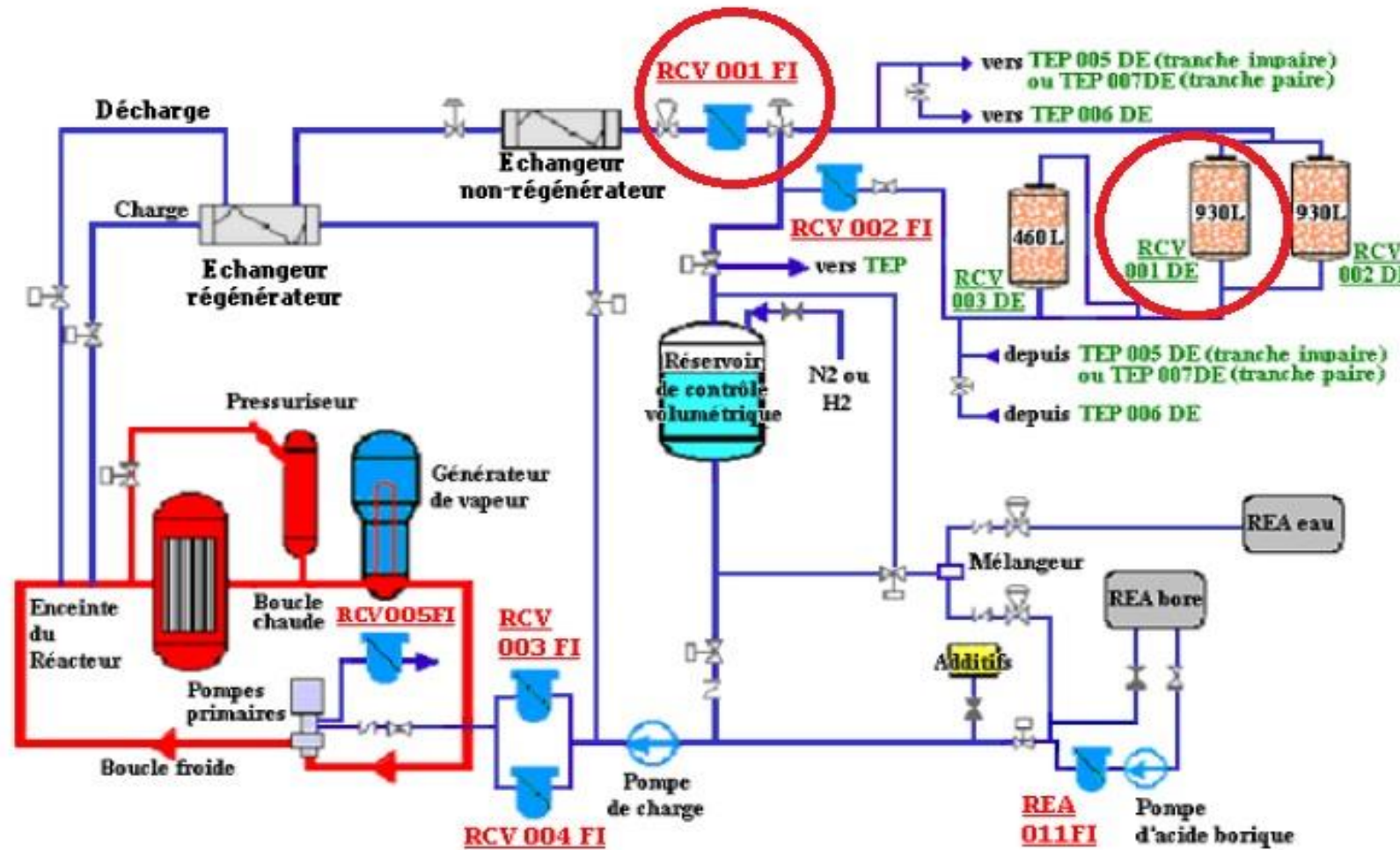


Schéma de principe du circuit RCV sur le palier 900 MWe

Le fluide primaire est purifié (filtration + déminéralisation) en permanence $Q \approx 13,5$ ou 27 t/h

Filtres et résines Déchets FMA-VC (faible et moyenne activité à vie courte)

Plan

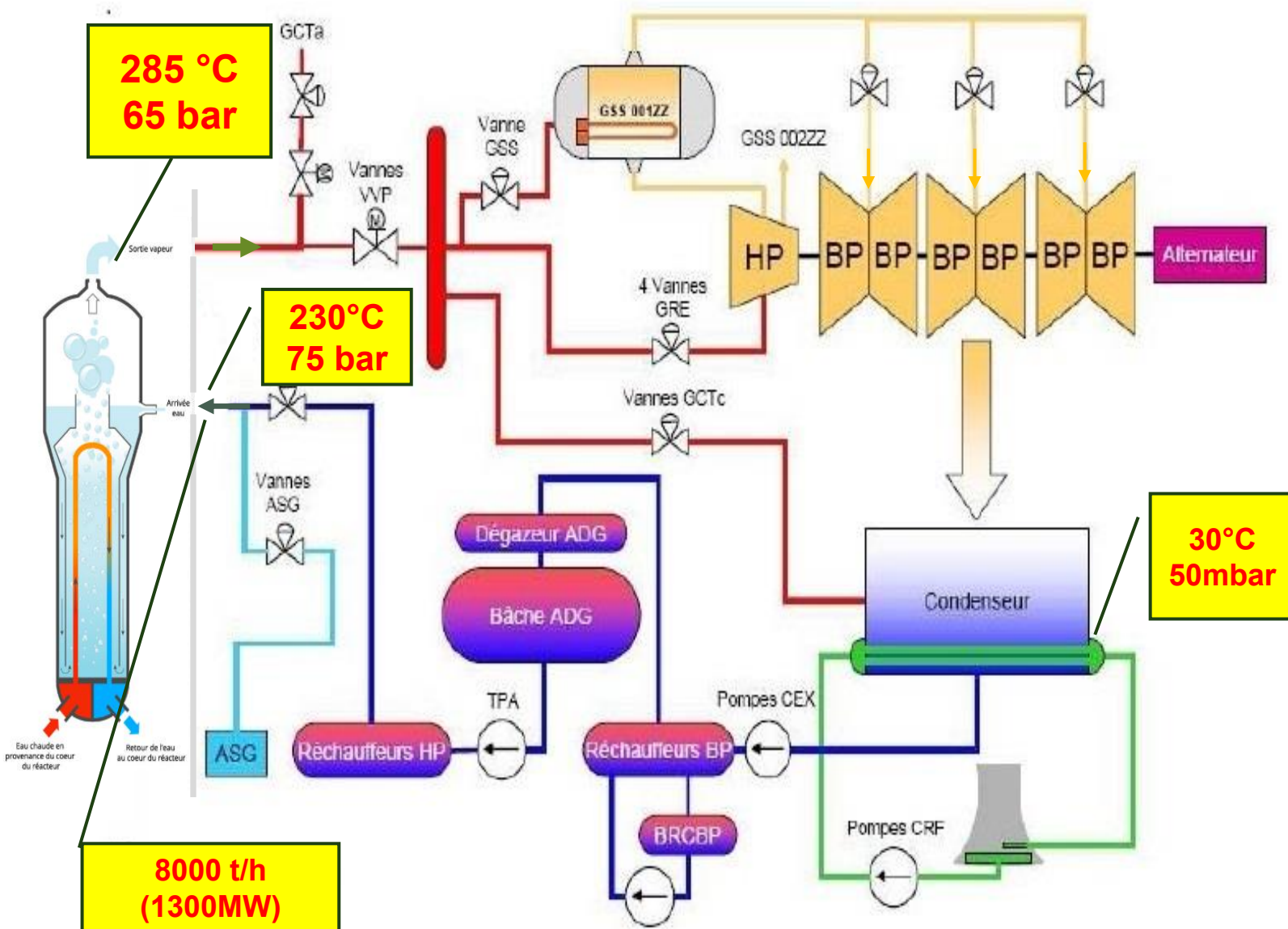
- **Chimie du circuit primaire** (Bore/Lithium-Hydrogène -Polluants - Injection de Zinc....)
- **Radiochimie du circuit primaire** (surveillance de l'étanchéité du gainage combustible)
- **Chimie du circuit secondaire** (pH, Hydrazine, pollutions, conservation à l'arrêt..)
- **Générateurs de vapeur** (encrassement, colmatage, IGA..)
- **Radiochimie du circuit secondaire** (surveillance de l'étanchéité du faisceau tubulaire GV)
- Chimie des circuits auxiliaires.
- Questions/Réponses

Circuit secondaire

Le circuit secondaire est « complexe »

Lieu de **transitoires thermo-hydrauliques**

- Grandes amplitudes de température du condenseur au GV (de 30 à 285 °C)
- Différentes phases Liquide/Vapeur/Diphasique
- Constitué de matériels divers (aciers noirs, aciers inox, parfois alliages cuivreux, inconel ...)



Types de dégradations

Poste d'eau

- Corrosion-érosion des aciers noirs
- Corrosion des alliages cuivreux
- Encrassement

Générateurs de Vapeur

- corrosion généralisée
- IGA/CsC
- corrosion-érosion des aciers noirs
- Encrassement des tubes
- Colmatage

Causes:

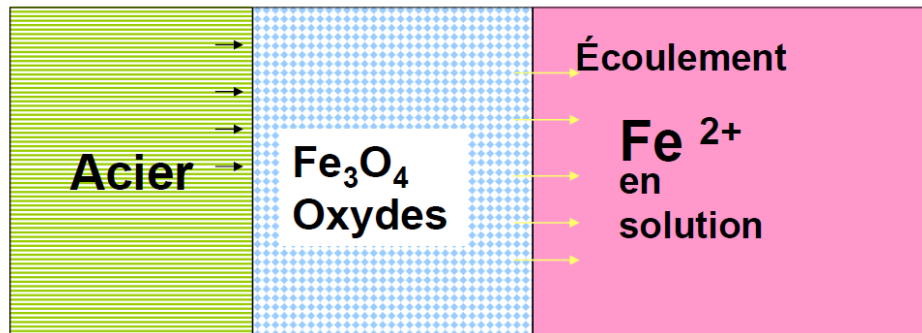
- pH trop faible
- Présence d'oxygène
- Polluants
- Circuit secondaire en interface avec d'autres circuits
 - Circuit primaires (faisceau tubulaire des GV):
 - Circuit de refroidissement (eau du fleuve, eau de mer)
Circuit de refroidissement intermédiaires
 - Actions de maintenance (graisses, lubrifiants -> Pollutions organiques)

Remèdes

- Ajout d'une base volatile (pour ne pas concentrer dans les GV)
- Ajout d'un agent réducteur
- Surveillance des pollutions

Corrosion-érosion des aciers au carbone

Corrosion généralisée accélérée par le renouvellement rapide de l'eau au contact des parois métalliques



- **Conditions thermodynamiques :**

- Vapeur humide
- Eau à haute température
- Vitesse élevée

- **Situation :**

- Sécheurs-surchauffeurs
- Réchauffeurs HP
- Soutirages de tuyauteries
- Robinetteries
- Ballons de purge
- Internes GV

Remède -> augmentation du pH

Amincissement des parois



Figure 2 : Vue au niveau de la rupture du tuyau de diamètre 56 cm

Mihama 3 (2004) une épaisseur résiduelle de 1.4 mm d'épaisseur a été mesurée au lieu des 10 mm initiaux (1976).

- Rupture tuyauterie (eau à 140 °C et 9.5 bar)
- projection vapeur
 - Bilan 5 morts

Choix du réactif de conditionnement

- **Basicité:**

- à 25 °C: ETA>NH₃>Mo
- à 300 °C: ETA>Mo>NH₃

- Meilleur pH à chaud avec Mo et ETA

- Besoin de mettre moins (≈3 fois) d'ETA que de Mo pour obtenir des pH équivalents:

→ diminution des quantités injectées et des rejets

Mo: répartition uniforme dans l'eau et la vapeur
→ protège globalement tout le circuit

NH₃ très volatile: surtout présente dans la vapeur, mais peu dans les phases liquides des zones diphasiques
→ protège mieux les zones liquides à T °C basse et moyenne

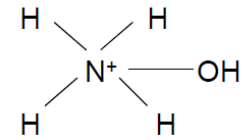
ETA très peu volatile: surtout présente dans l'eau et dans les phases liquides des soutirages des zones diphasiques
→ protège mieux les zones diphasiques

Décomposition thermique : NH₃ =0 < ETA < Mo

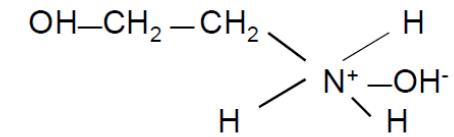
→ Mo -> Produits organiques marquant la conductivité

Dans l'environnement l'ETA est plus biodégradable que la Mo (nitrosomorpholine)

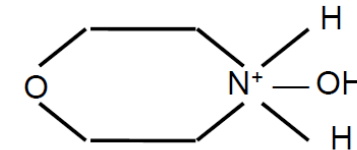
Ammoniaque NH₃,H₂O



Ethanolamine C₂H₇NO, H₂O



Morpholine C₄H₉NO, H₂O



Choix du réactif de conditionnement

Stratégie actuelle

- Suppression progressif des alliages cuivreux
- Passage au conditionnement ETA + NH₃ (haut pH)

Le pH visé dépend de la présence ou non d'alliages cuivreux

Présence d'alliages cuivreux : conditionnement morpholine ou **ETA bas pH**

pH_{25 °C} de 9,1-9,3 Limiter l'ammoniaque (NH₄⁺ <0,5 mg/kg)

Absence d'alliages cuivreux : conditionnement, ETA/NH₃ ou **NH₃ haut pH**

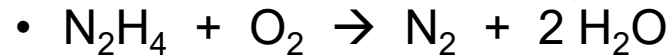
pH_{25 °C} de 9,5-9,7

Choix de l'agent réducteur

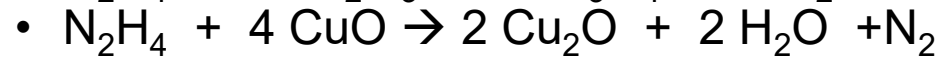
Maintien d'un milieu réducteur par :

- **Hydrazine**

- Réaction avec l'oxygène (prépondérante sur poste d'eau)



- Réactions sur les oxydes de fer ou de cuivre (réaction minoritaire)



- Décomposition thermique (à partir de 200 °C) en ammoniac (prépondérante dans le GV) 40 à 70% de N_2H_4 disparaît dans les GV,

Concentrations visées : **10 µg/kg** (présence de cuivre) **50-100 µg/kg** (absence de cuivre)



Rejets (Substance toxique et CMR) <0,5 kg/an/réacteur

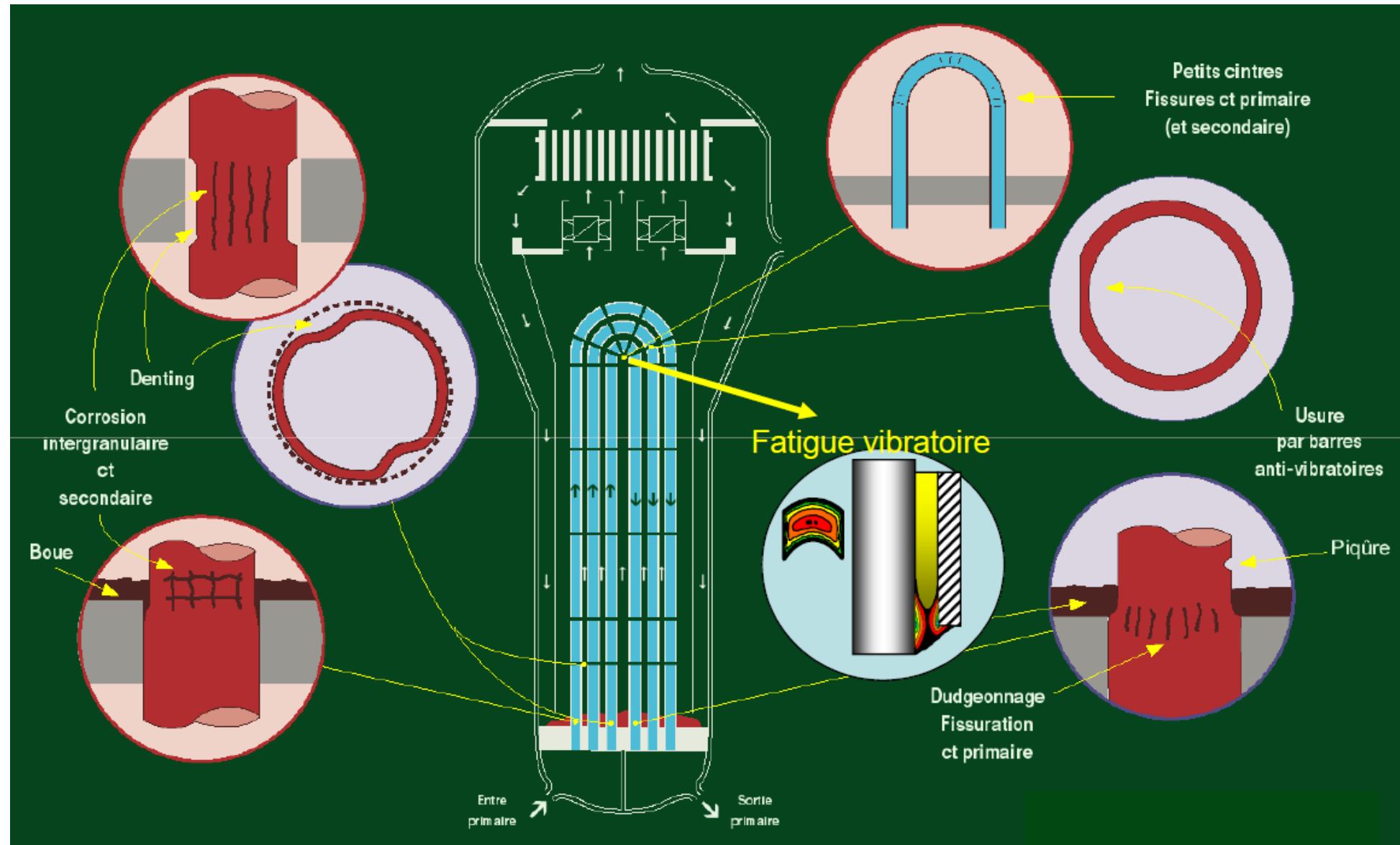
Etudes réglementaires de réactifs de substitution pas concluantes
....Carbohydrazide, diethylhydroxylamine, isopropylhydroxylamine .

- **Limitation des entrées d'air**

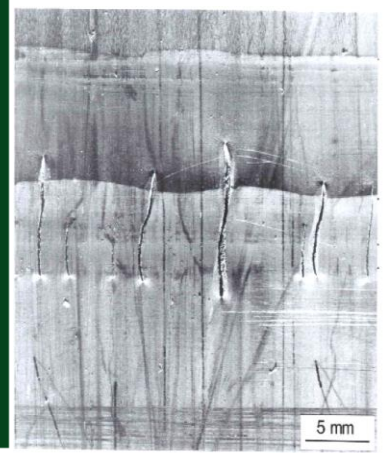
Plan

- **Chimie du circuit primaire** (Bore/Lithium-Hydrogène -Polluants - Injection de Zinc....)
- **Radiochimie du circuit primaire** (surveillance de l'étanchéité du gainage combustible)
- **Chimie du circuit secondaire** (pH, Hydrazine, pollutions, conservation à l'arrêt..)
- **Générateurs de vapeur** (encrassement, colmatage, IGA..)
- **Radiochimie du circuit secondaire** (surveillance de l'étanchéité du faisceau tubulaire GV)
- Chimie des circuits auxiliaires.
Questions/Réponses
- Questions/Réponses

Différentes maladies des GV

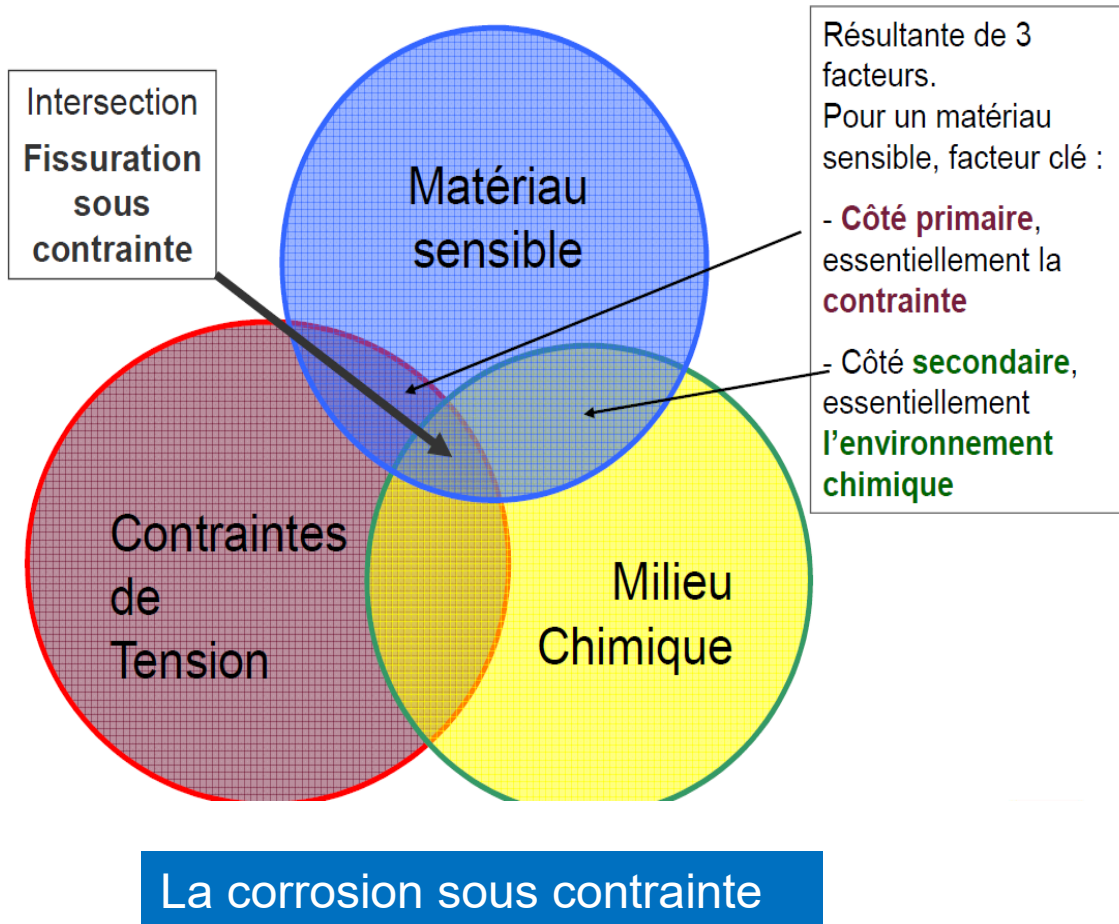


Tubes GV en Inconel 690 moins sensibles que le 600 (remplacement progressif des GV)



Transition de Dudgeonnage

Sensibilité des GV coté secondaire



Les causes

NaOH

- **OH** corrosion intergranulaire généralisée (IGA) en milieu caustique
- Fissuration intergranulaire en présence de contrainte
- Fissuration en milieu oxydant

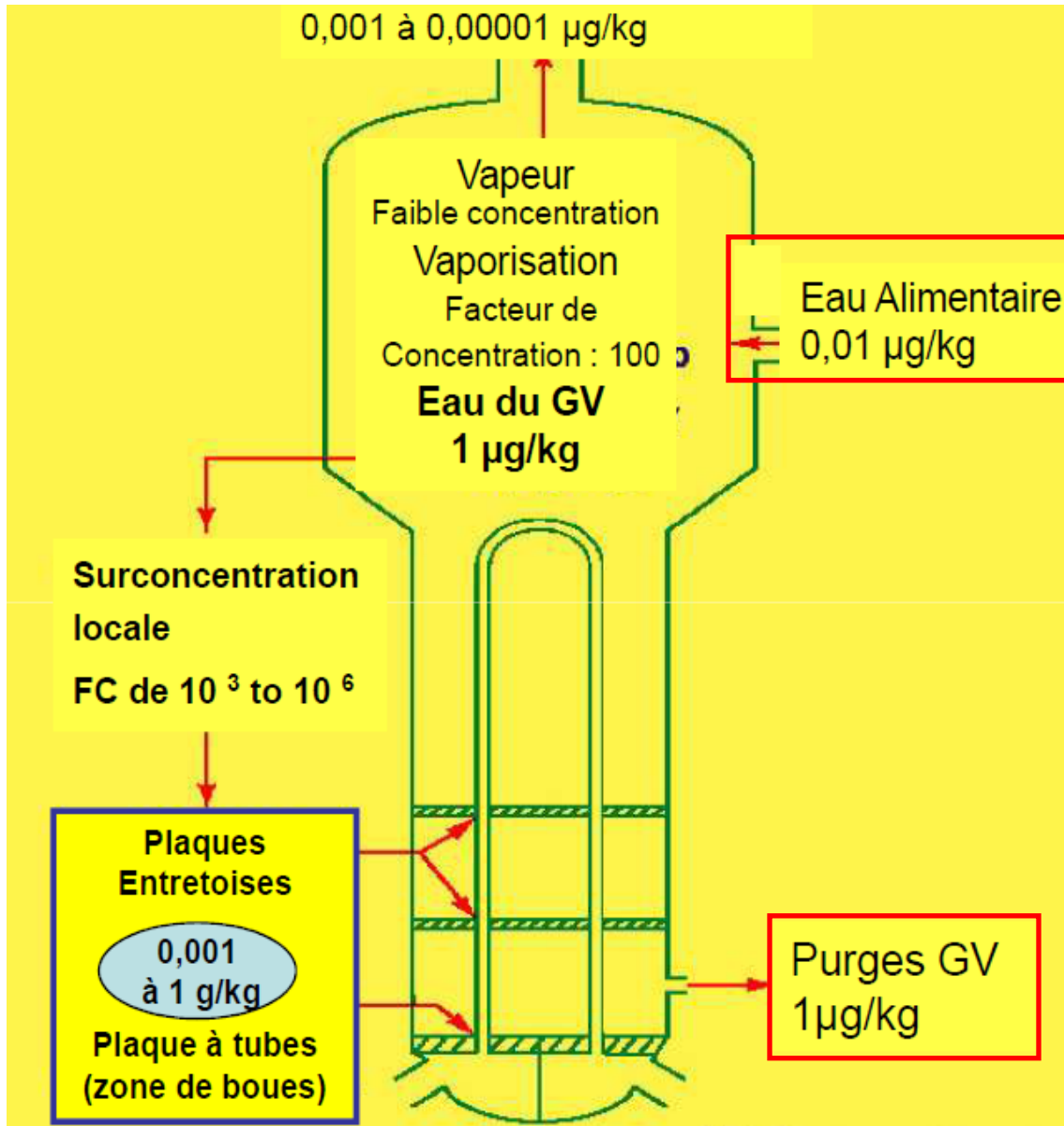
La soude est le principal paramètre en cause

Les oxydants sont néfastes

Autres polluants possibles :

- **Oxydes** (Fe_2O_3 , CuO ...) en milieu OH
Fissuration intergranulaire
- **Cuivre**
- **Plomb** Fissuration du type mixte (intergranulaire et transgranulaire)
- **CO₂** en milieu OH
- **Sulfates** en milieu acide ou alcalin
- **Résines et produits de décomposition**
- **Milieus complexes** (PO_4 , SiO_2 , Al_2O_3 , organiques,...) incertains

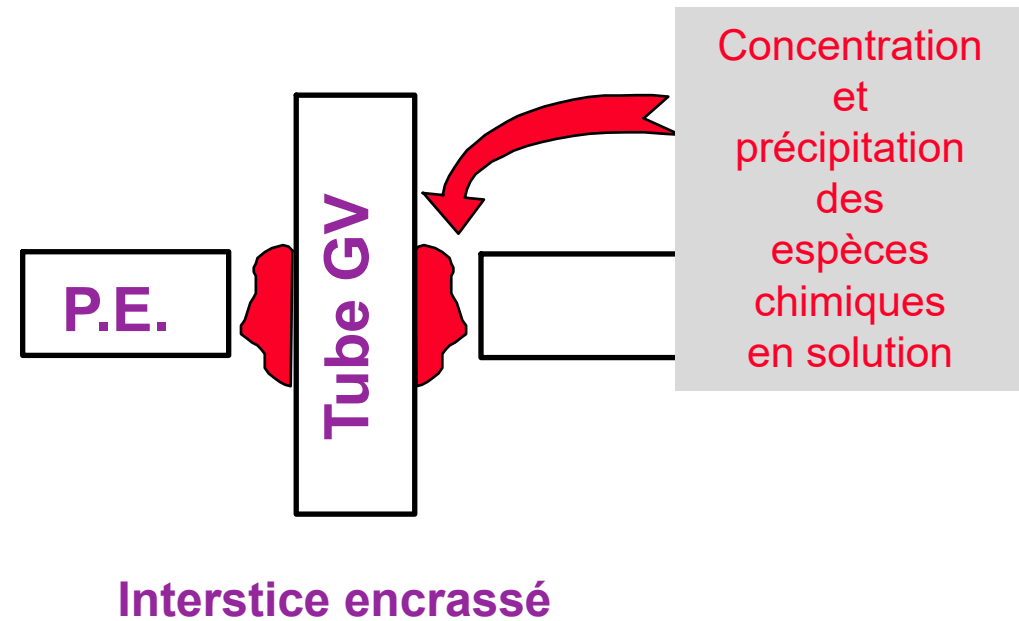
Séquestration dans les GV



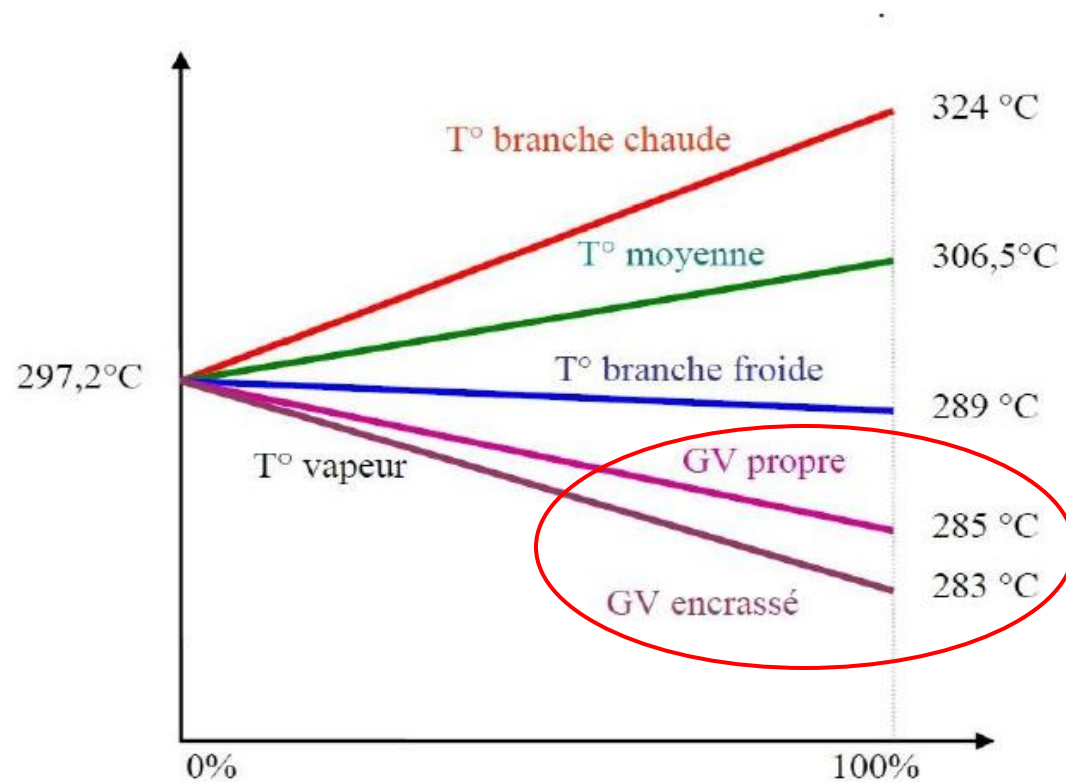
Séquestration des polluants non volatils

Fonctionnement
> 25% PN

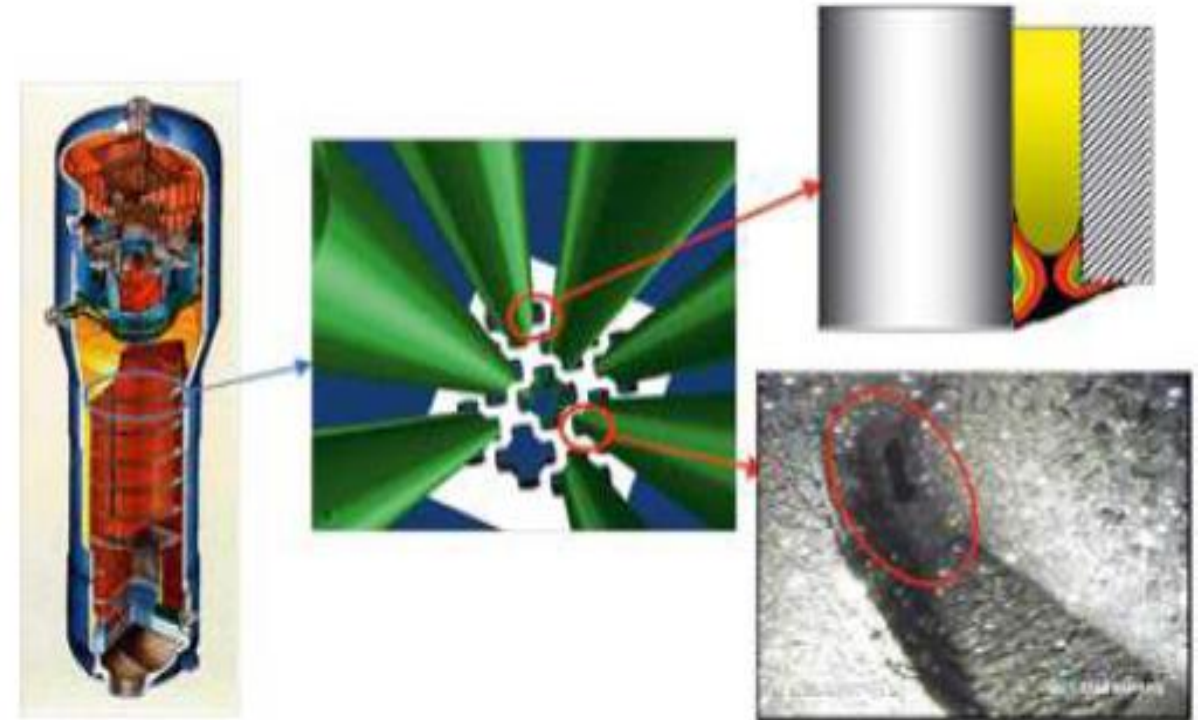
Flux thermique élevé



Encrassement - Colmatage



► **Encrassement** = dépôt d'oxydes sur les tubes → Perte de performance thermique

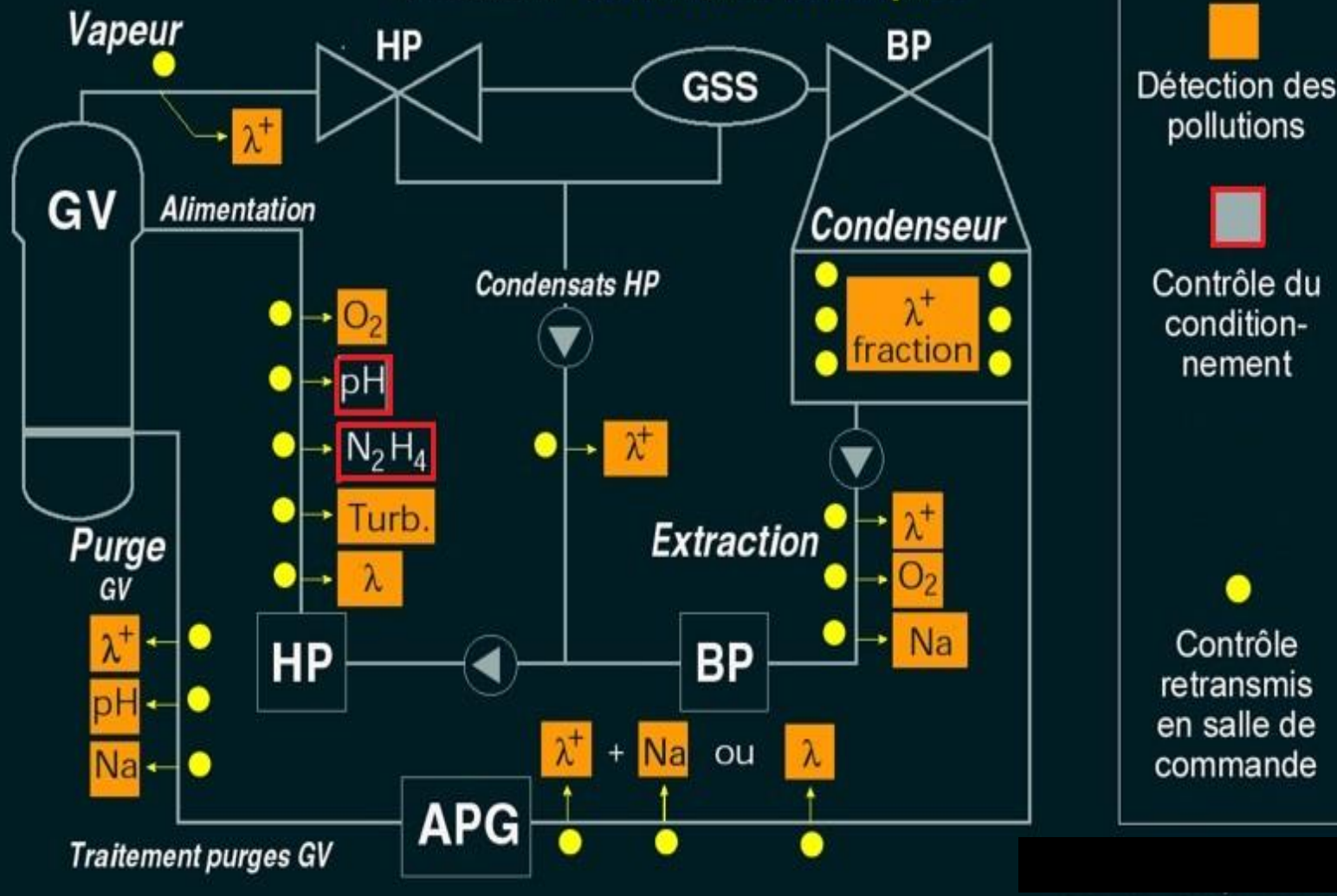


► **Colmatage** = dépôt d'oxydes dans les passages d'eau des plaques entretoises → Fatigue vibratoire, diminution de la masse d'eau dans le GV

Traitements : NPGV ou NCGV (nettoyage chimique des GV

Surveillance chimique circuit secondaire

Les contrôles chimiques en centrale sont effectués essentiellement à l'aide d' *automates chimiques*

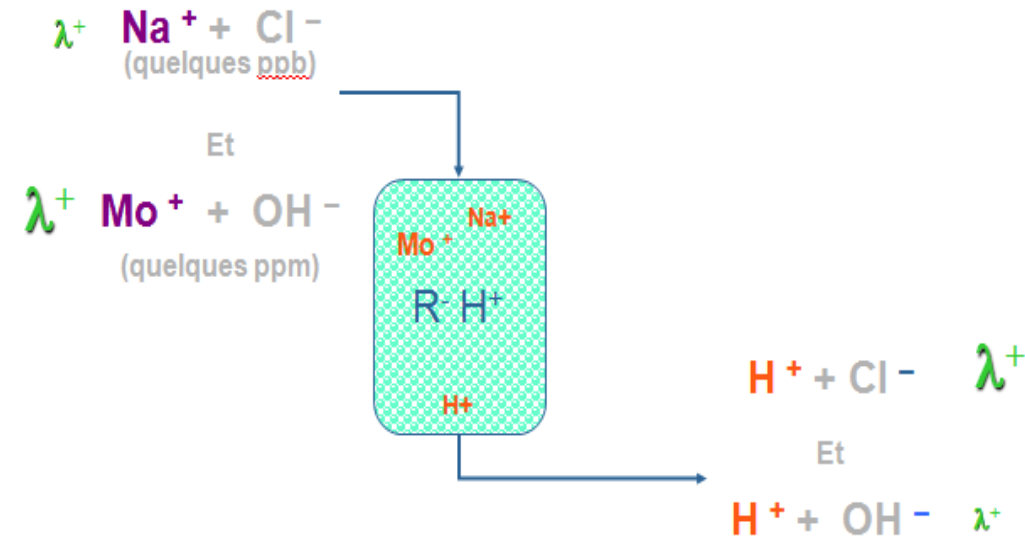
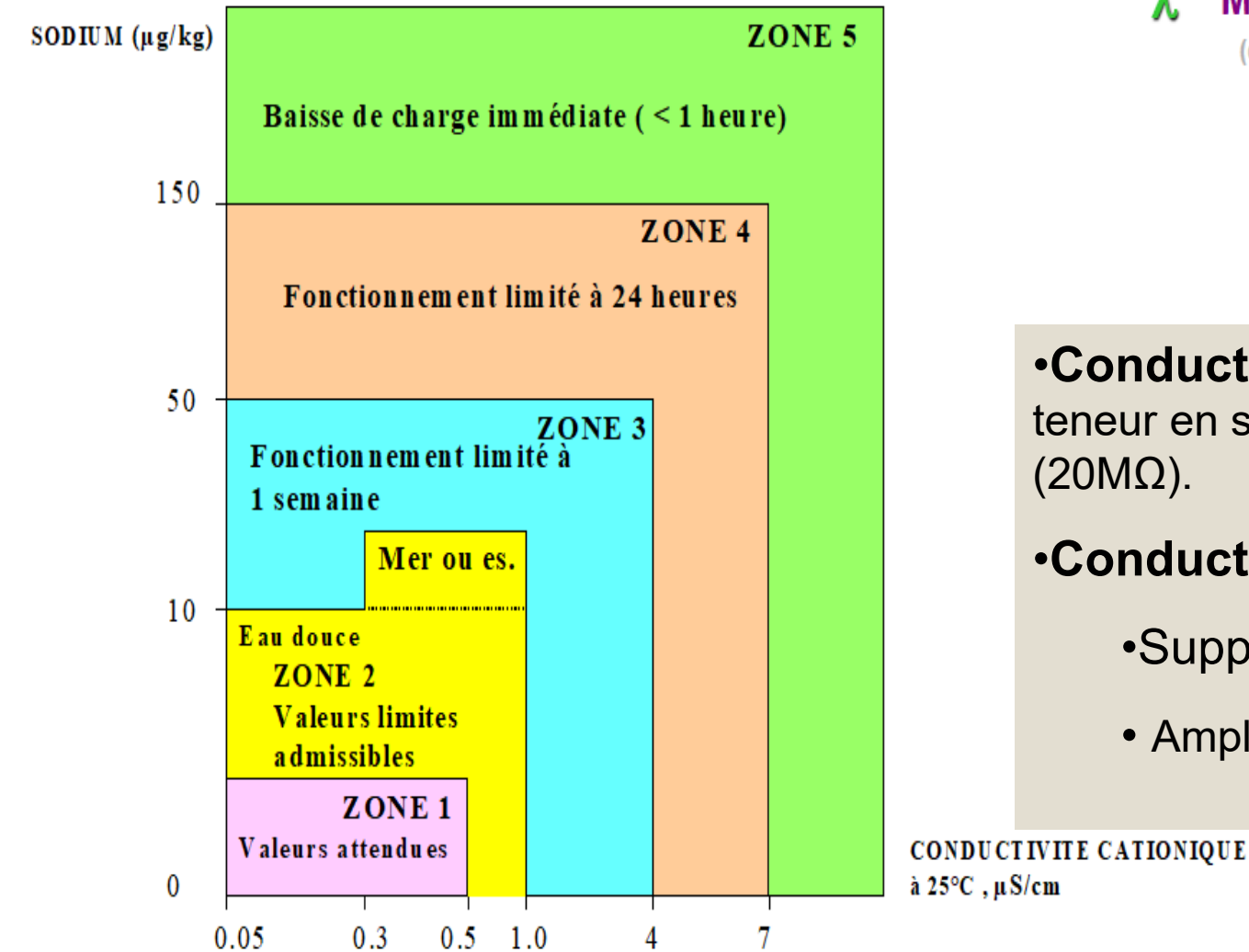


Pollutions

- La plus fréquente : Entrée d'eau brute
 - Tubes fragilisés par leurs sollicitation (percement, fissuration)
 - Endommagements des tubes par des corps migrants
 - Érosion par l'eau de circulation
- Autres (eau d'appoint, circuits de réfrigération conditionnés au phosphate trisodique, graisses après arrêts pour maintenance..)
- Entrées d'air

Depuis 2008 bilan entrée/sortie des GV via des mesures par intégration des Matières en Suspension (+ Bilan Fe-Cu)

Limitations pollutions des GV



• **Conductivité** = 1/Résistivité de l'eau, donne l'image de la teneur en sels dissous dans l'eau (eau pure = $\mu\text{Siemens} \cdot \text{cm}^{-1}$ (20M Ω)).

• Conductivité cationique

- Suppression du réactif de conditionnement

- Amplificateur de conductivité

λH^+ équivalente 3.5 fois supérieure à celle de Na^+

Conservation lors des arrêts

Conséquences d'une mauvaise conservation du poste d'eau lors des arrêts :

- Corrosion
 - Piqures
 - Transferts oxydes vers le GV lors du redémarrage
-
- **Conservation humide:** maintien en eau avec élimination des effets de l'oxygène et des ions H^+ (milieu acide) grâce à l'emploi de produits chimiques appropriés (agent réducteur et une base de conditionnement)
Milieu réducteur pH 10 env.
 - **Conservation sèche:** vidange sous vide + élimination de l'eau par soufflage air sec
Hygrométrie Valeur limite < 40% HR.



Conservation humide

Hydrazine (Agent réducteur)

$$[\text{N}_2\text{H}_4]_{\text{GV}} = 75 \text{ ppm} + 7 \text{ ppm} * \text{nb de Jours d'arrêt}$$

- 75 ppm = concentration minimale nécessaire pour limiter la corrosion
- 7 ppm = quantité d'hydrazine disparue par jour dans le GV (action O₂)

Agent de conditionnement (base)

- Objectif: augmenter le pH du milieu (pH₂₅ entre 9,8 et 10,1) afin de limiter l'oxydation du fer. (Mo/NH₄/ETA)

⚠ Principale source des rejets d'hydrazine

Plan

- **Chimie du circuit primaire** (Bore/Lithium-Hydrogène -Polluants - Injection de Zinc....)
- **Radiochimie du circuit primaire** (surveillance de l'étanchéité du gainage combustible)
- **Chimie du circuit secondaire** (pH, Hydrazine, pollutions, conservation à l'arrêt..)
- **Générateurs de vapeur** (encrassement, colmatage, IGA..)
- **Radiochimie du circuit secondaire** (surveillance de l'étanchéité du faisceau tubulaire GV)
- Chimie des circuits auxiliaires.
Questions/Réponses
- Questions/Réponses

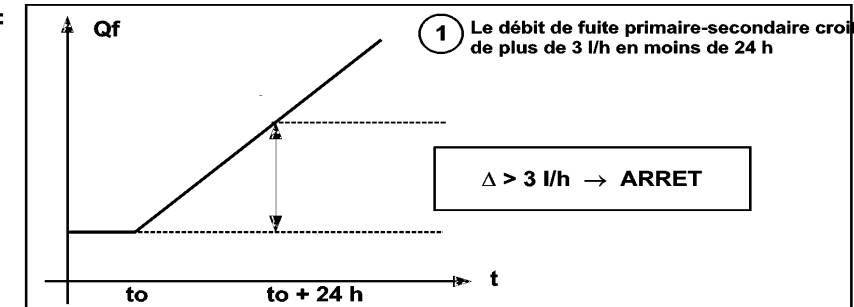
Radiochimie du secondaire

- Le faisceau tubulaire (plusieurs milliers de tubes) des générateurs de vapeur peut ne pas être totalement étanche (CsC , fatigue vibratoire, corps migrants..) il peut donc y avoir passage du fluide primaire vers le circuit secondaire.
- Un tel fonctionnement ne pose pas directement un problème de sûreté, mais peut être les prémices d'une rupture franche d'un tube **RTGV** (une dizaine de cas dans le monde).
- La **RTGV** est un des accidents de référence, les transferts d'eau (150 t /h) et de pression provoquent l'ouverture des vannes de décharge et des soupapes de sûreté de la ligne secondaire affectée. Il n'y a plus alors de « barrière » entre le fluide primaire et l'environnement.
- La stratégie EDF est préventive , bouchage des tubes à la suite des contrôles en AdT) voir remplacement des GV, mais il faut pouvoir surveiller l'évolution des fuites lors du fonctionnement.
- Pour cela il faut être capable d'identifier le GV concerné et d'estimer un débit de fuite en L/h, et va surveiller qu'il n'y ait pas d'évolution brutale de ce débit , ou qu'il ne dépasse pas une certaine valeur (20 ou 70 L/h),

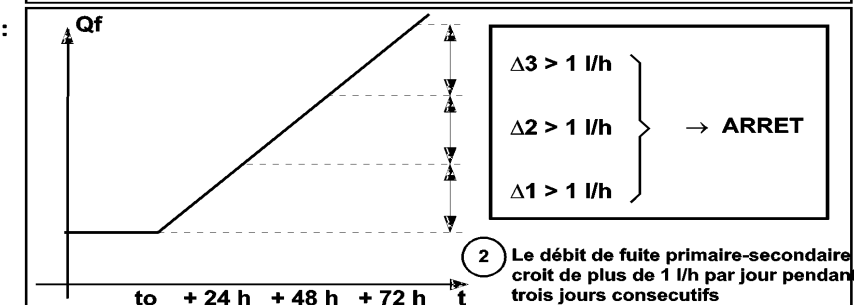
Critères de débit de fuite

Critère n°1:

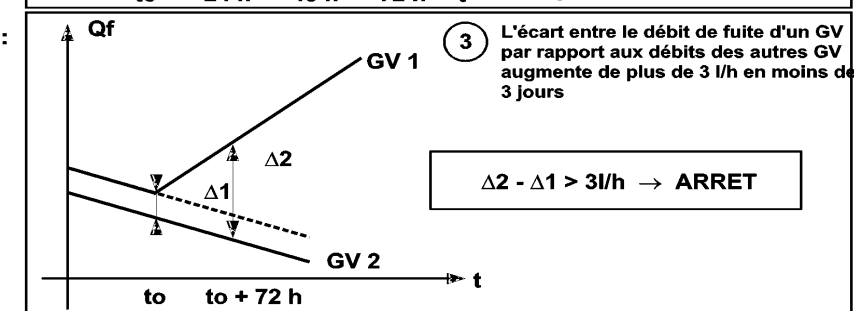
1JC70804



Critère n°2 :



Critère n°3 :



Méthodes de quantification du débit P/S

- Pour quantifier une fuite P/S il faut mesurer un élément présent naturellement dans le fluide primaire, mais pas dans le secondaire.

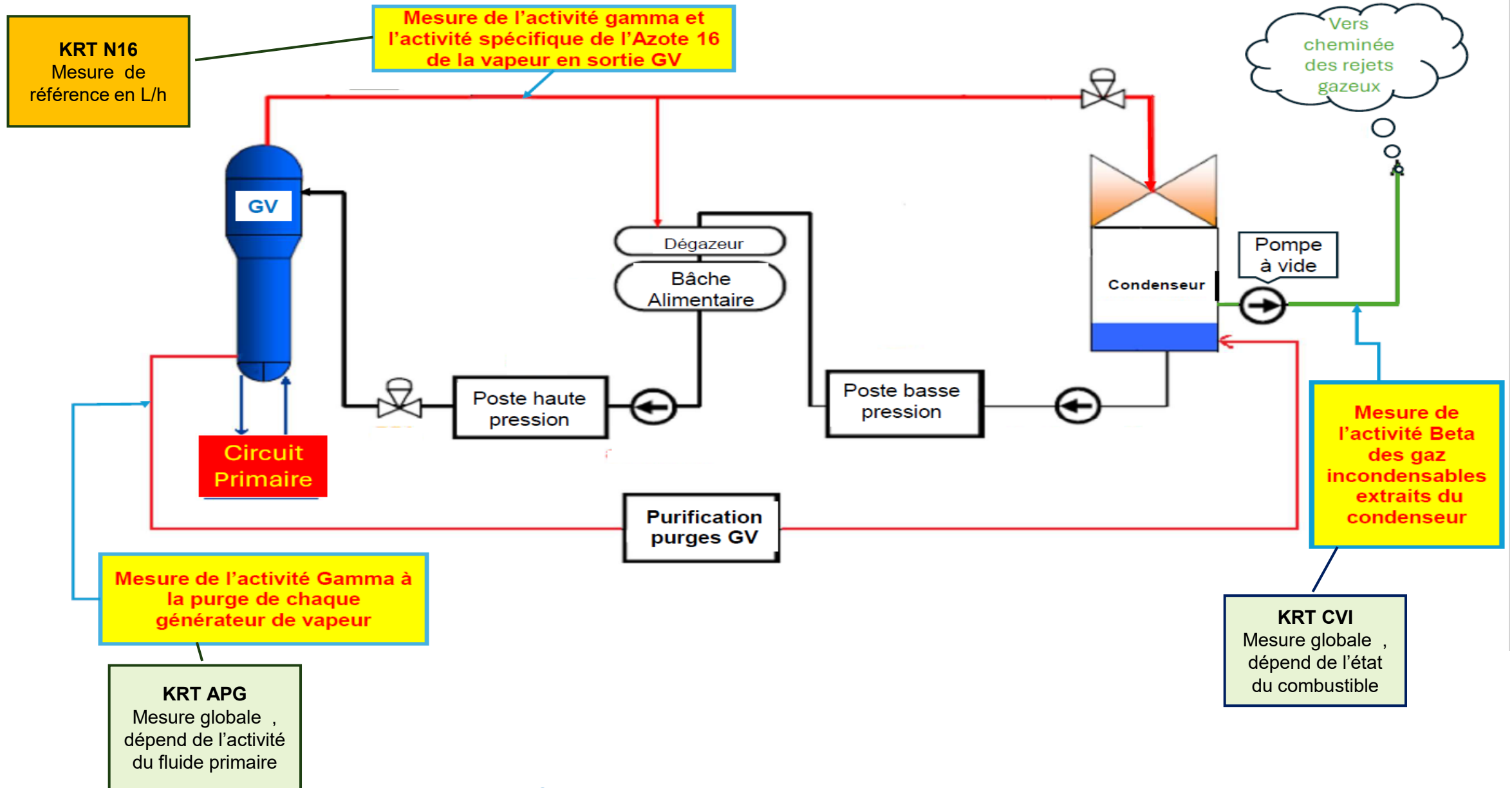
Plusieurs candidats:

- Bore
- Lithium
- PC , PA , PF

- **Tritium**

- Méthode assez sensible ($\approx 0,1$ L/h)
- Ne dépend pas de l'état radiologique du primaire
- Donne un débit global (somme des GV)
- Nécessite de prendre en compte les dilutions du secondaire
- Nécessite de réaliser 2 mesures suffisamment éloignées (≈ 4 à 8h)
- Plutôt outil de diagnostic

Surveillance automatique – Chaines KRT



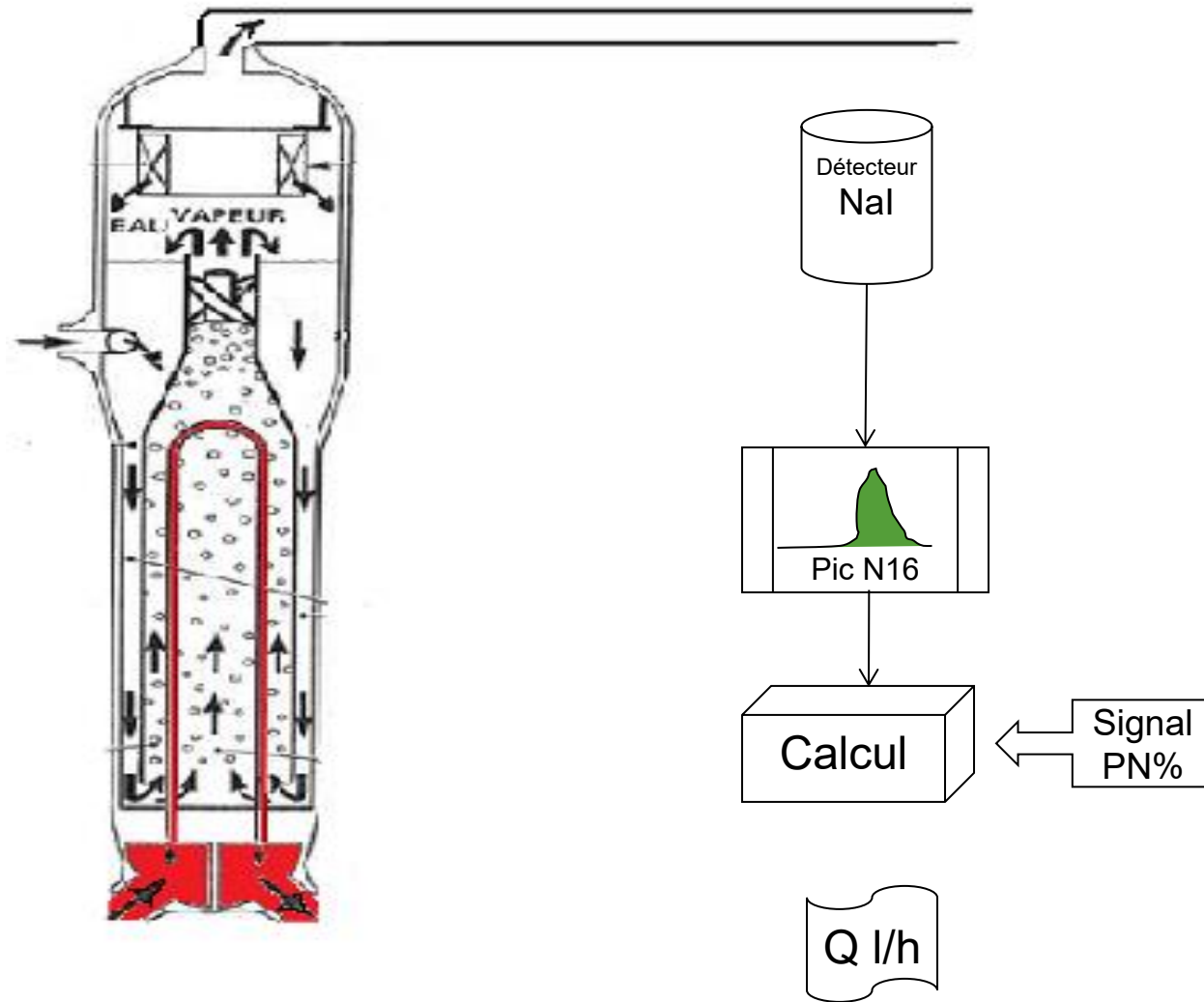
Principe de la mesure Azote 16

L'azote 16 dans le circuit primaire, provient de l'activation de l'oxygène de l'eau:



- est donc toujours présent dans le RCP (tranche en puissance) et ce quelque soit l'état du combustible, ou de l'activité du primaire en produits de fission ou de corrosion. Son activité est proportionnelle à PN.
 - est transféré entièrement sous phase vapeur dans le secondaire à la sortie de la fuite.
 - ne réagit pas chimiquement avec d'autres substances présentes dans le secondaire
 - ne s'accumule pas dans le circuit secondaire du fait de sa faible période (ni d'un GV vers les autres).
 - est facilement mesurable sans interférence du fait de son énergie, même au travers d'une tuyauterie
 - Détection à partir de 0,5 L/h
-
- **Son activité mesurée dans le Secondaire ne dépend donc, que de la puissance de la tranche et du débit de fuite → On peut donc ainsi mesurer en continu Qf**

Principe de la mesure Azote 16



➤ Imprécision liée à la **position de la fuite** : le signal de mesure est représentatif du couple débit de fuite/position de la fuite (coefficient K de correction en fonction de la position de la fuite)

➤ Seuil de mesure : 0,5 l/h

➤ Signal fortement réduit en cas de fonctionnement du réacteur à faible puissance.

➤ Mesure en l/h non disponible en dessous de 20% PN.

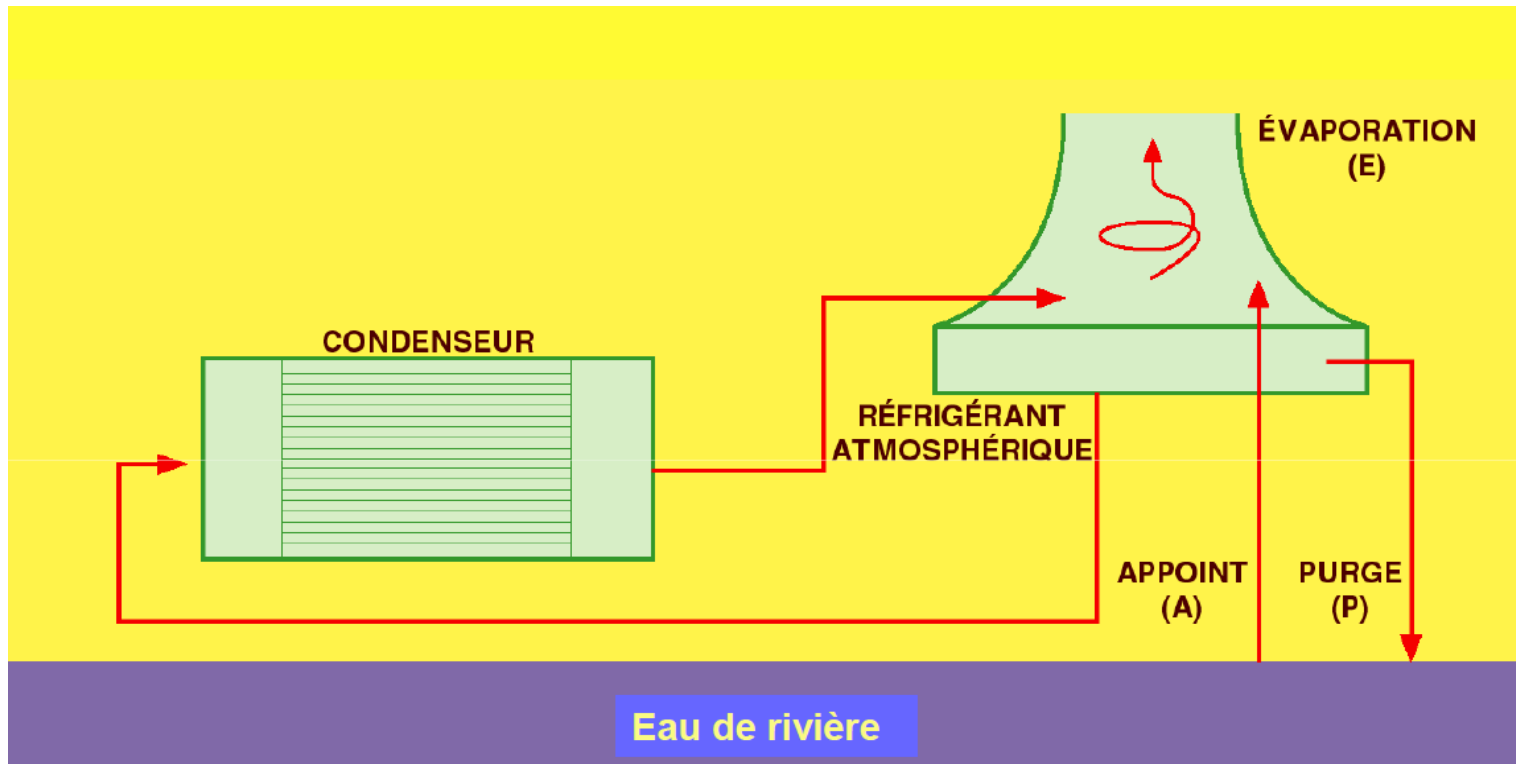
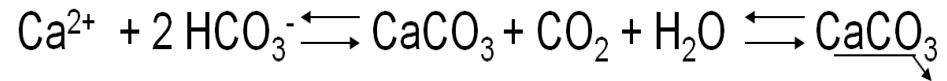
CRUAS 4 le 11/02/2006

- Le débit donné par la chaîne Azote 16 a décollé vers **22h00**.
- La première alarme Seuil1 calée à 3 l/h est apparue environ 30 mn plus tard à **22h33**.
- Chaîne Azote 16 seuil 2 calé à 70 l/h **22h45 débit max mesuré 430 L/h**
- Alarmes CVI **22h52**
- Alarmes APG **22h57**
- **PN = 0 % à 23h20**

Cause : fissure par fatigue vibratoire (colmatage) sur 60% de la circonférence

Chimie des circuits de refroidissement

Entartrage des aéroréfrigérants:



Remèdes :

- Acidification (HCl ou H2SO4)
- Anti-tartes organiques

⚠ Rejets de substances chimiques
Chinon = 2000 à 4000 T/sulfates/an

Plan

- **Chimie du circuit primaire** (Bore/Lithium-Hydrogène -Polluants - Injection de Zinc....)
- **Radiochimie du circuit primaire** (surveillance de l'étanchéité du gainage combustible)
- **Chimie du circuit secondaire** (pH, Hydrazine, pollutions, conservation à l'arrêt..)
- **Générateurs de vapeur** (encrassement, colmatage, IGA..)
- **Radiochimie du circuit secondaire** (surveillance de l'étanchéité du faisceau tubulaire GV)
- **Chimie des circuits auxiliaires.**
- Questions/Réponses

Autres circuits surveillés:

- Circuits de refroidissement intermédiaires (RRI, SRI) conditionnés au phosphate trisodique (pH \approx 11).
- Circuit de refroidissement de l'alternateur (bouchage des conducteurs creux en cuivre).
- Systèmes de traitement des effluents.....



Merci de votre attention

Des questions ?