

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

(21)

N° 81 19241

(54) Procédé pour déterminer la concentration en produits solides insolubles d'un liquide circulant dans un circuit tel qu'un circuit primaire de réacteur nucléaire à eau pressurisée et dispositif de prélèvement d'échantillons pour la mise en œuvre de ce procédé.

(51) Classification internationale (Int. Cl.³). G 01 N 1/18; G 21 C 17/02.

(22) Date de dépôt..... 13 octobre 1981.

(33) (32) (31) Priorité revendiquée :

(41) Date de la mise à la disposition du
public de la demande..... B.O.P.I. — « Listes » n° 15 du 15-4-1983.

(71) Déposant : COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE, établissement de caractère technique scientifique et industriel. — FR.

(72) Invention de : Lucien Dolle.

(73) Titulaire : *Idem* (71)

(74) Mandataire : Brevatome,
25, rue de Ponthieu, 75008 Paris.

La présente invention a pour objet un procédé pour déterminer la concentration en produits solides, insolubles d'un liquide circulant dans un circuit tel qu'un circuit primaire de réacteur nucléaire à eau pressurisée et un dispositif de prélèvement d'échantillons pour la mise en oeuvre de ce procédé.

Dans le circuit primaire d'un réacteur nucléaire à eau pressurisée, qui est généralement réalisé en acier inoxydable, en alliage de nickel, par exemple en Inconel, ou en stellite, il se produit une certaine corrosion du circuit qui entraîne la formation de produits de corrosion constitués par des oxydes métalliques tels que des oxydes de fer et certains oxydes mixtes de fer, qui sont solubles en partie dans l'eau du circuit. Ces oxydes métalliques ont une solubilité dans l'eau qui diminue lorsque la température augmente ; de ce fait, étant donné que l'eau du circuit primaire d'un réacteur nucléaire est à température élevée, celle-ci se charge en produits de corrosion solides, insolubles, sous forme de particules de très petites dimensions, ce qui peut entraîner une certaine contamination et éventuellement une détérioration de certaines parties du circuit en raison de la formation de dépôts solides. Aussi, il est nécessaire de contrôler, au cours du fonctionnement du réacteur, la teneur en produits de corrosion solides, insolubles de l'eau du circuit primaire.

Cependant, cette opération de contrôle pose certains problèmes, d'une part, en raison de la dimension très faible, des particules de produits de corrosion solides, insolubles et, d'autre part, en raison des variations importantes de solubilité dans l'eau de ces produits entre la température ambiante et la tem-

pérature de fonctionnement du réacteur. Ainsi, les techniques de détermination de la quantité de produits de corrosion solides faisant appel à une opération préliminaire de filtration par les moyens actuellement connus sont peu adaptées, car il est difficile d'obtenir une séparation quantitative des particules en raison de leurs dimensions très faibles.

De même, les techniques faisant appel à une analyse à température ambiante d'un échantillon prélevé dans le circuit, ne permettent pas d'obtenir des résultats satisfaisants car à la température ambiante, la solubilité des produits de corrosion solides est beaucoup plus importante. Ceci est d'autant plus gênant que les concentrations à mesurer sont généralement très faibles, par exemple de l'ordre de 1 à 100 microgrammes par kilogramme d'eau.

De plus, lors du prélèvement, les particules solides de produits de corrosion qui ont des dimensions très faibles, de l'ordre de quelques microns à quelques dixièmes de microns, risquent de se fixer dans le dispositif de prélèvement et de ne pas être prises en compte lors de l'analyse ultérieure de l'échantillon.

La présente invention a précisément pour objet un procédé pour déterminer la concentration en produits solides, insolubles, d'un liquide circulant à une température T dans un circuit, qui pallie les inconvénients précités.

Ce procédé se caractérise en ce qu'il consiste :

a) à prélever un premier échantillon A et un second échantillon B du liquide circulant dans ledit circuit,

b) à traiter l'échantillon A pour séparer tout d'abord à la température T les produits solides, insolubles, dudit échantillon,

c) à analyser l'échantillon A ainsi traité et l'échantillon B pour déterminer leurs teneurs respectives en lesdits produits, et

5 d) à déterminer par différence entre les deux teneurs obtenues précédemment la concentration en produits solides, insolubles, du liquide circulant à la température T dans ledit circuit.

10 Selon une caractéristique avantageuse de ce procédé, après avoir séparé à la température T les produits insolubles de l'échantillon A, on amène la température de l'échantillon A à une valeur T_1 , on traite l'échantillon B pour amener sa température à une valeur voisine de T_1 et on analyse les échantillons A et B ainsi traités.

15 De même, lorsque le liquide circulant dans le circuit est à une pression P supérieure à la pression atmosphérique, on ramène avantageusement la pression des échantillons A et B à une valeur différente de P par exemple à la pression atmosphérique avant
20 d'analyser les échantillons A et B.

Selon un mode préféré de mise en oeuvre du procédé de l'invention, on utilise un filtre électromagnétique pour séparer à la température T les produits solides de l'échantillon A. En effet, l'utilisation d'un tel filtre se révèle particulièrement avan-
25 tageuse car elle permet d'obtenir une efficacité de séparation proche de 100 %.

Selon le procédé de l'invention, on effectue une mesure différentielle entre deux échantillons dont
30 l'un (échantillon A) contient uniquement les produits solubles à la température T de fonctionnement du circuit, et l'autre (échantillon B) contient la totalité des produits considérés solubles et insolubles présents dans le liquide du circuit. Ainsi, en utilisant
35 des procédés d'analyse classiques et en effectuant

l'analyse à une température proche de l'ambiante, on peut obtenir avec une grande reproductivité et une grande fiabilité la concentration réelle en produits solides du liquide circulant dans le circuit.

5 Selon l'invention, l'analyse des échantillons A et B est réalisée par des méthodes classiques, par exemple par colorimétrie ou par spectrométrie d'émission.

10 L'invention a également pour objet un dispositif de prélèvement d'échantillons pour la mise en oeuvre du procédé décrit ci-dessus.

Ce dispositif se caractérise en ce qu'il comprend :

- 15 - des moyens pour prélever simultanément à la température T un premier échantillon A et un second échantillon B du liquide circulant dans le circuit,
- des moyens pour séparer à la température T les produits solides, insolubles, présents dans ledit échantillon A, et
- 20 - des moyens pour recueillir l'échantillon A ainsi traité et l'échantillon B.

 Selon une caractéristique avantageuse de ce dispositif, les moyens pour prélever simultanément l'échantillon A et l'échantillon B sont constitués par
25 une conduite de prélèvement débouchant d'une part dans ledit circuit, et raccordée d'autre part à deux lignes de prélèvement isocinétiques ayant le même débit.

 Selon un mode préféré de réalisation de ce dispositif, les moyens pour séparer à la température T
30 les produits solides, insolubles, de l'échantillon A sont constitués par un filtre électromagnétique miniaturisé.

 Un tel filtre comprend généralement un tube en matériau non magnétique rempli d'un garnissage de
35 billes d'acier magnétique et des moyens pour appliquer un champ magnétique audit garnissage.

Ce filtre qui est d'un type classique, tel que celui décrit dans le brevet français 2.164.697, peut être utilisé avec une efficacité de séparation proche de 100 %, si l'on adopte les conditions de fonctionnement définies dans le rapport L.Dollé, J.Chenouard, P.Fauvet, R.Darras, et M.Dubourg "High temperature electromagnetic extraction of corrosion products in electronuclear power plants" présenté à la conférence Water Chemistry II BNES, 1980, paper 40.

Selon l'invention, pour améliorer encore l'efficacité de séparation du filtre, on utilise de préférence un filtre ayant des caractéristiques géométriques particulières afin de rendre négligeables les effets des passages préférentiels du liquide le long de la paroi du filtre.

Dans ce but, le diamètre d_1 des billes et le diamètre d_2 du tube sont tels que le rapport d_1/d_2 soit au plus égal à 1/10.

Avantageusement, notamment lorsque les moyens de prélèvement sont constitués par deux lignes de prélèvement fonctionnant au même débit, le dispositif comprend des moyens pour délivrer au même débit l'échantillon A traité et l'échantillon B.

Ces moyens sont avantageusement constitués par des tubulures de faible diamètre et de grande longueur, ayant respectivement des longueurs telles qu'on ramène la pression et la température des échantillons A et B à des valeurs sensiblement identiques.

D'autres caractéristiques et avantages de l'invention apparaîtront mieux à la lecture de la description qui suit donnée bien entendu à titre illustratif et non limitatif, en référence à la figure annexée qui représente schématiquement un dispositif de prélèvement des échantillons A et B pour la mise en oeuvre du procédé de l'invention.

Sur cette figure, on voit une conduite 1 faisant partie du circuit dans lequel circule à une température T et sous une pression P le liquide dont on veut déterminer la concentration en produits solides insolubles, constitués par exemple par des produits de corrosion. Cette conduite 1 peut être constituée par une conduite principale du circuit primaire d'un réacteur nucléaire à eau pressurisée fonctionnant à une température d'environ 300°C sous une pression de l'ordre de 150 bars. Dans cette conduite 1 débouche une tubulure 3 qui permet d'assurer le prélèvement des échantillons de liquide circulant dans la conduite dans le sens de la flèche F_1 . Cette tubulure 3 peut être constituée par un simple piquage soudé sur la conduite 1 ou au contraire être constituée par un ajustage en forme de tube de Pitot qui plonge dans la veine liquide circulant dans la conduite 1. Cette tubulure 3 est munie d'une vanne d'arrêt 5 et elle se divise ensuite en deux lignes de prélèvement 7 et 9 ayant les mêmes débits, munies respectivement des vannes 8 et 10 ce qui permet d'obtenir la sécurité requise dans le cas d'un circuit primaire de réacteur nucléaire, c'est-à-dire la disposition de deux vannes en série sur toute tubulure reliant la conduite principale 1 à l'atmosphère.

La ligne de prélèvement 7 débouche dans un filtre électromagnétique qui comprend un tube 11 en acier non magnétique rempli d'un garnissage 12 de billes d'acier magnétique, une bobine coaxiale 13 qui sert à engendrer le champ magnétique et est alimentée par une source de courant continu (non représentée), et une armature 15 en fer doux enveloppant la bobine coaxiale 13 pour supprimer le champ de fuite et améliorer l'aimantation du garnissage de billes au niveau des extrémités du tube 11.

A la sortie du filtre électromagnétique, la ligne 7 se prolonge par un tube 17 de grande longueur et de faible diamètre, par exemple de 0,1 à 0,3 cm de diamètre et de plusieurs dizaines de mètres de longueur qui permet de réduire la pression et la température du liquide circulant dans la ligne de prélèvement 7 et de délivrer à sa sortie un échantillon A de liquide refroidi avec un débit constant et une pression choisie.

10 Avant son raccordement avec le tube 17, la ligne 7 est équipée d'une vanne 19 qui permet de réaliser en liaison avec la vanne 8, l'isolement du filtre en vue de son rinçage.

Pour ce rinçage, le dispositif comprend deux conduites 21 et 23 équipées respectivement des vannes 22 et 24. Ainsi, on peut effectuer le rinçage du filtre en introduisant le liquide de rinçage par la conduite 21 et en l'évacuant par la conduite 23 qui est munie en amont de la vanne 24 d'une grille (non représentée sur le dessin) dont les passages sont suffisamment étroits pour empêcher l'entraînement des billes 12 dans la conduite 23.

L'autre ligne de prélèvement 9 qui comprend la vanne 10 se prolonge également à son extrémité inférieure par un tube 25 de faible diamètre et de grande longueur par exemple de 0,1 à 0,3 cm de diamètre et de plusieurs dizaines de mètres de longueur, qui sert également à réduire la pression et la température du liquide circulant dans la ligne de prélèvement 9 et permet de délivrer à sa sortie un échantillon B de liquide refroidi avec un débit constant identique à celui de la ligne 7 et une pression choisie.

On précise que les caractéristiques géométriques des tubes 17 et 25 sont telles qu'on accorde la perte de charge sur les deux lignes de prélèvement,

afin d'obtenir à la sortie des tubes 17 et 25 des échantillons A et B, ayant le même débit, et sensiblement la même pression et la même température. La vitesse du liquide dans les deux tubes isocinétiques doit être supérieure à 1 m.s^{-1} .

En effet, compte tenu des concentrations très faibles à mesurer, il est important de faire circuler les échantillons A et B dans les lignes 17 et 25 dans les mêmes conditions de débit afin d'obtenir une bonne reproductivité des résultats. Par ailleurs, il est préférable de les ramener à la pression atmosphérique pour faciliter les mesures ultérieures.

Les tubes 17 et 25 peuvent être raccordés respectivement à des dispositifs d'analyse tels que des spectromètres d'émission ou des colorimètres afin de déterminer les concentrations des échantillons, en produits de corrosion solubles et insolubles.

De préférence, les tubes 17 et 25 sont réalisés en des matériaux tels que le zircalloy ou le titane, afin de s'assurer que la circulation d'eau dans ces tubes ne puisse conduire à la formation de produits de corrosion identiques à ceux qui prennent naissance dans le circuit 1, ce qui risquerait de fausser les résultats obtenus en ce qui concerne la mesure de concentration des échantillons A et B sortant des tubes 17 et 25.

Dans l'exemple de réalisation donné ci-dessus, les dimensions du filtre électromagnétique sont adaptées à la séparation des produits de corrosion solides à base d'oxydes de fer, présents dans l'eau du circuit primaire d'un réacteur nucléaire à eau pressurisée. Le tube 11 a un diamètre intérieur d_2 d'environ 25 mm, et une longueur de 25 cm, et il possède une paroi suffisamment épaisse pour résister à la pression du circuit 1 sur lequel sont prélevés les échantillons.

Ce tube est réalisé en acier austénitique non magnétique et il est garni de billes d'acier ayant un diamètre d_1 de 2 mm ; la longueur du garnissage est limitée à 15 cm, ce qui laisse un espace supplémentaire vide de 10 cm à la partie supérieure du tube . Ceci permet d'assurer une fluidisation du lit de billes 12 lors de l'opération de rinçage par mise en circulation d'eau de rinçage par les conduites 21 et 23 et de réaliser ainsi le rinçage dans de meilleures conditions afin d'obtenir une extraction complète des boues retenues dans les cavités du garnissage.

Le fonctionnement du dispositif est le suivant : on prélève un échantillon de liquide circulant dans la conduite 1 en ouvrant les vannes 5, 8 et 10, les vannes 22 et 24 étant fermées et la vanne 19 étant ouverte. Ainsi, on introduit respectivement dans les lignes 7 et 9 qui fonctionnent au même débit des quantités de liquide qui constitueront l'échantillon A et l'échantillon B. L'échantillon A qui circule dans la ligne 7 passe dans le filtre électromagnétique 11 dont la bobine 13 a été excitée pour appliquer à l'intérieur du garnissage un champ magnétique d'environ 0,2 à 0,3 Tesla ou un champ magnétique plus puissant si le liquide renferme des produits de corrosion constitués par des oxydes métalliques moins aimantables que les particules ferromagnétiques.

A la sortie du filtre électromagnétique, l'échantillon A ne contient plus de produits de corrosion solides et il est ramené à la pression atmosphérique et à la température ambiante après passage dans le tube 17.

L'échantillon B qui circule dans la ligne de prélèvement 9 est lui aussi ramené à la température ambiante et à la pression atmosphérique après passage dans le tube 25.

Ainsi, on obtient un échantillon A qui contient uniquement la fraction des produits de corrosion solubles à la température T du circuit et un échantillon B qui contient la totalité des produits de corrosion solubles et insolubles présents dans le liquide du circuit. On détermine alors la concentration en produits de corrosion solubles de l'échantillon A et la concentration en produits de corrosion solubles et non solubles de l'échantillon B, puis on détermine par différence entre les concentrations des échantillons B et A, la teneur réelle en produits de corrosion solides du liquide circulant à la température T dans la conduite 1.

Pour déterminer les concentrations en produits de corrosion des échantillons A et B, on utilise des techniques classiques telles que la spectrométrie d'émission ou la colorimétrie et on effectue ces analyses soit en ligne, soit en laboratoire.

Selon l'invention, pour maintenir une efficacité élevée du filtre électromagnétique au cours des différentes périodes d'échantillonnage, on fait fonctionner celui-ci en limitant sa charge à 20 % de sa capacité utilisable, notamment lorsque la concentration en produits de corrosion solides du liquide à filtrer est très faible comme c'est le cas par exemple de l'eau du circuit primaire d'un réacteur nucléaire, dont la teneur en produits de corrosion solides est de l'ordre de 10 à 50 ppb, soit de 10 à 50 mg/t d'eau. Lorsque la charge du filtre atteint 20 % de sa capacité, on procède au rinçage du filtre en fermant les vannes 8 et 19, en ouvrant les vannes 22 et 24 et en faisant circuler l'eau de rinçage de la canalisation 21 vers la conduite 23.

Avec un filtre présentant les caractéristiques géométriques définies ci-dessus, une charge limi-

tée à 20 % de sa capacité correspond à une fixation d'environ 140 mg de produits de corrosion solides.

Aussi, si l'on admet que la concentration en produits de corrosion solides de l'eau circulant dans la conduite 1 se situe entre 10 et 50 ppb, on peut ainsi filtrer des quantités d'eau comprises entre 2 et 14 t, soit environ 2,8 à 20 m³ d'eau à la température du circuit primaire, sans qu'il soit nécessaire d'effectuer une opération de rinçage du filtre. Dans ces conditions, le filtre possède encore une autonomie suffisante. En effet, si la vitesse de l'eau dans le filtre est de 5 cm.s⁻¹ le débit du filtre électromagnétique atteint environ 90 l.h⁻¹ et il peut fonctionner pendant une durée nettement supérieure à 20 h sans que sa charge atteigne 20 % de sa capacité.

Bien que dans cet exemple, on ait décrit la mise en oeuvre du procédé de l'invention pour mesurer la concentration en produits de corrosion solides insolubles d'un liquide à température et pression élevées, il va de soi que le procédé et le dispositif de l'invention peuvent être utilisés également pour déterminer la concentration en produits solides insolubles d'un liquide à basse température et basse pression, notamment lorsque la solubilité des produits solides augmente avec la température. Ils peuvent aussi être utilisés pour déterminer la concentration en produits solides insolubles d'un liquide, ces produits étant susceptibles d'être retenus sur un filtre dans les cas où il est difficile ou impossible de mesurer la concentration des produits retenus sur ce filtre.

REVENDEICATIONS

1. Procédé pour déterminer la concentration en produits solides insolubles d'un liquide circulant à une température T dans un circuit, caractérisé en ce qu'il consiste :

a) à prélever un premier échantillon A et un second échantillon B du liquide circulant dans ledit circuit,

b) à traiter l'échantillon A pour séparer tout d'abord à la température T les produits solides insolubles dudit échantillon,

c) à analyser l'échantillon A ainsi traité et l'échantillon B pour déterminer leurs teneurs respectives en lesdits produits, et

d) à déterminer par différence entre les deux teneurs obtenues précédemment la concentration en produits solides insolubles du liquide circulant à la température T dans ledit circuit.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que lesdits produits solides sont des produits de corrosion.

3. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 et 2, caractérisé en ce que, après avoir séparé à la température T les produits insolubles de l'échantillon A, on amène la température de l'échantillon A à une valeur T_1 , en ce que l'on traite l'échantillon B pour amener sa température à une valeur voisine de T_1 et en ce que l'on analyse les échantillons A et B ainsi traités.

4. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que le liquide circulant dans ledit circuit est à une pression P différente de la pression atmosphérique et en ce que l'on amène la pression des échantillons A et B à une valeur différente de P avant de les analyser.

5. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que le liquide est de l'eau.

5 6. Procédé selon la revendication 5, caractérisé en ce que ledit circuit est le circuit primaire d'un réacteur nucléaire à eau.

7. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que l'on utilise un filtre électromagnétique pour séparer les produits solides de l'échantillon A.

8. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que l'on détermine les teneurs respectives des échantillons A et B en lesdits produits par colorimétrie.

15 9. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que l'on détermine les teneurs respectives en lesdits produits des échantillons A et B par spectrométrie d'émission.

10. Dispositif de prélèvement d'échantillons pour la mise en oeuvre du procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, caractérisé en ce qu'il comprend :

- des moyens (3, 7, 9) pour prélever simultanément à la température T un premier échantillon A et un second échantillon B du liquide circulant dans le circuit,
- des moyens (11, 12) pour séparer à la température T les produits solides insolubles présents dans ledit échantillon A, et
- 30 - des moyens pour recueillir l'échantillon A ainsi traité et l'échantillon B.

11. Dispositif selon la revendication 10, caractérisé en ce que les moyens (3, 7, 9) pour prélever simultanément l'échantillon A et l'échantillon B sont constitués par une conduite de prélèvement débouchant d'une part dans ledit circuit, et raccordée d'autre part à deux lignes de prélèvement ayant le

même débit.

12. Dispositif selon l'une quelconque des revendications 10 et 11, caractérisé en ce que lesdits moyens (11, 12) pour séparer les produits solides insolubles de l'échantillon A sont constitués par un
5 filtre électromagnétique miniaturisé.

13. Dispositif selon la revendication 12, caractérisé en ce que le filtre électromagnétique comprend un tube en matériau non magnétique (11) rempli
10 d'un garnissage de billes (12) d'acier magnétique et des moyens (13) pour appliquer un champ magnétique audit garnissage et en ce que le diamètre d_1 des billes d'acier et le diamètre d_2 du tube sont tels que le rapport d_1/d_2 soit au plus égal à 1/10.

14. Dispositif selon l'une quelconque des revendications 11 à 13, caractérisé en ce qu'il comprend des moyens isocinétiques (17, 25) pour délivrer
15 au même débit l'échantillon A ainsi traité et l'échantillon B.

15. Dispositif selon la revendication 14, caractérisé en ce que lesdits moyens pour délivrer au même débit l'échantillon A ainsi traité et l'échantillon B sont constitués par des tubulures (17, 25) de faible diamètre et de grande longueur, ayant respecti-
20 vement des longueurs telles qu'on ramène la pression et la température des échantillons A et B à des valeurs sensiblement identiques.
25

1/1

