

Actions préventives en matière de chimie pour maîtriser le terme « source » et diminuer la dose aux travailleurs dans les centrales nucléaires d'EDF

A. TIGERAS¹, A. STUTZMANN¹, L. GUINARD², B. LE GUEN^{1,3}

(Manuscrit reçu le 5 novembre 2008, accepté le 27 janvier 2009)

RÉSUMÉ

Cette publication présente les actions en matière de chimie pour maîtriser le terme source dans les centrales nucléaires d'EDF en exploitation, terme constitué par l'ensemble des espèces chimiques activées, véhiculées par le fluide du circuit primaire ou susceptibles de s'activer sous le flux neutronique du cœur (combustible), en complément des actions curatives d'assainissement des centrales. Les leviers principaux qui sont utilisés en exploitation sont les suivants : matériaux (conception et fabrication, traitements de passivation), chimie (pH du circuit primaire, injection de zinc), épuration (filtres et résines), mode de transfert des activités (mise à l'arrêt du réacteur et démarrage), maîtrise des pollutions (mise en œuvre d'un spectromètre portable pour la surveillance, la prévention et la mise en œuvre de remèdes). En ce qui concerne la chimie, l'optimisation du pH, en milieu basique par ajout de lithine, permet à la fois de réduire la production de produits de corrosion, et de diminuer le temps de séjour sous flux de ces espèces. Il est admis que le pH visé actuellement est proche de l'optimum recherché. Toutefois, les études en cours visent à obtenir les conditions chimiques permettant de l'atteindre, notamment en début de cycle. L'injection de zinc vise à réduire la contamination en cobalt (⁵⁸Co et ⁶⁰Co) des circuits hors flux. Une expérimentation d'injection de zinc, à titre expérimental sur deux tranches et sur 3 cycles, a été lancée pour réduire les doses intégrées et montrent qu'une réduction de la contamination surfacique de certaines zones a pu être mise en évidence. Le déploiement de l'injection de zinc sur 12 autres sites a été décidé. En matière d'épuration, la mise en place des marchés spécifiques dans l'entreprise a permis une meilleure caractérisation des filtres et des résines, ainsi qu'une réduction significative de leurs coûts d'achat. Par ailleurs, la qualification de ces filtres selon les normes AFNOR en vigueur permet de comparer les filtres des différents fournisseurs et d'assurer leur qualité. Des notes de recommandations pour l'exploitation des résines et des filtres ont été rédigées pour permettre de définir leurs caractéristiques optimales en fonction de leur rôle et de leurs conditions d'exploitation et de préciser les critères de remplacement (filtres). Les transitoires d'arrêt et de redémarrage d'un réacteur s'accompagnent de modifications importantes des conditions physico-chimiques du fluide primaire qui entraînent des transferts significatifs d'activité et un risque de recontamination. Des logigrammes de mise en arrêt à froid ont été établis pour définir les conditions chimiques optimales pour minimiser ce risque, en prenant en compte la durée de fonctionnement depuis la dernière oxygénation et le matériau constituant les tubes GV, sur la base de l'analyse du retour d'expérience et des calculs de solubilité des différents types d'oxydes.

¹ EDF/DIN CEIDRE, 2 rue Ampère, 93206 Saint Denis Cedex 1, France.

² EDF/DIN SEPTEN, 12-14 avenue Dutriévoz, 69628 Villeurbanne Cedex, France.

³ Conseil de RadioProtection et DPN EM, 1 place Pleyel, 93282 Saint-Denis Cedex, France.

ABSTRACT Preventive actions in the field of chemistry to control the source term and decrease the dose rates for workers.

This paper presents the actions in the field of chemistry to control the source term in EDF nuclear power plants in operation, which corresponds to the corrosion products which are released from the materials and transported from the core where they are activated to the primary circuit. Contamination involves a lot of mechanisms and parameters, but the major mechanisms are corrosion and release of corrosion products, then neutron activation and deposition, and potential solubilisation. The main parameters deal with materials (design and manufacturing, passivation treatments), and operation: chemistry (pH of primary coolant, zinc injection), purification (filters and resins), shutdown and startup chemistry optimization, pollutions control (use of a portable CdZnTe gamma spectrometer for controlling the contamination on different points of the circuit and propose adequate remedies). Concerning chemistry, the optimization of pH by adding enough lithium hydroxide to get a sufficient high pH, enables to minimize corrosion products. Hence, the $\text{pH}_{300^\circ\text{C}}$ all along the fuel cycle must be adapted, with a minimum of 7.2, corresponding to the optimum today. Studies are performed to try to get this pH as soon as possible in the cycle: a modified B/Li coordination, which allows the beginning of the cycle with 3.5 mg/kg of Li (instead of 2.2 mg/kg as for now) to quicker reach a more caustic pH and then minimize solubility of corrosion products, has been tested and is now used in some of EDF plants (1450 MW plants). A “high lithium” coordination is also under investigation. Zinc injection aims in reducing cobalt contamination (^{58}Co and ^{60}Co) of ex-core regions. Zinc injection has been experimented on 2 units (Bugey 2 during 4 cycles and Bugey 4 during 2 cycles). The first results show a decrease of the surface contamination on some points, from the third cycle of Bugey 2, but the results need to be confirmed. The generalization of zinc injection on 12 other units has been decided by EDF. Concerning purification, the implementation of specific markets enabled to better characterize filters and resins and to significantly reduce the costs. Moreover, the qualification and characterization of the filters, using AFNOR normalization, enabled to compare the filters from different suppliers and to ensure their quality. Recommendations have been established to operate resins and filters: for the filters, definition of the optimal characteristics on the basis of the filter role and its operating conditions (flow rate, dose rate, ...), and of the replacing criteria; and for the resins, definition of the reference resin for each ion exchanger of each standardized plant series. Those recommendations are based on the analysis of the resins life-time (feed-back) and on the actual knowledge on the resins characteristics. The shutdown and startup transients lead to important modifications of the chemistry of the primary coolant, which can increase the risks of contamination of the out-of-core surfaces of the reactor coolant system. Recently, EDF has developed new guidelines concerning the PWR primary shutdown and startup chemistry (logical diagrams). The update of the previous guidelines lead to the definition of a consistent strategy for the chemistry and radiochemistry during transients, taking into account the time of operation from the last oxygenation, the material of SG tubing, based on international and French feedback and calculations of solubilities of corrosion products.

Keywords: chemistry / nuclear power plant / pH of primary coolant / zinc injection

Introduction

Dans un réacteur à eau pressurisée (REP), ce qu'on désigne par le vocable « Terme Source » peut varier selon le problème étudié. Dans le cas de la prévention et de la gestion des accidents graves par exemple, le terme source est l'inventaire de toutes

les espèces activées dans le cœur du réacteur ; en pratique, cet inventaire est constitué essentiellement des produits de fission et des actinides.

Dans le cas de la radioprotection en fonctionnement normal, qui est le sujet du présent article, le **terme source** est l'ensemble des espèces chimiques activées, véhiculées par le fluide du circuit primaire ou susceptibles de s'activer sous le flux neutronique du cœur (combustible), et de conduire par conséquent à des doses. Si cet inventaire est bien moins conséquent que celui des accidents graves, il est à considérer et à maîtriser en permanence dans le REP. Par conséquent, EDF met en œuvre des moyens pour assurer cette maîtrise du terme source (MTS), en particulier grâce au projet MTS déployé depuis 2003. Outre des actions de modélisation, ce projet développe plusieurs leviers principaux utilisés pour réduire et maîtriser ce terme « source », et éviter une pollution ou une re-contamination des circuits :

- **leviers de conception** : la conception et la fabrication des **matériaux**, les traitements de passivation (conditionnement chimique avant divergence destiné à former sur les matériaux une couche d'oxyde protectrice permettant de réduire le relâchement ultérieur de produits de corrosion) ;
- **leviers d'exploitation** :
 - **levier chimie en fonctionnement stabilisé** : le pH, le potentiel redox et l'injection de zinc dans le circuit primaire ;
 - **levier épuration** : les filtres et les résines ;
 - **levier mode de transfert des activités** : la mise à l'arrêt du réacteur, le démarrage ;
 - **levier surveillance et maîtrise des pollutions** : la mise en œuvre du spectromètre gamma portable de type CZT (cadmium zinc tellure) et, dans des cas particuliers, la réalisation de campagnes EMECC (spectromètre Ge HP) avec le CEA, pour la surveillance, la prévention, et la mise en œuvre de remèdes.

Ce document décrit plus particulièrement les actions en matière de chimie pour maîtriser le terme « source », à l'aide des 3 leviers suivants : chimie, épuration et transfert des activités.

1. Analyse des différents phénomènes intervenant dans la contamination des circuits

Comme indiqué en introduction, l'importance du terme « source », origine de l'irradiation observée en centrales nucléaires provient du flux neutronique du combustible et de trois phénomènes (Fig. 1) : les interactions matériaux/fluide conduisant à la production de produits de corrosion (PC), le transport et

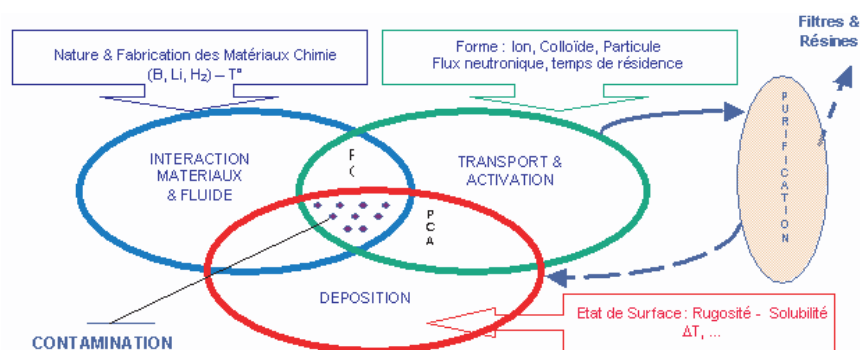


Figure 1 – Schéma de principe de contamination des circuits.
Contamination mechanisms.

l'activation en produits de corrosion activés (PCA) et enfin leur déposition conduisant à la contamination des circuits.

Dans les réacteurs à eau pressurisée, plus de 90 % des doses absorbées proviennent de la contamination des surfaces hors flux avec le fluide primaire par des produits corrosion activés : ^{60}Co (environ 50 %), ^{58}Co (environ 30 %) et $^{110\text{m}}\text{Ag}+^{124}\text{Sb}$ (environ 10 %). Les différents leviers doivent donc être optimisés pour ces radioéléments et pour les éléments chimiques dont ils proviennent : le cobalt, le nickel, l'argent et l'antimoine.

Les paramètres d'exploitation spécifiés sont déterminants vis-à-vis des processus de corrosion, transport, activation et formation des dépôts à l'origine des doses. Une attention toute particulière est portée **aux spécifications chimiques d'arrêt du réacteur** (80 % des doses sont intégrées pendant l'arrêt) et à **l'optimisation de la purification sur les filtres et les résines (terme puits)**. Le retour d'expérience international a permis de faire évoluer les pratiques, ainsi EDF expérimente pour la première fois l'injection de zinc, dont le principe est la substitution par le zinc du cobalt activé « dosant » dans les dépôts hors flux, sur la tranche de Bugey 2 depuis septembre 2004 et sur la tranche de Bugey 4 depuis janvier 2006 pendant un cycle avant le remplacement des générateurs de vapeur de Bugey 4 réalisé en décembre 2006.

2. Optimisation de la chimie en fonctionnement

2.1. Optimisation du pH

L'**optimisation du pH** en exploitation, en milieu basique par ajout de lithine, permet à la fois de **réduire la production de produits de corrosion** et de

diminuer leur temps de séjour sous flux, **et donc d'optimiser la contamination hors flux et de limiter la dosimétrie.**

L'acide borique (BO_3H_3), dont le bore naturel contient environ 20 % d'isotope ^{10}B , est un acide faible qui entraîne une corrosion acceptable des matériaux du circuit primaire avec lesquels il est en contact dans les conditions normales de fonctionnement de ce circuit.

La teneur en bore est imposée par des impératifs neutroniques et non chimiques. Elle décroît tout au long de la campagne combustible, sauf en prolongation de cycle⁴, afin de maintenir la réactivité constante.

L'ajout de lithine (LiOH) est nécessaire pour minimiser la corrosion généralisée des matériaux du circuit primaire et se placer ainsi à un pH légèrement alcalin, voisin de 7 à 300 °C.

Le choix de la lithine est lié à deux raisons principales :

- sa production *in situ* dans le circuit primaire par action des neutrons sur le bore ; son utilisation simplifie donc le conditionnement ;
- c'est une base forte de solubilité relativement limitée, limitant donc les risques de concentration locale.

Quand on applique la chimie « coordonnée », qui est la chimie standard pour les réacteurs à eau sous pression (REP) EDF, le pH augmente au cours de la campagne combustible pour atteindre une valeur voisine de 7,2 (Fig. 2), compte tenu de la décroissance de la teneur en bore et d'une teneur en lithium maintenue constante pendant une partie du cycle (jusqu'à environ 700 mg/kg de bore).

Il est admis que le pH de 7,2 visé actuellement (Fig. 2) est proche de l'optimum recherché (dose annuelle collective du Parc < 0,65 H.Sv/tranche). Toutefois, l'objectif est d'obtenir les conditions chimiques permettant d'atteindre cette valeur dès le début de cycle dans le cadre de l'allongement des campagnes combustible⁵ qui implique d'injecter des teneurs de bore plus élevées (valeurs > 1500 mg/kg) dès le début du cycle.

2.1.1. Influence de la teneur en lithium sur la contamination – Chimie « modifiée »

La chimie « modifiée »⁶ (Fig. 3) permet d'obtenir pour les gestions combustibles des campagnes allongées (cycles de 12 à 18 mois) du 1300 MWe, un pH calculé à

⁴ La tranche fonctionne en prolongation de cycle lorsque la puissance nominale ne peut plus être fournie en raison de l'épuisement du combustible. La puissance maximale disponible diminue au cours de la prolongation de cycle.

⁵ L'allongement des campagnes combustible (de 12 à 18 mois) permet d'espacer les arrêts de tranche et d'améliorer la disponibilité du parc.

⁶ Le terme modifié correspond à la modification de la teneur en lithium en début de cycle par rapport à la chimie actuelle.

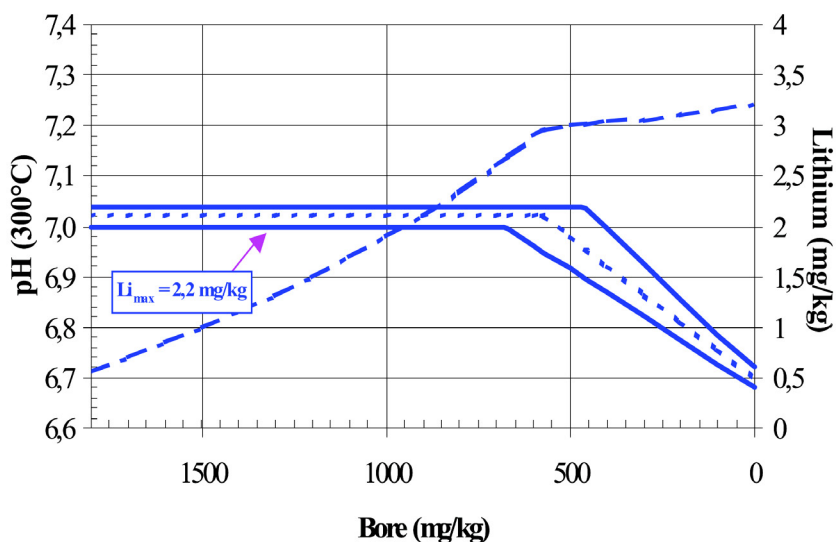


Figure 2 – Coordination B/Li « classique » appliquée actuellement sur l'ensemble des paliers du parc sauf les tranches N4 (1450 MW).
 “Classical” B/Li coordination, applied on all EDF plants, except N4 series (1450 MW).

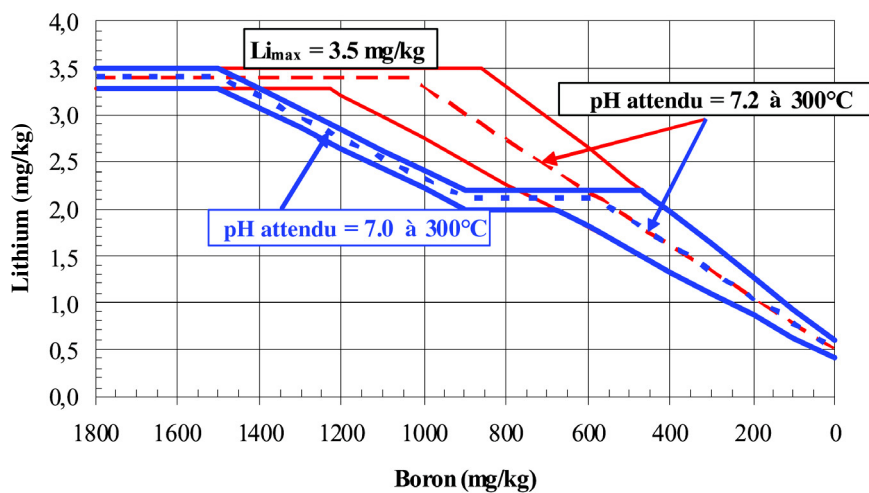


Figure 3 – Chimie « modifiée » (en bleu/gris foncé) et chimie « avec haute teneur en lithium » (en rouge/gris clair).
 “Modified” chemistry (in blue/dark gray) and “high lithium” chemistry (in red/light grey).

300 °C supérieur à 6,9 et voisin de 7,0 beaucoup plus tôt dans le cycle, en démarrant avec une teneur en lithium de 3,5 mg/kg (au lieu de 2,2) (Fig. 3). Autour de 900 mg/kg de bore, cette coordination bore-lithium reprend la coordination classique à pH 7,2. Elle a fait l'objet d'une expérimentation sur une tranche EDF, à Cattenom (CAT2) dès 1997, pendant 4 cycles, et a été comparée à la chimie « classique » (cf. Fig. 2) sur l'une des tranches de Golfech (GOL2).

Cette stratégie a été testée dans l'objectif de **limiter la contamination et l'apparition des anomalies de flux** dans le circuit primaire. Les anomalies de flux correspondent à des déformations de flux neutronique en haut des assemblages combustible. Elles sont dues à plusieurs causes : présence d'un taux d'ébullition élevé dans cette zone, présence de dépôts sur le combustible, incorporation de bore dans ces dépôts conduisant à la capture neutronique et en conséquence à la réduction du flux. Par voie de conséquence, la gestion de ces produits de corrosion, liés ou non au phénomène d'anomalie de flux, conduit à gérer la contamination des circuits (par les produits de corrosion activés), qui représente la majeure partie du terme « source », c'est-à-dire environ 90 % de la dosimétrie.

Les résultats de cette expérimentation entre chimie « modifiée » (Fig. 3) et chimie « classique » (Fig. 2) n'ont pas montré de différences significatives entre Golfech et Cattenom concernant :

- l'évolution des activités déposées ;
- les activités volumiques du fluide primaire ;
- l'évolution des débits de dose.

Cependant aucun effet néfaste n'a été constaté. Il faut d'ailleurs souligner que l'appréciation de ces résultats est rendue beaucoup plus difficile en France par la mise en œuvre du suivi de charge⁷ qui conduit à des instabilités physico-chimiques importantes ; en effet, les dilutions induites par le fonctionnement en suivi de charge entraînent des évolutions des valeurs attendues des paramètres chimiques en dehors de la courbe de fonctionnement B/Li.

Il faut noter également que l'épaisseur de corrosion du gainage du combustible de type Zircaloy 4 n'a pas augmenté quelle que soit la teneur en lithium. De plus le nouveau gainage M5[®] testé lors de cette expérimentation s'est montré performant comme attendu (épaisseurs d'oxydes plus faibles).

⁷ On dit qu'une tranche fonctionne en suivi de charge lorsque les variations de la référence de charge sont réalisées en fonction d'un programme pré-établi pour satisfaire les besoins du réseau.

2.1.2. Influence de la teneur en lithium sur la contamination – Chimie « avec haute teneur en lithium »

Toutefois, la chimie « modifiée » n'a pas permis d'éviter l'apparition d'une dépression de flux au cours du cycle 12, caractérisée par une concentration en bore en début de cycle parmi les plus élevées rencontrées lors des dernières campagnes affectées par des anomalies de flux. Cette constatation a conduit EDF à étudier l'influence d'une concentration plus élevée de lithium de 3,5 mg/kg (chimie « avec haute teneur en lithium ») pendant une durée plus longue en début de cycle, pour avoir ainsi un pH de 7,2 à 300 °C dès le début du cycle, **permettant ainsi de diminuer le relâchement des produits de corrosion et leur dépôt sur le combustible, et limitant ainsi les risques d'anomalies de flux** (Fig. 3).

La chimie « modifiée » est actuellement progressivement mise en œuvre sur les dernières centrales EDF de 1450 MW (appelées palier N4) en gestion ALCADE. Il s'agit d'une gestion combustible avec des campagnes de 17 mois au lieu d'environ 12 mois sur le palier 900 MW et 18 mois sur le palier 1300 MW. Ce mode de fonctionnement a été autorisé par l'Autorité de sûreté nucléaire, moyennant la réalisation de mesures de débits de dose et de contamination surfacique pendant 3 cycles sur chaque tranche concernée.

La chimie « à haute teneur en lithium » (Fig. 3) est actuellement à l'étude, et s'inscrit dans la tendance internationale à aller vers des pH plus hauts, ce qui permettrait un gain sur la contamination. Les restrictions à apporter sur l'augmentation de la concentration en lithium dans le fluide primaire des réacteurs à eau pressurisée (REP) concernent la corrosion sous contraintes des alliages à base de nickel et des aciers inoxydables. En effet, pour ces alliages, les études menées actuellement ne permettent pas d'écarter l'absence de risque de corrosion sous contrainte pour un fonctionnement de longue durée avec des teneurs en lithium > 3,5 mg/kg.

2.2. Injection de zinc

2.2.1. Contexte

Les USA ont été précurseurs pour l'injection de zinc dans le circuit primaire (EPRI, 2006). Initialement cette pratique avait pour objectif de limiter la corrosion sous contrainte dans les réacteurs à eau bouillante, puis elle a également été mise en œuvre sur des REP, pour limiter la corrosion sous contrainte et la contamination.

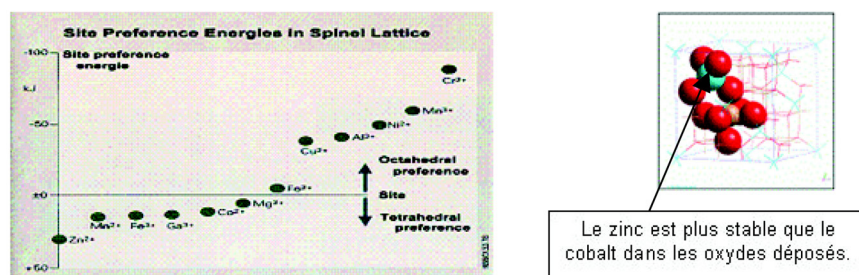


Figure 4 – Préférence énergétique (énergie des sites en kJ/mol) du zinc par rapport au cobalt dans les spinelles (oxydes mixtes de Fe, Co et Cr).

Site preference energies in spinel lattice (sites energies in kJ/mol) of zinc compared to cobalt (mixed oxides of Fe, Co and Cr).

La capacité théorique du zinc à remplacer le cobalt est due à deux propriétés énergétiques :

- la structure cristallographique avec les atomes de zinc placés sur les sites tétraédriques est plus stable que la structure avec les atomes de cobalt, car l'énergie nécessaire pour rompre la structure est plus faible (cf. Fig. 4) ;
- les énergies thermodynamiques des oxydes. Les chromites de zinc sont les structures thermodynamiques les plus stables, raison pour laquelle le remplacement du cobalt par le zinc est effectué dans les couches internes, où les chromites sont majoritaires, et non dans les couches externes.

Ces propriétés doivent permettre au zinc d'empêcher notablement l'activation des matériaux neufs, et de pénétrer dans les oxydes, même au fond des fissures et de retarder ainsi la corrosion des matériaux.

2.2.2. Expérimentation à Bugey

L'injection de zinc vise donc à réduire la contamination en cobalt (^{58}Co et ^{60}Co) des circuits hors flux. EDF a décidé en avril 2004 le lancement d'une expérimentation d'injection de zinc, à titre expérimental sur 3 cycles, pour réduire les doses intégrées. Deux tranches ont été retenues :

- celle de Bugey 2, la plus contaminée en ^{60}Co du parc ;
- et celle de Bugey 4 pour laquelle le début de l'expérimentation a eu lieu un cycle avant le remplacement des générateurs de vapeur.

Le bilan global des pratiques appliquées dans le domaine de l'injection du zinc et des résultats obtenus (3 cycles sur la tranche Bugey 2 et 1 cycle sur Bugey 4) avait pour objectif de vérifier certaines hypothèses expliquant le rôle du zinc, et d'identifier les facteurs éventuels pouvant influencer sur son efficacité.

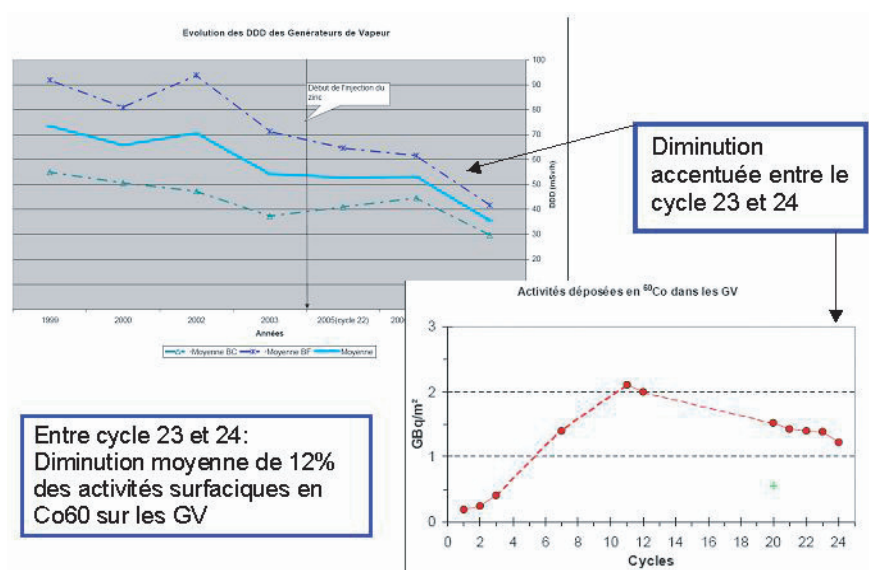


Figure 5 – Évolution des débits de dose et activités déposées des générateurs de vapeur de Bugey 2.
Evolution of dose rates and surface activities of steam generators of Bugey 2.

L'expérimentation menée sur les tranches 2 et 4 du Bugey depuis 2004 a permis :

- de confirmer la compatibilité de la mise en œuvre de l'injection avec l'exploitation des tranches à EDF ;
- de vérifier l'innocuité du zinc vis-à-vis du combustible, des matériaux, des effluents et des déchets ;
- d'obtenir, dès à présent, des résultats positifs vis-à-vis de la dosimétrie : une réduction de la contamination surfacique de certaines zones jusqu'à 20 % a pu être mise en évidence pendant l'expérimentation ; l'analyse reste à affiner (*cf.* Fig. 5).

Un suivi particulier du combustible basé sur l'examen des cartes de flux et la mesure des épaisseurs d'oxydes n'a révélé aucun impact négatif du zinc vis-à-vis du développement des anomalies de flux (*cf.* § 2.1.) ou de la corrosion de la gaine.

Enfin, cette expérimentation a permis de confirmer la compatibilité de la méthodologie de caractérisation des déchets (spectres types et ratios des radionucléides à vie longue) en présence de zinc.

2.2.3. Résultats obtenus sur Bugey 2 après 28 mois d'injection

Le suivi de l'injection du zinc à Bugey est effectué de manière coordonnée avec les autres exploitants étrangers injectant du zinc (45 réacteurs en avril 2008 dont 40 pour maîtriser la contamination du circuit primaire et/ou le risque d'apparition d'anomalies de flux (*cf.* § 2.1.) et 5 réacteurs pour maîtriser la corrosion des alliages de nickel). Le retour d'expérience international met en évidence sur certaines tranches, des réductions de débits de dose significatives, comprises entre 20 et 40 % après environ 2 cycles d'injection, et qui dépendent de plusieurs facteurs : ancienneté des tranches, type de matériaux du circuit primaire, variations de puissance, composition des dépôts sur le combustible. L'efficacité du zinc augmente avec le temps d'exposition (produit de la concentration injectée par la durée d'injection).

La réduction moyenne de la contamination surfacique en ^{60}Co a donc été évaluée à 20 % et celle de ^{58}Co à 12 %. Elle est corrélée à une diminution moyenne de 20-25 % des débits de dose du circuit primaire (générateur de vapeur – GV, branche du circuit en U située entre le GV et la pompe primaire, branche chaude sortant de la cuve réacteur et qui va au GV).

La figure 5 montre la baisse des débits de dose et des activités surfaciques des générateurs de vapeur.

2.2.4. Résultats obtenus sur Bugey 4 après un cycle d'injection (24^e cycle)

La diminution moyenne de l'activité surfacique en ^{60}Co est d'environ 14 % sur les branches en U et les générateurs de vapeur. Les débits de doses des générateurs de vapeur, à la hausse depuis le 20^e cycle, diminuent en moyenne de l'ordre de 18 % après le 23^e cycle.

Le cycle d'injection a permis de vérifier :

- **l'absence d'impact négatif sur le combustible** : en particulier l'absence d'anomalies de flux au cours des cycles et des épaisseurs d'oxydes comparables à celles mesurées sur le palier 900 MW sans présence de zinc pour des épuisements équivalents ;
- **l'efficacité du système de purification du circuit primaire** en présence de zinc et l'absence d'impact négatif sur l'activité rejetée en cobalt ;
- **le respect des limites imposées par l'ANDRA pour l'évacuation des déchets** de Bugey.

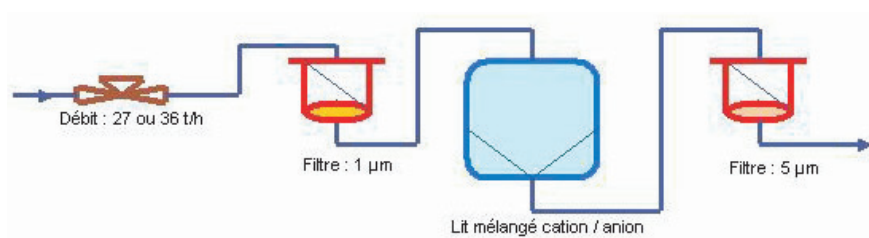


Figure 6 – Schéma de purification du circuit de contrôle volumique et chimique.
Volumetric and chemical control system (purification part).

2.2.5. Extension à d'autres tranches du parc

Compte tenu des résultats obtenus à Bugey et du retour d'expérience international, une revue technique rassemblant des experts de différentes entités a été organisée en avril 2008 pour décider de l'extension de l'injection de zinc à d'autres tranches du parc.

Il a été décidé :

- de poursuivre l'injection de zinc sur Bugey 2 et 4 ;
- de déployer l'injection sur les tranches présentant les débits de dose les plus élevés du parc afin de mieux maîtriser leur contamination ;
- de tester l'injection de zinc sur d'autres tranches du parc présentant un intérêt vis-à-vis de la maîtrise du risque d'anomalies de flux ;
- de tester l'injection de zinc à plus forte teneur sur des tranches présentant un intérêt vis-à-vis de la durée de vie des matériaux.

3. Optimisation de la purification sur filtres et résines

La purification du circuit primaire est assurée par le circuit de contrôle volumique et chimique : schématiquement (Fig. 6), une petite partie (moins de 1 %) du fluide primaire circule sur des résines échangeuses d'ions (résines cationiques, anioniques ou à lit mélangé) et des filtres situés en amont et en aval de ces résines, afin de fixer les particules et les espèces ioniques. Outre la chimie du circuit primaire (coordination B/Li, teneur en H₂), certains leviers sont identifiés comme des contributeurs essentiels à **l'optimisation de la purification pour limiter la contamination**. Il s'agit du débit de purification pendant la mise à l'arrêt (diminuer le plus rapidement possible l'activité volumique de l'eau) et du choix des filtres et des résines pour retenir au mieux les polluants sous leurs formes solubles, insolubles ou colloïdales. Les enjeux concernent à la fois la disponibilité et **la radioprotection** (réduction de la dosimétrie).

3.1. Analyse du retour d'expérience d'exploitation

À partir du retour d'expérience d'exploitation des sites recueilli depuis plusieurs années, deux notes de recommandations internes ont été établies pour l'exploitation des filtres et des déminéraliseurs.

3.1.1. Notes de recommandations pour les filtres

Ce document opérationnel établit, à partir du retour d'expérience d'exploitation, les caractéristiques optimales des filtres pour chaque repère fonctionnel (notamment en terme de seuil de filtration (voir § 3.2.)). Ces caractéristiques sont déterminées en fonction du rôle du filtre et de ses conditions d'exploitation (débit du circuit, dosimétrie, ...). Elles sont justifiées et synthétisées sous forme de tableau pour les différents paliers.

Les recommandations portent également sur le suivi et les critères de remplacement des filtres :

- delta P : si le filtre est trop encrassé, la différence de pression entre amont et aval devient trop importante et risque de dégrader l'efficacité du filtre ;
- débit de dose : pour des raisons de radioprotection et de gestion des déchets, les filtres trop dosants sont remplacés et enfutés ;
- durée de vie maximale : pour éviter des dégradations liées au vieillissement.

3.1.2. Note de recommandations pour les résines

Sur le même principe que le travail réalisé pour les filtres, une note de recommandations relative à l'épuration ionique a été rédigée à destination des sites.

Pour chaque déminéraliseur, en fonction de son rôle et de la qualité du fluide circulant, on recommande un type de résine. Les principales recommandations sont les suivantes :

- en raison de leur plus grande capacité de rétention, les résines de type « gel » sont recommandées lorsque la capacité d'échange est le critère principal pour le remplacement de la résine (réduction de la teneur en bore par exemple) ;
- les résines « macroporeuses » permettent un échange plus rapide, elles peuvent donc être intéressantes dans le cas de débits élevés. Elles peuvent également être utilisées pour la rétention des colloïdes en raison de leur pouvoir de filtration ;
- les résines « à fort taux de divinylbenzène » (essentiellement de type « macroporeux », mais des résines de type « gel » à fort taux de divinylbenzène arrivent également sur le marché) sont recommandées lorsque la tenue

mécanique, la résistance aux radiations ou la résistance en milieu oxydant sont des paramètres importants pour le repère considéré ; c'est le cas des résines utilisées pour l'épuration des piscines de stockage du combustible par exemple.

3.2. Mise en place de marchés nationaux

À partir de 2003, une démarche de qualification des filtres a été élaborée, expliquée aux sites et imposée aux fournisseurs dans le cadre du nouveau marché qui a été signé et mis en place en janvier 2007.

Des exigences en termes de seuil de filtration, de capacité de rétention, de résistance en température et en pression ont été définies et exigées pour les produits proposés dans le cadre du marché. L'utilisation des normes AFNOR a permis de comparer entre eux les produits des différents fournisseurs et de qualifier les filtres en fonction de nos exigences.

Dans le cadre du marché, sont également prévus, des contrôles aléatoires annuels sur les filtres d'eau distribués sur les sites nucléaires EDF.

Un travail similaire a été réalisé pour les résines échangeuses d'ions et la consultation est en cours à EDF. En outre, elle a permis de faire un bilan technique exhaustif des produits utilisés et de leurs applications. Enfin, elle a confirmé la nécessité de réviser les spécifications physico-chimiques des résines de qualité nucléaire pour valoriser les produits les plus performants.

En conclusion, la mise en place de ces marchés nationaux a permis une meilleure caractérisation des éléments de purification, ainsi qu'une réduction significative de leurs coûts d'achat. Les liens établis avec les fournisseurs de ces produits permettent également d'impliquer ces fournisseurs dans la démarche d'optimisation de l'épuration sur nos tranches.

4. Spécifications chimiques de mise à l'arrêt

Les transitoires d'arrêt et de redémarrage s'accompagnent de modifications importantes des conditions physico-chimiques du fluide primaire. En fonction de l'état initial et final, on pourra ainsi **passer d'un milieu chaud, basique et réducteur à un milieu froid, acide et oxydant (oxygénation)**. Ces changements de conditionnement entraînent **des transferts significatifs d'activité et un risque de recontamination**. Ceci montre bien la rigueur requise dans l'application de la procédure de mise en arrêt à froid, constituant un référentiel à enjeu majeur radiologique.

Des logigrammes de mise en arrêt à froid ont été établis en prenant en compte la durée de fonctionnement depuis la dernière oxygénation et le matériau constituant les tubes de générateurs de vapeur (Inconel 600 ou 690 TT, tubes récents ou passivés), sur la base de l'analyse du retour d'expérience, notamment sur les recontaminations, et des calculs de solubilité des différents types d'oxydes sous flux et hors flux.

La sûreté et les conditions d'intervention déterminent prioritairement l'état ou les états les plus sûrs pour la tranche. Les logigrammes permettent donc de choisir l'état le plus pertinent parmi plusieurs en terme de radioprotection et déterminent le risque de recontamination associé à l'état requis par la sûreté ou l'intervention.

Ils fournissent :

- les conditions physico-chimiques permettant de limiter, voire maîtriser le risque de recontamination dans les différents types d'arrêt, dont les arrêts fortuits, et dans les cas de pollutions radiochimiques : iode en cas de défaut de gainage, antimoine et ^{110m}Ag ;
- l'évaluation du risque de recontamination associé à chaque état (du risque très faible à risque faible et enfin risque modéré).

Les états où le risque de recontamination est élevé, voire très élevé ne sont pas accessibles dans le logigramme.

Afin de faciliter le choix entre les différents états, une liste succincte des avantages et inconvénients de chaque état pour la chimie du circuit primaire est également fournie.

5. Perspectives

La maîtrise du terme « source » dans le circuit primaire des centrales REP par le conditionnement chimique du fluide reste toujours subordonnée à **un meilleur contrôle du pH** tout au long du cycle et notamment au début des cycles. Entre les nouvelles données théoriques à notre disposition et les expérimentations en cours, il est admis que le pH visé actuellement est proche de l'optimum recherché. Toutefois, le challenge est d'obtenir les conditions chimiques permettant de l'atteindre. La chimie modifiée est un premier pas qui n'est pas franchi sur l'ensemble du parc EDF. L'apparition progressive de la nouvelle génération de gainage (alliage M5[®] de zirconium contenant 1 % de niobium et des quantités contrôlées d'oxygène et de sulfure) devrait permettre assez rapidement de le franchir définitivement.

Des résultats sur **l'impact des concentrations en lithium** sur la corrosion sous contrainte des alliages base nickel et austénitiques à long terme pourraient permettre d'en franchir un second en recherchant un pH stable tout au long du cycle dès le début de cycle, même si la spécificité de pilotage en suivi de charge des tranches EDF ne facilite pas l'obtention des conditions optimales.

Enfin, les périodes de transitoires sont des périodes d'évolutions brutales des conditions physico-chimiques. Des choix restent certainement à affiner lors de ces transitoires et notamment dans les périodes de démarrage, pour lesquelles il est également prévu de définir des spécifications chimiques, permettant, selon le type d'arrêt, de garantir l'innocuité des matériaux, de faciliter l'élimination de l'oxygène (pour les cas de démarrage après un arrêt à froid avec oxygénation), et d'épurer les produits de corrosion au maximum avant la baisse de solubilité et la précipitation qui sont liées à l'augmentation de la température et au passage en milieu réducteur.

Remerciements. *À noter que cette note de synthèse a été réalisée dans le cadre des activités du Conseil de radioprotection d'EDF (CRP). Remerciements à Géraldine Benoit, Stéphane Tainier (CEIDRE) pour leur participation à la réalisation de ce document*

RÉFÉRENCES

EPRI (2006) Pressurized Water Reactor Primary Water Zinc Application Guidelines. Palo Alto, CA. No. 1013420