Méthode innovante pour la mesure en hygrométrie dans l'industrie nucléaire – Innovative method for hygrometric measurement in a specific application of the nuclear industry

VASTY David, CHEVALIER Guillaume ^{1,a}

¹A+ METROLOGIE, 191 rue de Vaugirard, 75015 Paris, France

Résumé. Une boîte à gants (BAG) est une enceinte étanche qui permet des manipulations dans une atmosphère particulière. Dans une entreprise de l'industrie nucléaire, l'hygrométrie à l'intérieur des boîtes à gants (où est conditionné l'oxyde de plutonium) doit être suivie en continu et rester aussi basse que possible (inférieure à -45°C de température de givre). Depuis 2005, différentes technologies d'hygromètres ont été testées dont des hygromètres électrolytiques, à point de rosée, et un nouveau type d'équipement mesurant une très faible hygrométrie. Cet appareil est un spectromètre laser infrarouge calé sur le spectre d'absorption de l'eau. Après un premier essai sur site de l'hygromètre, une qualification métrologique de l'appareil a été effectuée en laboratoire. A partir du cahier des charges fourni par le client, plusieurs cycles de mesures ont été réalisés pour valider certaines spécifications techniques de cet analyseur. Les essais comportaient un essai de linéarité, un essai de répétabilité, la vérification des formules de calculs dans le logiciel interne de l'analyseur, l'influence de différents paramètres et la dérive dans le temps. Tous les résultats et conclusions présents permettaient de confirmer les qualités métrologiques de cet analyseur d' H_2O et de proposer un programme de vérification adapté pour la mise en place de plusieurs analyseurs sur site.

Abstract. A glove box is a sealed enclosure that allows handling in a special atmosphere. In a nuclear industry company, the humidity inside the glove boxes (where the plutonium oxide is conditioned) must be continuously monitored and kept as low as possible (less than -45°C frost temperature). Since 2015, Several hygrometers of different technologies have been tested including electrolytic hygrometers, with dew point, and a new type of equipment measuring a very low humidity. This device is an infrared laser spectrometer based on the absorption spectrum of water. After a first on-site test of the hygrometer, a metrological qualification of the device was carried out in the laboratory. Several cycles of measurements have been carried out to validate certain technical specifications of this analyzer. The tests included linearity, repeatability, checking of the calculation formulas in the analyzer's internal software, the influence of different parameters and drift in time. All the results and conclusions allowed to confirm the metrological qualities of this H_2O analyzer and to propose a suitable verification program.

1 Introduction

1.1 Contexte

Le plutonium est d'origine artificielle. Il se forme par réaction nucléaire, à partir de l'uranium utilisé comme combustible dans les réacteurs. Après avoir séjourné dans les piscines des réacteurs des centrales nucléaires, les combustibles usés, grâce à des solvants vont pouvoir être recyclés et une partie du plutonium est conditionné sous forme d'oxyde en boîte étanche. Il peut être ainsi recyclé et intégré dans la fabrication de nouveaux éléments combustibles, le MOX, combustibles à oxyde mixte uranium-plutonium (figure 1).

Le suivi de l'hygrométrie dans les BAG permet de garantir l'absence de reprise d'humidité de l'oxyde de plutonium, après séchage dans le four (figure 2)

Figure 1 : cycle du combustible

^a Corresponding authors : david.vasty@applus-metrologie.fr ; guillaume.chevalier@applus-metrologie.fr;

Sur le site d'AREVA La Hague, les ateliers concernés sont les T4 et R4. Ils procèdent à la purification et la concentration des solutions de nitrate de plutonium, ainsi qu'à sa conversion en oxyde de plutonium, et son conditionnement.

La mesure du point de rosée se fait à l'extraction des BAG (en aval des barrières de filtres) et comme indiqué dans le résumé, l'hygrométrie maximum dans les BAG doit correspondre à un point de rosée $< -45^{\circ}\text{C}$.

Figure 2 : Four de calcination en boîte à gants

1.2 Historique

En 2005, AREVA souhaite améliorer son process de surveillance de la mesure du taux d'humidité dans les BAG. C'est pourquoi, AREVA a fait appel à A+métrologie pour effectuer des tests. En parallèle, une intercomparaison avec un autre prestataire de métrologie a été effectuée. Ces tests ont permis de mettre en évidence une perte de sensibilité des hygromètres à oxyde métallique utilisés, sans conséquence sur les mesures.

Figure 3 : hygromètre à oxyde métallique

Entre 2006 et 2007, AREVA a recherché et fait des essais sur d'autres hygromètres de différentes technologies. Le choix s'est porté sur un hygromètre à polymère (substance hygroscopique dont la teneur en eau varie avec l'humidité). 2 problématiques ont été soulevées : une instabilité de mesures sur 2 BAG de T4 et une autre sur 1 BAG de R4.

Entre 2009 et 2010, d'autres essais ont été faits avec un hygromètre à miroir (4 mois) et une nouvelle génération de capteur à polymère.

Entre 2010 et 2012, des travaux ont été effectués avec des laboratoires universitaires dans l'optique de développer un nouveau capteur capacitif et un capteur laser dont le principe de mesure est basé sur l'absorption optique. Ce dernier a été fabriqué par la société AP2E, à partir de brevets déposés par l'université de Grenoble.

La qualification de cet hygromètre laser s'est faite en 2 phases :

- 2014 – 2015 : Essais sur site, de robustesse aux polluants, avec le prototype
  - Installation du spectromètre dans les conditions d'exploitation normale (1 mois sur chaque BAG)
  - Suivi des paramètres de fonctionnement in situ
  - Contrôles périodiques de l'appareil sur des bouteilles d'air étalon
  - Fin 2015 Approvisionnement de l'hygromètre en version définitive
- 2016 : Essais en laboratoire
  - Engagement d'une qualification du principe de mesure par un laboratoire accrédité COFRAC, A+métrologie

2 Hygromètre laser

2.1 Principe de fonctionnement

La spectrométrie est basée sur la faculté des molécules à absorber la lumière. Ici, nous nous intéresserons uniquement au domaine spectral du rayonnement incident IR (Infrarouge) pour des longueurs d'ondes λ compris entre $0,7\mu\text{m}$ et $1400\mu\text{m}$.

La technologie OF-CEAS (Optical Feedback Cavity Enhanced Absorption Spectroscopy : rétroaction optique, par amplification résonante d'absorption) est une amélioration de la spectroscopie infrarouge. Elle est basée sur l'utilisation d'une source laser associée à une cavité résonante augmentant sa sensibilité par rapport à une cavité multi-trajet. De plus, la rétroaction permet d'améliorer considérablement les performances en termes de temps de réponse, résolution spectrale.

Le principe de la rétroaction consiste à réinjecter dans le laser, une partie du champ constructif de la cavité. La rétroaction induit :

- un affinement de la bande passante du laser devenant inférieure à la largeur des modes de la cavité
- le blocage temporaire en fréquence d'un laser c'est-à-dire que la fréquence du laser est asservie à la fréquence des modes de la cavité (mode locking)

Figure 4 : la technologie OF-CEAS

Le spectre d'absorption obtenu en OFCEAS (voir figure 5), contient en effet à la fois la référence (I_0) et l'intensité du faisceau absorbé par le gaz (I), ce qui permet d'accéder d'une manière simple aux deux informations I_0 et I .

Figure 5 : Spectre d'absorption avec méthode OF-CEAS

La technique OF-CEAS paraît adaptée au besoin d'AREVA pour le suivi en continu de mesures de très faible hygrométrie :

- L'échelle pour les traces d'eau est de 1 à 10 000ppm
- La mesure est absolue
- La résolution spectrale est de l'ordre de 1,12 μ m donc il n'y a pas de risque d'interférence

Remarque : L'unité partie par million (ppm) est parfois utilisée dans les cas où le taux d'humidité est faible. C'est le rapport entre la vapeur d'eau et le gaz sec ou le gaz total (humide) et est exprimé soit en volume/volume (ppmv) ou en masse/poids (ppmw). Les parties par million (ppmv) peuvent être exprimées quantitativement comme suit :

$$\text{ppmv} = [P_w / (P - P_w)] \times 10^6$$

avec pression de vapeur d'eau partielle (P_w) et la pression de vapeur d'eau saturante (P_w^s)

La teneur en eau est exprimée en ppm : 1 ppm $\rightarrow$ une partie pour 10⁶.

Figure 6 : Analyseur H₂O Proceas d'AP2E

2.2 Conversion ppm en Td

La température du point de rosée de l'air humide est la température à laquelle il faut refroidir, à pression et à masse d'eau constantes, une masse d'air humide pour la porter à saturation.

La formule utilisée par le logiciel d'AP2E, est issue de l'équation de Bolton (1980) :

$$Ptr = \frac{243 \times \alpha}{17,67 - \alpha^2} \text{ avec } \alpha = \ln \left(\frac{[H_2O] \times P}{6,112 \cdot 10^6} \right)$$

Avec

Ptr : Température du point de rosée en °C

[H₂O] = teneur en H₂O en ppm

P : Pression atmosphérique en hPa (mbar) $\Rightarrow$ valeur fixe dans le logiciel = 1013,25 mbar

2.3 Conversion Td en Tf

Pour des points de rosée inférieurs à 0°C, l'eau peut se trouver, soit sous forme de glace, soit sous forme de liquide. Il y a donc 2 équilibres possibles, correspondant à des pressions partielles d'équilibre différentes.

La formule utilisée par le logiciel d'AP2E est la suivante :

$$P_{tg} = 5,805 \cdot 10^{-3} + (8,820 \cdot 10^{-1} \times Ptr) + (-7,711 \cdot 10^{-4} \times Ptr^2) + (-6,427 \cdot 10^{-7} \times Ptr^3)$$

Avec P_{tg} : Température du point de givre

3 Comparaison du prototype au banc de référence avec hygromètre à point de rosée

Après un premier essai sur site de l'hygromètre pour valider son innocuité face à d'éventuels interférents chimiques pouvant se trouver dans la boîte à gant, une qualification métrologique de l'appareil est entreprise en laboratoire, chez A+métrologie.

3.1 Montage

La méthode consiste à réaliser un circuit fermé dans lequel se trouve le saturateur, contenant de l'eau déminéralisée et maintenu à une température de rosée (ou givre) T_d, réglable au moyen d'un bain thermostaté.

A la sortie du saturateur, l'air humide pénètre dans la chambre de mesure des hygromètres à étalonner dans le cas des hygromètres possédant leur propre chambre de mesure (ce qui est le cas pour AP2E).

Figure 7 : Schéma de montage

Les essais comportent :

- Un étalonnage raccordé aux étalons nationaux suivant le programme suivant :
-60 / -50 / -45 / -40 / -35 / -30 / -20 °C (température de givre)
- Des essais de répétabilité aux points suivants :
-60 / -40 / -20 °C
- La vérification des formules de calculs dans le logiciel interne de l'analyseur
- L'influence de différents paramètres (pression atmosphérique, température cuve, ...)

3.2 Comparaison

a) Répétabilité

Pour chaque point (-60 / -40 / -20 °C), et après stabilisation du banc une première série de mesures est réalisée, puis la consigne du banc d'étalonnage est modifiée de quelques degrés pour perturber l'équilibre thermique avant d'être remise à la valeur du palier de température recherché.

Après stabilisation, une seconde série de mesures est réalisée, idem pour la troisième série.

La répétabilité pour chaque palier de température sera estimée en prenant l'écart type des écarts obtenus.

b) Vérification des formules

A l'aide d'un logiciel développé et validé par un fabricant d'instruments de référence en hygrométrie, les différentes formules (voir §2.2 et §2.3) ont été validées.

Figure 8 : Afficheur du spectromètre laser

3.3 Variation des paramètres d'influence

Les essais sont réalisés au point -40°C.

a) Pression atmosphérique

Son influence sur les valeurs affichées au niveau de la supervision (H2O/Ptr et Ptg) est évaluée au point -40°C en faisant varier la valeur de la pression atmosphérique dans le logiciel.

La valeur par défaut est 1013,25 mbar (ou hPa).

Le jour de l'opération la valeur de la pression atmosphérique dans le laboratoire était de 994 mbar (valeur mesurée à l'aide du baromètre étalon).

D'autres simulations ont été réalisées aux points suivants : 950 / 980 / 1030 / 1050 mbar.

Cet essai a permis de conclure que la méconnaissance de la pression atmosphérique génère un écart sur les valeurs de Ptr et Ptg.

b) Température de la Cuve

La valeur de la température de la cuve intervient directement sur le « STATUS » du spectromètre. Si un paramètre n'est pas dans les tolérances définies dans le logiciel, la supervision passe du mode opérationnel (STATUS) au mode DEFALT et la mesure se fige.

En mode défaut, en changeant la consigne du régulateur de 47 à 45°C, on repasse en mode « Status OK ». Le voyant « cuve T° » bascule de Rouge à Vert entre 46,00 et 45,99°C.

Dès que le « Status OK » redevient vert les mesures reprennent sur la supervision.

En conclusion, la régulation de la « Température Cuve » ainsi que les alarmes haute et basse fonctionnent correctement.

c) Pression cuve

La valeur réglée en usine est de 50mbar avec des seuils à 45 et 55 mbar.

Après avoir stabilisé le banc d'étalonnage à -43°C, la consigne « Pression cuve » est modifiée et l'influence sur les mesures est observée.

En conclusion, Au-dessus de 55mbar, le spectromètre bascule bien en mode DEFALT et les résultats obtenus montrent que la valeur Pression cuve influence directement la mesure de teneur en H2O.

d) Sortie relais R0

Le relais R0 a pour fonction de faire basculer du mode Défaut / Travail.

Statut OK = Travail, dans ce cas il y a continuité (mesurée à l'aide d'un multimètre étalon) entre le commun et le contact Travail.

Le relais fonctionne correctement.

Figure 9 : façade arrière du spectromètre laser

e) Temps de réponse en cas de fuite sur l'entrée A

Il peut arriver pendant le fonctionnement de l'installation qu'une fuite apparaisse au niveau de l'entrée A du spectromètre. Dans ce cas, celui-ci doit basculer en mode Défaut très rapidement et ainsi provoquer le changement d'état du relais R0.

Après avoir stabilisé le banc d'étalonnage à -43°C et en ayant le spectromètre en mode Status OK, une fuite est simulée au niveau de l'entrée E et on mesure le temps à l'aide d'un chronomètre étalon nécessaire pour obtenir le changement de Status.

Figure 10 : façade arrière du spectromètre

Le temps nécessaire pour passer en mode DEF AUT est inférieur à 10 secondes. L'essai est donc satisfaisant.

4 Conclusion

Tous les résultats et conclusions de l'étude permettent de confirmer les qualités métrologiques de l'analyseur d'H₂O de marque AP2E type PROCEAS que nous a confié la société AREVA.

Un cahier des charges a été proposé par A+métrologie pour les prochaines vérifications (étalonnage en 3 points avec une tolérance de $\pm 1^\circ\text{C}$ sur la lecture de la température de givre et une répétabilité sur l'analyseur à -40°C).

Par ailleurs, cela a permis de valider les 3 autres analyseurs qui vont être déployés sur le site d'AREVA à partir de juillet 2017.

Références

- [1] Présentation 2017 du spectromètre laser AP2E par Lucien LONIGRO, Directeur R&D d'AP2E
- [2] Présentation 2017 : Mesure de très faible humidité La Hague par François GIRARDET, Ingénieur Technique AREVA, service Instrumentation/Régulation
- [3] AREVA - Direction de la Communication - Mars 2004 : Le cycle de l'énergie nucléaire