

Titolo

IMPLEMENTAZIONE DI UN OCS (OXYGEN CONTROL SYSTEM) PER IMPIANTI A METALLO LIQUIDO PESANTE

Descrittori

Tipologia del documento: Rapporto Tecnico
Collocazione contrattuale: Accordo di programma ENEA-MSE su sicurezza nucleare e reattori di IV generazione
Argomenti trattati: Caratterizzazione dei Materiali
 Tecnologia dei Metalli Liquidi

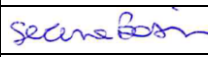
Sommario


Il presente documento descrive l'attività svolta nell'ambito della tematica del controllo dell'ossigeno in metalli liquidi e dello sviluppo di un opportuno sistema di controllo della concentrazione. È stato eseguito uno studio di base su sensori di ossigeno per metallo liquido costruiti con diversi sistemi di riferimento, sono stati fabbricati sensori di ossigeno per l'applicazione in impianti sperimentali ed è stata effettuata una prova preliminare di condizionamento a basso ossigeno "in-loop". Nello specifico, sensori di ossigeno con riferimento Pt-aria, Bi/Bi₂O₃ e Cu/Cu₂O sono stati costruiti e calibrati in metallo liquido nell'intervallo di temperatura 200-550°C per valutarne la temperatura minima di lettura. È stato costruito un sensore di ossigeno Cu/Cu₂O per il monitoraggio della concentrazione nell'impianto ad LBE NACIE-UP e su questo impianto è stata eseguita una prova di condizionamento a basso ossigeno "in-loop" iniettando nel circuito primario una miscela deossigenante Ar-3%H₂ per 650 ore.

Note

Autori: S. Bassini¹
Contributi: A. Antonelli¹, I. Di Piazza¹, M. Tarantino¹
 (1) ENEA


Copia n.
In carico a:

2			NOME			
			FIRMA			
1			NOME			
			FIRMA			
0	EMISSIONE	26/09/2016	NOME	S. Bassini	A. Del Nevo	M. Tarantino
			FIRMA			
REV.	DESCRIZIONE	DATA		REDAZIONE	CONVALIDA	APPROVAZIONE

 Ricerca Sistema Elettrico	Sigla di identificazione	Rev.	Distrib.	Pag.	di
	ADPFISS – LP2 – 132	0	L	2	17

Sommario

Acronimi.....	3
1 Introduzione	4
2 Fabbricazione e test di sensori di ossigeno	5
2.1 Materiali e metodi	5
2.1.1 Fabbricazione	5
2.1.2 Calibrazione.....	6
2.2 Risultati.....	7
3 Condizionamento a basso ossigeno nell'impianto ad LBE NACIE-UP.....	9
3.1 Descrizione dell'impianto	9
3.2 Parte sperimentale	11
3.2.1 Fabbricazione e Calibrazione del sensore di ossigeno per NACIE-UP ..	11
3.2.2 Procedura operativa di riempimento e condizionamento	12
3.3 Risultati.....	13
3.3.1 Calibrazione del sensore Cu/Cu ₂ O	13
3.3.2 Condizionamento di NACIE-UP	14
4 Conclusioni	15
5 Bibliografia	16

 Ricerca Sistema Elettrico	Sigla di identificazione	Rev.	Distrib.	Pag.	di
	ADPFISS – LP2 – 132	0	L	3	17

Acronimi

ADS	Accelerator Driven System
AISI	American Iron and Steel Institute
ENEA	Agenzia nazionale per le nuove tecnologie, l'energia e lo sviluppo economico sostenibile
FPS	Fuel Pin Simulator
HELENA	HEavy Liquid metal Experimental Loop for advanced Nuclear Applications (impianto loop a piombo)
HX	Heat eXchanger
LBE	Lead-Bismuth Eutectic
LECOR	LEad CORrosion (impianto loop a piombo)
LFR	Lead-cooled Fast Reactor
MiSE	Ministero dello Sviluppo Economico
NACIE-UP	NAatural Circulation Eutectic–UPgrade (impianto loop a LBE)
OCS	Oxygen Control System
SS	Stainless Steel
YPSZ	Yttria Partially Stabilized Zirconia (elettrolita solido)


1 Introduzione

Metalli liquidi pesanti quali il piombo e la lega eutettica piombo-bismuto (LBE, Lead-Bismuth Eutectic) sono considerati in qualità di refrigerante nei futuri sistemi nucleari raffreddati a piombo, ad es. il Lead-cooled Fast Reactor (LFR) e l'Accelerator Driven System (ADS) [1].

Uno dei problemi principali nello sviluppo di tali sistemi riguarda il controllo della concentrazione di ossigeno nel metallo liquido pesante. L'ossigeno nel metallo liquido può infatti avere un effetto sia positivo che negativo. L'ossigeno permette la formazione di uno strato di ossido parzialmente protettivo sopra gli acciai, il quale, agendo da barriera nei confronti del metallo liquido, riduce la corrosione delle strutture [2-4]. D'altra parte, l'ossigeno è dannoso quando la sua concentrazione raggiunge il livello solubilità nel metallo liquido, in quanto in queste condizioni si possono formare depositi di ossidi del refrigerante (principalmente PbO) con conseguente degrado del trasferimento di calore e della circolazione naturale [2,4]. Gli effetti così descritti impongono che la concentrazione di ossigeno sia controllata entro un intervallo ottimale in modo da ridurre gli effetti corrosivi ed evitare l'ossidazione del metallo liquido [2-4].

Per prima cosa, il controllo dell'ossigeno richiede sensori in grado di monitorare la concentrazione di ossigeno in metallo liquido con elevata accuratezza e affidabilità. A questo proposito, sono stati sviluppati sensori potenziometrici per l'applicazione in impianti sperimentali a piombo ed LBE. Essi misurano un potenziale elettrico a corrente nulla e sono composti da un elettrolita solido ceramico (generalmente zirconia stabilizzata con yttria) e un elettrodo di riferimento all'interno dell'elemento ceramico che presenta un ben noto valore di attività dell'ossigeno. Gli elettrodi di riferimento più comuni per l'applicazione in metallo liquido sono il sistema Pt-aria e il sistema metallo liquido/metallo-ossido Mo-Bi/Bi₂O₃. I sensori Pt-aria sono facili da costruire e hanno una temperatura minima di lettura in metallo liquido attorno a 400-450°C [5,6]. Ciò implica che il sensore non è adatto per sistemi operanti ad LBE dove le temperature di lavoro sono generalmente tra 200 e 450°C (escluse i punti caldi). Per quanto riguarda i sensori Bi/Bi₂O₃, la temperatura minima di esercizio si aggira attorno ai 300-350°C [7-9], rendendoli più idonei per il monitoraggio nei sistemi operanti ad LBE. Tuttavia, il problema principale dei sensori Bi/Bi₂O₃ è la maggior probabilità di rottura dell'elemento ceramico a seguito della variazione di volume del Bi durante le fasi di fusione e solidificazione ($T_{m, Bi} = 271^{\circ}\text{C}$). A proposito dei sensori metallo/metallo-ossido, sono stati studiati di recente sensori di ossigeno con riferimento interno Cu/Cu₂O, più affidabili grazie al "riferimento solido" e in grado di misurare correttamente in metallo liquido anche a 200°C [10].

Il controllo vero e proprio della concentrazione di ossigeno nel metallo liquido richiede appropriate procedure operative e metodi on-line necessari a raggiungere e mantenere la concentrazione ottimale. L'esperienza degli ultimi anni in questo campo di ricerca ha dimostrato che adeguate procedure di filtraggio del metallo liquido e degasaggio dell'impianto prima dell'esercizio aiutano ad ottenere un metallo liquido con una buona purezza di partenza, semplificando le procedure di controllo di ossigeno durante l'esercizio [11]. Le tecniche di controllo dell'ossigeno ad oggi usate negli impianti sperimentali di piccole e medie dimensioni sono i seguenti:

 Ricerca Sistema Elettrico	Sigla di identificazione	Rev.	Distrib.	Pag.	di
	ADPFISS – LP2 – 132	0	L	5	17

- iniezione diretta di H₂ e O₂ diluiti in gas inerte per rimuovere e sottrarre ossigeno rispettivamente (fase gas) [12,13];
- iniezione della miscela tampone H₂/H₂O diluita in gas inerte (fase gas) [3];
- PbO Mass Exchanger per donare ossigeno al metallo liquido (fase solida) [14-16];
- Oxygen Getter per rimuovere ossigeno dal metallo liquido (fase solida) [12,17].

Nell'ambito del piano triennale 2015-2017 dell'Accordo di Programma ENEA-MiSE (Linea Progettuale LP2), il Laboratorio di Chimica del Piombo RACHEL si prefigge di sviluppare e implementare un OCS (oxygen control system) per impianti a loop operanti con metallo liquido del C.R. Brasimone (HELENA, NACIE-UP, LECOR). L'obiettivo è quello di esercire gli impianti con metallo liquido a bassa concentrazione di ossigeno (10^{-6} - 10^{-8} % in peso) e mantenere costante la concentrazione di ossigeno durante l'esercizio. Il sistema di controllo dell'ossigeno includerà anche il monitoraggio della concentrazione nel metallo liquido mediante sensori da costruirsi.

Nella prima annualità del piano triennale, l'attività si è focalizzata sullo studio di base delle performance di sensori di ossigeno costruiti con diversi riferimenti interni, sulla fabbricazione di sensori di ossigeno per impianti sperimentali e su una prova di condizionamento a basso ossigeno "in-loop". Nello specifico, sensori di ossigeno con riferimento Pt-aria, Bi/Bi₂O₃ e Cu/Cu₂O sono stati costruiti e calibrati in metallo liquido nell'intervallo di temperatura 200-550°C al fine di valutarne la temperatura minima di lettura. La prova preliminare di condizionamento a basso ossigeno "in-loop" è stata effettuata nell'impianto ad LBE NACIE-UP iniettando nel circuito primario una miscela deossigenante Ar-3%H₂ per 650 ore. Per questa prova, è stato necessario costruire un sensore di ossigeno del tipo Cu/Cu₂O per il monitoraggio della concentrazione durante l'iniezione del gas nell'impianto. Nei successivi paragrafi è descritta l'attività sperimentale svolta a riguardo e i risultati ottenuti.

2 Fabbricazione e test di sensori di ossigeno

2.1 Materiali e metodi

2.1.1 Fabbricazione

Nel laboratorio RACHEL del C.R. ENEA Brasimone sono stati costruiti sensori di ossigeno con diverse lunghezze e diversi sistemi di riferimento.

Un primo sensore è stato costruito con riferimento Pt-aria e lunghezza totale di 850 mm. La Figura 1 (sinistra) mostra una immagine del sensore Pt-aria. Un tubo chiuso ad una estremità in YPSZ (Yttria Partially Stabilized Zirconia, L=400 mm, d_{est}= 8 mm, d_{int}=5 mm) fornito da Friatec AG è stato utilizzato come elettrolita solido del sensore. Mediante un adesivo ceramico per alta temperatura, il tubo ceramico è stato incollato ad un tubo in acciaio da 1/2" in modo da creare un sensore lungo con sufficiente resistenza meccanica. Internamente al sensore è stato inserito il filo elettrodico di riferimento costituito da acciaio AISI 316 con punta platinizzata, e posizionato in modo tale che la punta platinizzata fosse ben a contatto con l'estremità chiusa del tubo ceramico. Infine un tubo di allumina inserito nel sensore è stato utilizzato per iniettare l'aria di riferimento sul fondo del sensore.

Sono stati poi costruiti sensori di ossigeno con riferimento interno metallo/metallo-ossido del tipo Bi/Bi₂O₃ e Cu/Cu₂O. La Figura 1 (destra) mostra l'immagine del sensore metallo/metallo-ossido Bi/Bi₂O₃. Un tubo chiuso ad una estremità in YPSZ (L=400 mm, d_{est}= 8 mm, d_{int}=5 mm) è stato utilizzato ancora come elettrolita solido. Per creare il riferimento metallo/metallo-ossido, polveri di metallo e di metallo-ossido sono stati mescolati insieme e caricati nella parte inferiore del tubo ceramico. La purezza delle polveri è: Cu 99%, Cu₂O 97%, Bi 99% e Bi₂O₃ 99.9%. Per i fili elettrodici di riferimento, è stato utilizzato l'acciaio AISI 316 e Mo per i sistemi Cu/Cu₂O e Bi/Bi₂O₃ rispettivamente. Per creare la tenuta nella parte superiore del tubo ceramico, è stato impiegato un sigillante ceramico per alta temperatura.

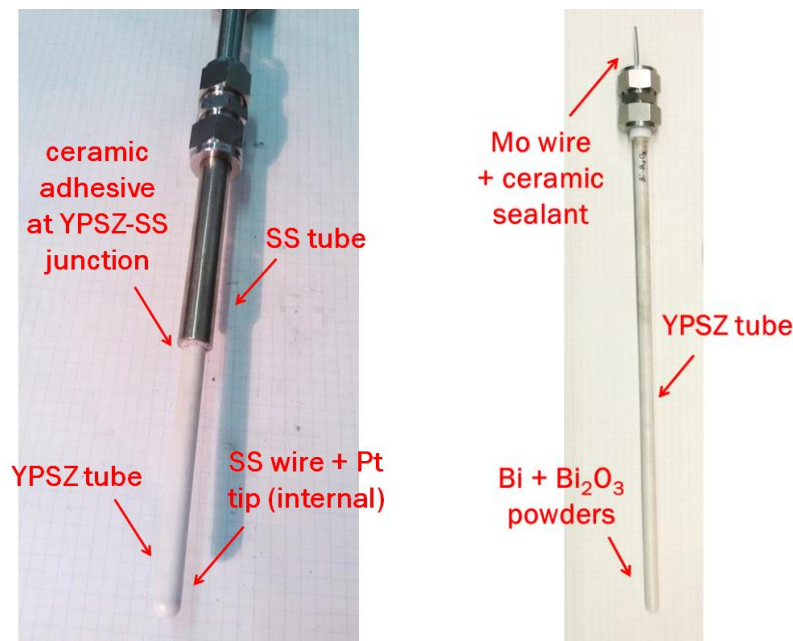


Figura 1: Immagine del sensore di ossigeno Pt-aria (sinistra) e del sensore metallo/metallo-ossido Bi/Bi₂O₃ (destra) entrambi con l'elettrolita solido YPSZ.

2.1.2 Calibrazione

La calibrazione dei sensori Pt-aria, Bi/Bi₂O₃ e Cu/Cu₂O è stata effettuata in capsule sperimentali contenenti metallo liquido saturo di ossigeno. Ciò è stato fatto con lo scopo di valutare la bontà della costruzione e determinare la temperatura minima di funzionamento (e quindi il tipo di applicazione del sensore stesso). Il sensore Pt-aria è stato testato in piombo liquido nell'intervallo di temperatura 400-540°C mentre i sensori Bi/Bi₂O₃ e Cu/Cu₂O sono stati testati entrambi in LBE negli intervalli di temperatura di 260-550°C per il primo e 160-550°C per il secondo.

Per la calibrazione, un crogiolo di allumina posizionato all'interno della capsula sperimentale è stato utilizzato come contenitore inerte di circa 750g di metallo liquido. Una termocoppia all'interno di un tubo chiuso di allumina è stata utilizzata per monitorare la temperatura del metallo liquido. Durante la calibrazione, gas argon (purezza 99.9999%, 0.1 ppmv di O₂) è stato fatto fluire sopra la superficie del metallo liquido per mantenere il metallo liquido in saturazione di ossigeno. Come filo

elettrodico di lavoro, sono stati utilizzati fili di acciaio AISI 316 e Mo immersi nel metallo liquido.

Gli schemi di cella potenziometrica sono i seguenti:

Mo, Pb + PbO // YPSZ // aria, Pt (316 SS)

316 SS, LBE + PbO // YPSZ // Bi + Bi₂O₃, Mo

316 SS, LBE + PbO // YPSZ // Cu + Cu₂O, 316 SS

I sensori sono stati pre-riscaldati all'interno delle capsule ed immersi nel metallo liquido immediatamente dopo la fusione per evitare il danneggiamento del tubo YPSZ da shock termico. Durante la calibrazione, la temperatura del metallo liquido è stata variata ad una velocità di 2°C/min. Uno volta raggiunto il valore di temperatura di prova, si è atteso circa 20 minuti prima di raccogliere i valori di potenziale. Diversi valori di potenziale sono stati raccolti con una frequenza di 30 minuti per ciascun valore di temperatura e un valore medio è stato poi calcolato. Le misure sono state effettuate con multimetro ad alta impedenza ($\geq 10\text{ G}\Omega$). I valori di potenziale acquisiti con il multimetro sono stati corretti considerando l'effetto termoelettrico dovuto all'accoppiamento di diversi materiali soggetti a diverse temperature.

2.2 Risultati

La Figura 2 illustra i risultati della calibrazione del sensore Pt-aria in piombo liquido saturo di ossigeno nell'intervallo di temperatura 400-540°C. I valori sperimentali ottenuti (punti blu) sono messi a confronto con il potenziale teorico (linea rossa) calcolato secondo le equazioni riportate in [1]. Dall'analisi dei punti sperimentali, si osserva che il sensore Pt-aria fornisce valori di potenziale abbastanza in accordo con la linea teorica tra 430-540°C (vedi linea di regressione). Quando la temperatura è stata abbassata a 400°C, il potenziale sperimentale si è discostato significativamente dal potenziali teorico (deviazione di -6 % a 407°C). Ciò indica che il sensore Pt-aria ha una temperatura minima di lettura che si assesta attorno ai 430°C, in accordo con le precedenti esperienze sui sensori Pt-aria [5,6].

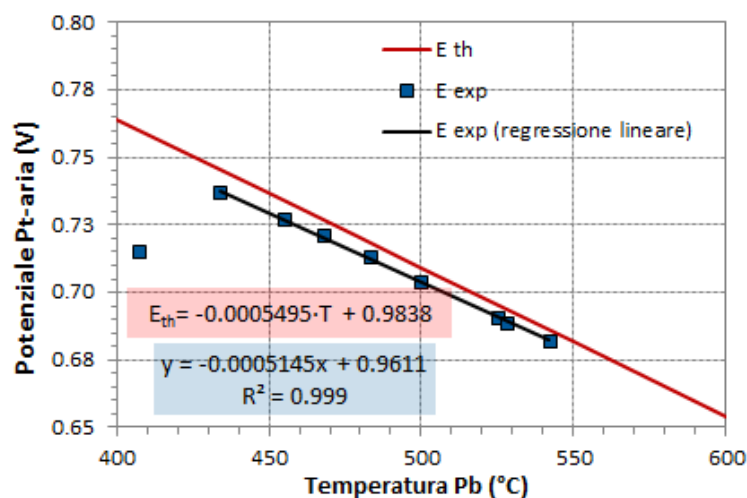


Figura 2: Calibrazione del sensore Pt-aria in piombo saturo di ossigeno nell'intervallo di temperatura 400-540°C.

Il sensore Bi/Bi₂O₃ è stato calibrato in LBE saturo di ossigeno nell'intervallo di temperatura 260-550°C. I risultati della calibrazione sono riportati in Figura 3. Il potenziale teorico del sensore è stato calcolato utilizzando le equazioni suggerite in [1]. L'analisi dei punti sperimentali (punti grigi) mostra che il sensore fornisce valori di potenziale in accordo con i valori teorici nell'intervallo 290-550 °C. Si nota infatti che i punti sperimentali e la linea di regressione sono in accordo con il potenziale teorico nell'intervallo 290-550°C. Quando la temperatura dell'LBE è stata abbassata oltre il punto di fusione del bismuto (T_m=271°C), il sensore ha smesso di funzionare correttamente a seguito, con molta probabilità, del congelamento della diffusione degli ioni ossigeno nella fase solida del bismuto. Ciò fa pensare che la temperatura minima di lettura di un sensore Bi/Bi₂O₃ sia collegata con la temperatura di solidificazione del bismuto nel sistema di riferimento. Tale valore è in accordo con le precedenti esperienze sui sensori Bi/Bi₂O₃ [7,9].

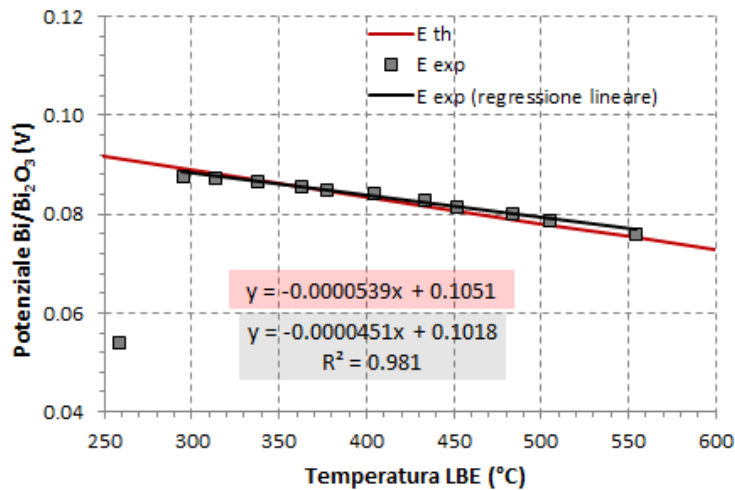


Figura 3: Calibrazione del sensore Bi/Bi₂O₃ in LBE saturo di ossigeno nell'intervallo di temperatura 260-550°C.

Infine, la Figura 4 mostra i risultati della calibrazione del sensore Cu/Cu₂O in LBE saturo di ossigeno nell'intervallo 160-550°C. La linea di potenziale teorico è stata calcolata utilizzando le equazioni riportate in [1,10]. Si osserva che i punti sperimentali (punti verdi) sono in accordo con la linea teorica nel range 200-550°C (vedi linea di regressione). Quando la temperatura dell'LBE è stata abbassata sotto i 200°C, si è osservata una significativa deviazione dalla linea teorica (circa - 6% a 160°C). Ciò indica che la temperatura minima di lettura di tale sensore sia attorno i 200°C, valore confermato anche dallo studio svolto da Manfredi [10].

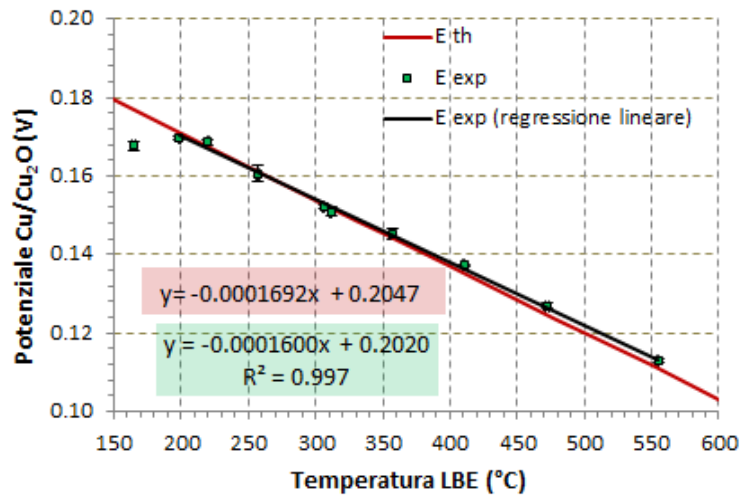


Figura 4: Calibrazione del sensore Cu/Cu₂O in LBE saturo di ossigeno nell'intervallo di temperatura 160-550°C.

3 Condizionamento a basso ossigeno nell'impianto ad LBE NACIE-UP

3.1 Descrizione dell'impianto

NACIE-UP è un impianto sperimentale ad LBE situato presso il C.R. ENEA Brasimone e destinato a prove sperimentali di termo-idraulica, fluidodinamica, controllo della chimica, protezione dalla corrosione e trasferimento di calore. Il circuito primario dell'impianto è un loop rettangolare in AISI 304 costituito da due tubi verticali di lunghezza 8 metri (riser e downcomer) collegati da due tubi orizzontali di lunghezza di circa 2.4 metri. Una illustrazione schematica del circuito primario è riportata in Figura 5. La quantità totale di LBE nell'impianto è circa 200 l.

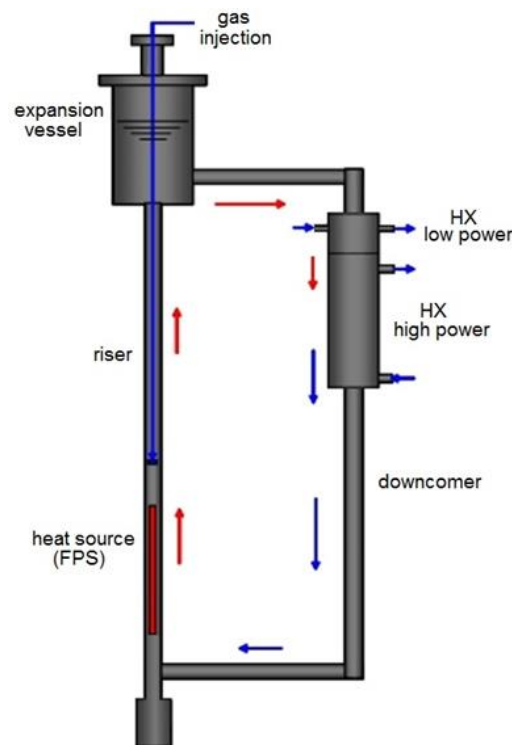


Figura 5: Illustrazione schematica del circuito primario dell'impianto NACIE-UP.

Nella configurazione attuale, un FPS (Fuel Pin Simulator) con potenza massima di 235 kW è installato nella parte inferiore del ramo sinistro del loop. Uno scambiatore di calore a fascio tubiero (HX, Heat eXchanger) è posto nella parte superiore del ramo destro del loop. Un dispositivo di iniezione del gas è posizionato nel riser (ramo sinistro) e, una volta azionato, fornisce la forza motrice per sostenere la circolazione dell'LBE nel circuito. Un serbatoio di espansione è collocato nella parte superiore del ramo sinistro ed è parzialmente riempito dal cover gas per permettere la dilatazione termica dell'LBE. Un thermal-mass flow meter è installato nel tubo orizzontale inferiore del loop. Il loop prevede anche un sistema secondario, operante con acqua a 16 bar, per il raffreddamento dell'LBE.

Infine, un sistema di linea a gas fornisce sia il cover gas nel serbatoio di espansione sia il gas nel riser, e permette le operazioni di riempimento e drenaggio del circuito (fill and drain). Quest'ultimo è composto da tubi da ½", valvole di isolamento e un serbatoio di stoccaggio. L'iniezione di gas nel riser avviene mediante tubo da ½" lungo 6135 mm in acciaio AISI 304. Il tubo è inserito nel riser dal serbatoio di espansione. Un disegno della parte terminale del tubo è riportato in Figura 6. Il gas fluisce attraverso i fori allineati su una generatrice di quattro tubi corti. Inoltre, tre bubble tubes nel riser forniscono una iniezione aggiuntiva di gas durante l'esercizio dell'impianto. La quantità totale di gas fornito da essi è di 0.3 NI/min.

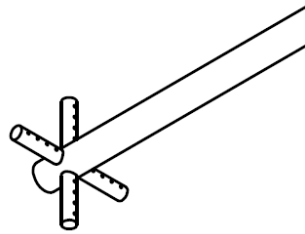


Figura 6: Disegno dell'iniettore gas nel riser dell'impianto NACIE-UP.

3.2 Parte sperimentale

3.2.1 Fabbricazione e Calibrazione del sensore di ossigeno per NACIE-UP

Per misurare l'ossigeno nell'LBE dell'impianto NACIE-UP, è stato costruito un sensore di ossigeno del tipo Cu/Cu₂O. Tale sensore è stato scelto in quanto in grado di misurare correttamente l'ossigeno fino a 200°C (vedi Figura 4) e, di conseguenza, di misurare l'ossigeno nell'intervallo di lavoro 200-400°C di NACIE-UP.

Il sensore Cu/Cu₂O è stato costruito utilizzando un tubo chiuso ad una estremità in YPSZ (L=600 mm, d_{est}=8 mm, d_{int}=5 mm) fornito da Friatec AG. Il sistema di riferimento è stato ottenuto miscelando insieme polveri di metallo e metallo-ossido e poi caricandoli nella parte inferiore del tubo YPSZ. La purezza delle polveri utilizzate è: Cu 99% e Cu₂O 97%. Un filo di AISI 316 è stato utilizzato come filo elettrodico del sistema di riferimento. Un sigillante ceramico per alta temperatura è stato impiegato per creare la tenuta nella parte superiore del tubo di YPSZ. Infine, un tubo in AISI 316 da ½" è stato utilizzato come fodero protettivo della ceramica.

Il sensore Cu/Cu₂O è stato quindi calibrato in LBE saturo di ossigeno nell'intervallo 200-550°C come descritto nel paragrafo 2.1.2. Il potenziale teorico del sensore Cu/Cu₂O in LBE saturo di ossigeno è stato calcolato secondo le formule riportate in [1,10]. Alcuni valori a diverse temperature sono riportati in Tabella 1.


Lo schema di cella potenziometrica per la misura dell'ossigeno è il seguente:

316 SS, LBE + PbO // YPSZ // Cu + Cu₂O, 316 SS

dove 316 SS è stato utilizzato come filo elettrodico del sistema di lavoro (LBE).

Tabella 1: Potenziale teorico del sensore Cu/Cu₂O in LBE saturo di ossigeno.

Temperatura LBE (°C)	Potenziale teorico del sensore Cu/Cu ₂ O in LBE saturo di ossigeno (V)
200	0.171
250	0.162
300	0.154
350	0.146
400	0.137
450	0.129
500	0.120
550	0.112

 Ricerca Sistema Elettrico	Sigla di identificazione	Rev.	Distrib.	Pag.	di
	ADPFISS – LP2 – 132	0	L	12	17

3.2.2 Procedura operativa di riempimento e condizionamento

La prova di condizionamento è stata eseguita seguendo alcuni passaggi operativi volti a ridurre il contenuto di ossigeno all'interno del loop. I passaggi principali sono: lavaggio, riempimento e condizionamento.

Lavaggio → La presenza di aria ed ossigeno all'interno del circuito primario è stata ridotta mediante lavaggi a diverse temperature. Le fasi del lavaggio sono state: 1) pressurizzazione del circuito con Argon, 2) circolazione del gas Argon all'interno del circuito primario e di tutta la linea gas (alcuni minuti), 3) depressurizzazione del circuito primario e 4) ripressurizzazione e altri cicli di lavaggio a diverse temperature (da 20 a 250°C circa).

Riempimento → Prima del riempimento del circuito primario, la temperatura dell'LBE nel serbatoio è stata impostata a 150°C per ridurre il contenuto di ossigeno disciolto e quindi minimizzare l'ossigeno nel circuito (minore è la temperatura, minore è la solubilità dell'ossigeno). L'LBE presente nel serbatoio è stato poi spinto all'interno del circuito primario attraverso le linee di riempimento e costretto a passare attraverso un filtro meccanico per impedire l'ingresso di ossidi e altre impurezze all'interno del circuito. Durante la fase di carico, una miscela deossigenante Ar-3%H₂ (purezza 99.9995%) è stata iniettata nel circuito primario sia da iniettore che da bubble tubes. La temperatura del circuito primario è stata fissata a 250°C.

Condizionamento → Concluso il riempimento del circuito con LBE, la miscela gassosa deossigenante di Ar-3%H₂ è stata continuamente iniettata nel riser per circa 650 ore con una portata variabile compresa tra 0.3 NI/min (solo bubble tubes) e 1 NI/min (iniezione diretta). La temperatura dell'LBE all'interno del loop è stata variata diverse volte tra 250-400°C. L'obiettivo del condizionamento è quello di raggiungere una concentrazione di ossigeno in LBE di circa 10⁻⁸ % in peso, la quale rappresenta un buon compromesso sia per garantire la formazione di ossido sugli acciai (parzialmente protettivo) sia per evitare la formazione di ossidi di piombo nelle condizioni di lavoro di NACIE-UP (vedi Figura 7). La concentrazione di ossigeno durante l'esperimento è stata monitorata dal sensore per ossigeno Cu/Cu₂O installato nel vaso di espansione del loop. La concentrazione di ossigeno è determinabile rapidamente dal potenziale sfruttando il diagramma di Figura 8.

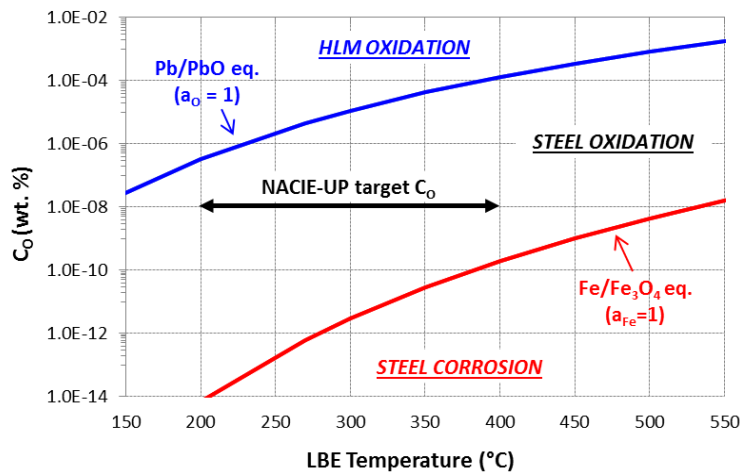


Figura 7: Concentrazione ottimale di ossigeno in LBE per le condizioni di lavoro di NACIE-UP.

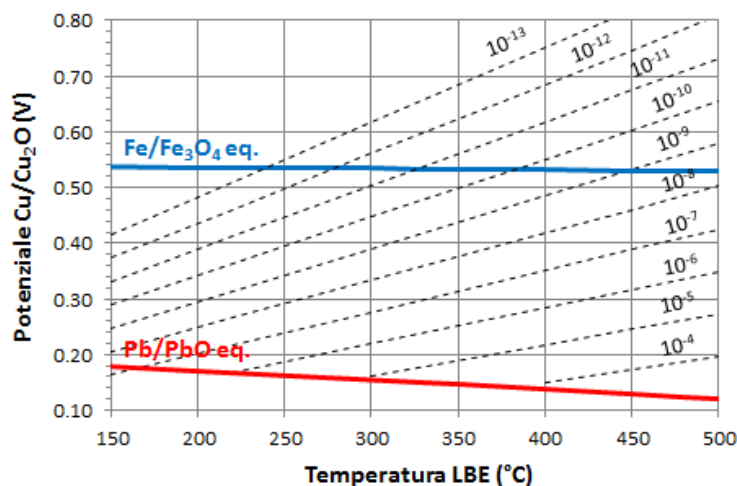


Figura 8: Diagramma potenziale, temperatura e concentrazione di ossigeno (espressa in % in peso, linee di iso-concentrazione) per un sensore Cu/Cu₂O in LBE.

3.3 Risultati

3.3.1 Calibrazione del sensore Cu/Cu₂O

Il risultato della calibrazione nell'intervallo di temperatura 200-550°C è rappresentato graficamente in Figura 9. Il potenziale sperimentale è in buon accordo con il potenziale teorico previsto. La linea di regressione tracciata sui punti sperimentali presenta un elevato coefficiente di regressione e l'equazione è coerente con l'equazione teorica calcolata.

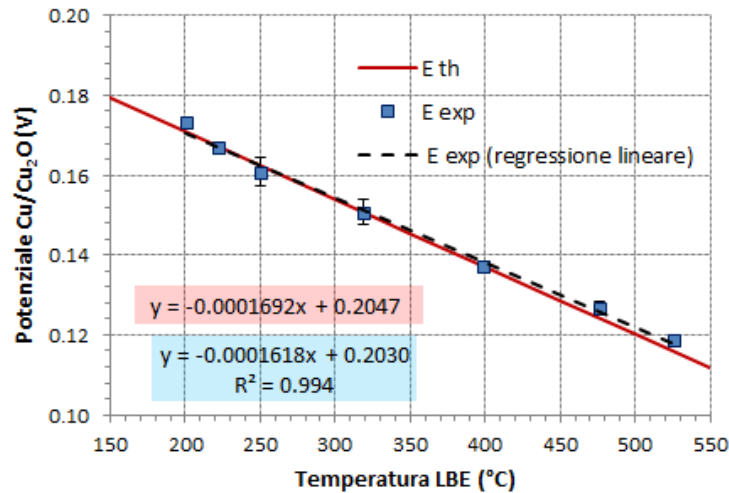


Figura 9: Calibrazione del sensore Cu/Cu₂O per NACIE-UP in LBE saturo di ossigeno nell'intervallo di temperatura 200-550°C.

3.3.2 Condizionamento di NACIE-UP

Il comportamento del sensore di ossigeno Cu/Cu₂O durante le 650 ore di iniezione di Ar-H₂ nel circuito primario di NACIE-UP è riportato in Figura 10. Si può notare che il potenziale del sensore ha subito un significativo incremento dal tempo 0 fino al raggiungimento delle 650 ore. La concentrazione di ossigeno nell'LBE è stata quindi globalmente ridotta. Confrontando il potenziale delle prime 25 ore con il potenziale delle ultime 50 ore, si nota un aumento di potenziale di circa 0.3V a parità di temperatura. All'inizio della prova, il sensore di ossigeno ha infatti misurato un potenziale pari a 0.17V a 240°C, ovvero leggermente superiore al potenziale in condizioni di saturazione e corrispondente ad una concentrazione di ossigeno pari a 10⁻⁶ % in peso. Diversamente, il potenziale al termine della prova ha raggiunto 0.5V a 250°C, corrispondente ad una concentrazione di ossigeno di circa 10⁻¹² % in peso.

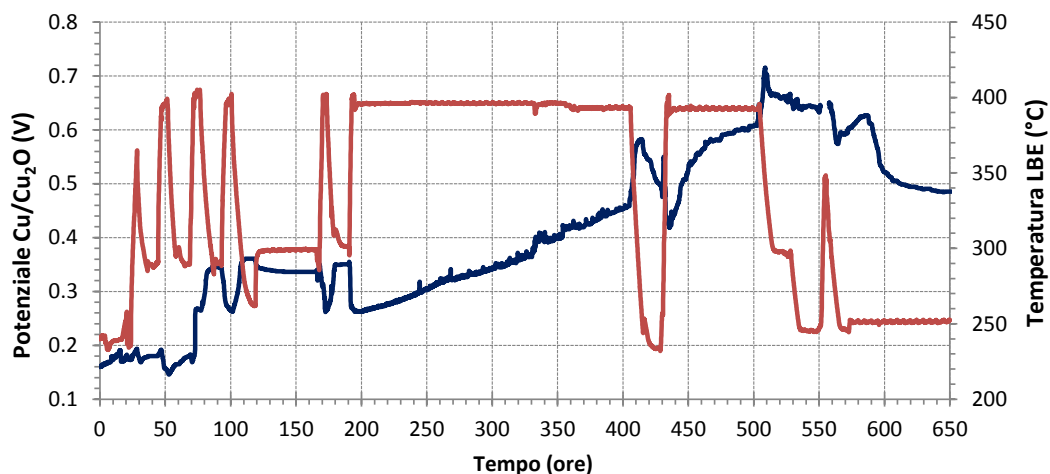



Figura 10: Potenziale del sensore Cu/Cu₂O in funzione del tempo e della temperatura misurato nel vaso di espansione di NACIE-UP durante il condizionamento con miscela deossigenante Ar-3%H₂.

 Ricerca Sistema Elettrico	Sigla di identificazione	Rev.	Distrib.	Pag.	di
	ADPFISS – LP2 – 132	0	L	15	17

Infine, analizzando ancora la Figura 10, si nota che il contributo più importante nella riduzione dell'ossigeno è dato dalla continua iniezione di Ar-H₂ a 400°C tra le 200 e 500 ore. In questa fase, è stato osservato un continuo aumento del potenziale. Ciò è in accordo con lo studio eseguito da Ricapito che mostra come la velocità di riduzione dell'ossigeno disciolto con l'idrogeno può essere stimolata aumentando la temperatura del metallo liquido [18].


4 Conclusioni

Nella prima annualità del piano triennale 2015-2016, sono stati costruiti e testati con successo sensori di ossigeno per metallo liquido con diversi sistemi di riferimento ed è stata eseguita una prima prova di condizionamento a basso ossigeno del metallo liquido nell'impianto NACIE-UP.

Il sensore Pt-aria presenta una temperatura minima di lettura attorno i 430°C, rendendo questo tipo di sensore idoneo per l'applicazione in piombo puro (ma non in LBE). Il sensore Bi/Bi₂O₃ fornisce valori di potenziale accurati fino a 290°C, cioè vicino al punto di solidificazione del bismuto nel sistema di riferimento. Tuttavia, la maggior probabilità di rottura dell'elemento ceramico che caratterizza questi sensori fa propendere maggiormente verso altri tipi di sensori. Infine, il sensore Cu/Cu₂O è in grado di lavorare con elevata accuratezza fino a 200°C, rendendo di fatto promettente questo tipo di sensore per l'applicazione in sistemi raffreddati ad LBE (dove le temperature di lavoro sono generalmente più basse che con sistemi operanti a piombo puro).

Per quanto riguarda la prova sperimentale di riduzione dell'ossigeno nell'impianto ad LBE NACIE-UP, i risultati hanno indicato una significativa riduzione della concentrazione di ossigeno (fino a 10⁻¹² % in peso), scongiurando il rischio di formazione di ossidi di piombo nel circuito primario. Tuttavia, tale concentrazione è da considerarsi troppo bassa per un sistema a metallo liquido. Il valore di concentrazione di ossigeno ottimale per NACIE-UP è infatti circa 10⁻⁸ % in peso, mentre la concentrazione di ossigeno raggiunta nell'impianto è 10⁻¹² % in peso. A questo proposito, è da sottolineare che nel circuito era disponibile la sola iniezione della miscela deossigenante Ar-H₂ e quindi non è stato possibile effettuare nessuna correzione della concentrazione con un metodo in grado di fornire ossigeno (es. iniezione di O₂ o PbO Mass Exchanger). L'esperienza acquisita dalla prova di condizionamento ha rivelato la necessità di implementare un sistema di controllo completo che comprenda sia un dispositivo in grado di donare ossigeno che un dispositivo in grado di sottrarre ossigeno. In questo modo sarà possibile bilanciare opportunamente la concentrazione di ossigeno e correggere eventuali deviazioni.


Oltre alla fabbricazione e test dei sensori di ossigeno e la prova di condizionamento sull'impianto NACIE-UP, è stata acquistata una idonea strumentazione per il controllo dell'ossigeno sugli impianti a loop. La strumentazione acquistata consiste in un generatore di idrogeno da laboratorio e un sistema di controllo digitale di miscele di gas. La strumentazione è necessaria per creare una miscela deossigenante Ar-H₂ con tenore variabile di H₂ e quindi studiare l'effetto di una miscela deossigenante più o meno concentrata sul condizionamento del metallo liquido negli impianti. La miscela verrà prodotta miscelando argon puro da bombola con idrogeno puro

 Ricerca Sistema Elettrico	Sigla di identificazione	Rev.	Distrib.	Pag.	di
	ADPFISS – LP2 – 132	0	L	16	17

prodotto dal generatore e i due componenti gassosi dosati e controllati mediante il sistema di controllo digitale.

5 Bibliografia

- [1] “Handbook on Lead-bismuth Eutectic Alloy and Lead Properties, Materials Compatibility, Thermal-hydraulics and Technologies”, OECD/NEA (2015).
- [2] N. Li, “Active control of oxygen in molten lead–bismuth eutectic systems to prevent steel corrosion and coolant contamination”, *J. Nucl. Mater.* 300 (2002) 73-81.
- [3] G. Muller, A. Heinzl, G. Schumacher, A. Weisenburger, “Control of oxygen concentration in liquid lead and lead–bismuth”, *J. Nucl. Mater.* 321 (2003) 256-262.
- [4] J.-L. Courouau, J.-C. Robin, “Chemistry control analysis of lead alloys systems to be used as nuclear coolant or spallation target”, *J. Nucl. Mater.* 335 (2004) 264-269.
- [5] J. Konys, H. Muscher, Z. Voß, O. Wedemeyer, “Development of oxygen meters for the use in lead-bismuth”, *J. Nucl. Mater.* 296 (2001) 289-294.
- [6] Y. Kurata, Y. Abe, M. Futakawa, H. Oigawa, “Characterization and re-activation of oxygen sensors for use in liquid lead–bismuth”, *J. Nucl. Mater.* 398 (2010) 165-171.
- [7] J.-L. Courouau, P. Deloffre, R. Adriano, “Oxygen control in lead-bismuth eutectic: First validation of electrochemical oxygen sensors in static conditions”, *J. Phys. IV* 12 (2002) 141-153.
- [8] J. Konys, H. Muscher, Z. Voß, O. Wedemeyer, “Oxygen measurements in stagnant lead–bismuth eutectic using electrochemical sensors”, *J. Nucl. Mater.* 335 (2004) 249-253.
- [9] G. Manfredi, J. Lim, K. Rosseel, J. Van den Bosch, A. Aerts, Th. Doneux, C. Buess-Herman, “Liquid metal/metal oxide reference electrodes for potentiometric oxygen sensor operating in liquid lead bismuth eutectic in a wide temperature range”, *Procedia Eng.* 87 (2014) 264-267.
- [10] G. Manfredi, J. Lim, K. Rosseel, J. Van den Bosch, Th. Doneux, C. Buess-Herman, A. Aerts, “Comparison of solid metal-metal oxide reference electrodes for potentiometric oxygen sensors in liquid lead-bismuth eutectic operating at low temperature ranges”, *Sensor. Actuat. B-Chem.* 214 (2015) 20-28.
- [11] J.-L. Courouau, S. Sellier, F. Balbaud, K. Woloshun, A. Gessi, P. Schuurmans, M. Ollivier, C. Chabert, “Initial start-up operations chemistry analysis for MEGAPIE”, 5th MEGAPIE Technical Review Meeting, Nantes, France, 2004.
- [12] C. Fazio, I. Ricapito, G. Scaddozzo, G. Benamati, “Corrosion behaviour of steels and refractory metals and tensile features of steels exposed to flowing PbBi in the LECOR loop”, *J. Nucl. Mater.* 318 (2003) 325-332.

 Ricerca Sistema Elettrico	Sigla di identificazione	Rev.	Distrib.	Pag.	di
	ADPFISS – LP2 – 132	0	L	17	17

- [13] H. O. Nam, J. Lim, D. Y. Han, I. S. Hwang, “Dissolved oxygen control and monitoring implementation in the liquid lead–bismuth eutectic loop: HELIOS”, J. Nucl. Mater. 376 (2008) 381–385.
- [14] M. Kondo, M. Takahashi, K. Miura, T. Onizawa, “Study on control of oxygen concentration in lead–bismuth flow using lead oxide particles”, J. Nucl. Mater. 357 (2006) 97–104.
- [15] P. N. Martynov, R. Sh. Askhadullin, A. A. Simakov, A. Yu. Chaban’, A. Yu. Legkikh, “Designing mass exchangers for control of oxygen content in Pb-Bi (Pb) coolants in various research facilities”, ICONE17-75506 in Proceedings of the 17th International Conference on Nuclear Engineering ICONE17, Brussels, Belgium, 2009.
- [16] A. Marino, J. Lim, S. Keijers, J. Van den Bosch, J. Deconinck, F. Rubio, K. Woloshun, M. Caro, S.A. Maloy, “Temperature dependence of dissolution rate of a lead oxide mass exchanger in lead–bismuth eutectic”, J. Nucl. Mater. 450 (2014) 270–277.
- [17] G. Ilincev, “Research results on the corrosion effects of liquid heavy metals Pb, Bi and Pb–Bi on structural materials with and without corrosion inhibitors”, Nucl. Eng. Des. 217 (2002) 167–177.
- [18] I. Ricapito, C. Fazio, G. Benamati, “Preliminary studies on PbO reduction in liquid Pb–Bi eutectic by flowing hydrogen”, J. Nucl. Mater. 301 (2002) 60–63.