

Titolo

IMPLEMENTAZIONE DI UN OCS 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 le attività svolte nell'ambito del tema del monitoraggio dell'ossigeno disciolto in metalli liquidi (leghe di piombo) e dello sviluppo di sistemi di controllo della concentrazione per impianti sperimentali operanti con questo tipo di leghe. Specificatamente allo sviluppo di sensori di ossigeno per metallo liquido, sono riportati i risultati, ottenuti in laboratorio, inerenti alla calibrazione di sensori per ossigeno con sistemi di riferimento ad aria catalizzati da ossidi tipo perovskite. La calibrazione è stata effettuata in LBE nell'intervallo di temperatura 200-550°C. È stato inoltre testato e calibrato in laboratorio il sensore per piscina con elettrolita solido in YPSZ (al posto di YTSZ testato in precedenza). Per quanto riguarda il controllo della concentrazione di ossigeno in impianti sperimentali, è descritta l'installazione del nuovo sistema di controllo dell'ossigeno per l'impianto a loop LECOR a piombo liquido basato sull'iniezione di miscele con H₂ ed O₂ e sensori di ossigeno per il monitoraggio della concentrazione in piombo liquido.

Note
Autori: S. Bassini¹
Contributi: A. Antonelli¹, L. Rapezzi¹

(1) ENEA


Copia n.
In carico a:

| | | | | | | |
|------|-------------|------------|-------|-------------------|---------------------|---------------------|
| 2 | | | NOME | | | |
| | | | FIRMA | | | |
| 1 | | | NOME | | | |
| | | | FIRMA | | | |
| 0 | EMISSIONE | 23/11/2018 | NOME | S. Bassini | M. Tarantino | M. Tarantino |
| | | | FIRMA | <i>S. Bassini</i> | <i>M. Tarantino</i> | <i>M. Tarantino</i> |
| REV. | DESCRIZIONE | DATA | | REDAZIONE | CONVALIDA | APPROVAZIONE |

| | | | | | |
|--|---------------------------------|-------------|-----------------|-------------|-----------|
|  Ricerca Sistema Elettrico | Sigla di identificazione | Rev. | Distrib. | Pag. | di |
| | ADPFISS – LP2 – 163 | 0 | L | 2 | 17 |

Sommario

| | |
|---|----|
| Acronimi..... | 3 |
| 1 Introduzione | 4 |
| 2 Prove di sensori di ossigeno con nuovi sistemi di riferimento | 5 |
| 2.1 Set-up sperimentale | 5 |
| 2.2 Risultati..... | 7 |
| 3 Prove di sensori di ossigeno per piscina con elettrolita solido in YPSZ | 9 |
| 3.1 Set-up sperimentale | 9 |
| 3.2 Risultati..... | 11 |
| 4 Installazione di un OCS per impianti a loop | 13 |
| 5 Conclusioni | 15 |
| Bibliografia..... | 16 |

| | | | | | |
|--|---------------------------------|-------------|-----------------|-------------|-----------|
|  Ricerca Sistema Elettrico | Sigla di identificazione | Rev. | Distrib. | Pag. | di |
| | ADPFISS – LP2 – 163 | 0 | L | 3 | 17 |

Acronimi

| | |
|--------|---|
| AISI | American Iron and Steel Institute |
| BOMD1 | Batch for Oxygen Measuring Devices 1 (capsula prova sensori) |
| GDC | Gadolinia-doped Ceria |
| LBE | Lead-Bismuth Eutectic |
| LSCF | Lanthanum-Strontium-Cobalt-Ferrite |
| LSM | Lanthanum-Stronium-Manganite |
| LECOR | LEad CORrosion (impianto a fluente a Pb liquido) |
| OCS | Oxygen Control System |
| RACHEL | Reaction and Advanced CHEmistry of Lead (laboratorio chimico) |
| SS | Stainless Steel |
| YPSZ | Yttria Partially Stabilized Zirconia (elettrolita solido) |
| YTSZ | Yttria Totally Stabilized Zirconia (elettrolita solido) |

1 Introduzione


Uno dei problemi principali nello sviluppo dei sistemi nucleari raffreddati a leghe liquide di piombo (piombo puro e eutettico piombo-bismuto) riguarda il controllo della concentrazione di ossigeno disciolta [1]. L'ossigeno nel metallo liquido permette infatti la formazione di uno strato di ossido parzialmente protettivo sopra gli acciai (Fe_3O_4 + ossido spinello Fe-Cr), il quale, agendo da barriera nei confronti del piombo, riduce la corrosione delle strutture [2-4]. D'altra parte, l'ossigeno è dannoso quando la sua concentrazione raggiunge il livello di solubilità nel metallo liquido, in quanto in queste condizioni è possibile la deposizione di ossidi del refrigerante (principalmente PbO) con conseguente degrado del trasferimento di calore e della circolazione naturale [2,4]. Allo scopo di ridurre gli effetti corrosivi ed evitare l'ossidazione del metallo liquido, il metallo liquido deve essere trattato in modo tale che la concentrazione di ossigeno sia controllata entro un intervallo ottimale in modo [2-4].

Il controllo dell'ossigeno in metallo liquido richiede sensori di ossigeno in grado di monitorare la concentrazione con accuratezza e affidabilità. A questo proposito, sono stati sviluppati in passato 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 valore di attività dell'ossigeno noto e costante. 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/ Bi_2O_3 . I sensori Pt-aria sono di facile costruzione ma hanno una temperatura minima di lettura in metallo liquido attorno a 400-450°C [5,6] che non li rende idonei per sistemi operanti ad LBE che lavorano a più bassa temperatura. Per quanto riguarda i sensori Bi/ Bi_2O_3 , la temperatura minima di esercizio è minore e attorno 300-350°C [7-9] ma la natura del sistema di riferimento Bi/ Bi_2O_3 comporta una maggior probabilità di rottura dell'elemento ceramico (a seguito della variazione di volume del Bi durante le fasi di fusione e solidificazione).

Il controllo 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 start-up (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 [10]. Le tecniche di controllo dell'ossigeno ad oggi usate negli impianti sperimentali di piccole e medie dimensioni sono i seguenti:

- iniezione diretta di H_2 e O_2 diluiti in gas inerte per rimuovere e donare ossigeno rispettivamente (fase gas) [10-13];
- iniezione della miscela tampone $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$ 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) [11,17].

Nella precedente annualità del PAR, l'attività sperimentale aveva portato allo studio e sviluppo di sensori di ossigeno per metallo liquido con diversi riferimenti interni (Pt-

| | | | | | |
|--|---------------------------------|-------------|-----------------|-------------|-----------|
|  Ricerca Sistema Elettrico | Sigla di identificazione | Rev. | Distrib. | Pag. | di |
| | ADPFISS – LP2 – 163 | 0 | L | 5 | 17 |

aria, Bi/Bi₂O₃ e Cu/Cu₂O) per piccole capsule sperimentali da laboratorio ed allo sviluppo e fabbricazione di sensori di ossigeno per impianti a loop e piscina [18,19]. Specificatamente ai sensori Cu/Cu₂O, le prove di calibrazione effettuate hanno dimostrato che tale sensore presenta una temperatura minima di lettura fino a 200°C, [18-20] ma presentano la problematica della sinterizzazione delle polveri del riferimento che inficia l'affidabilità nel lungo periodo. Inoltre, un prototipo di sensore a piscina con riferimento Pt-aria ed elettrolita solido in YTSZ è stato testato e calibrato in serbatoio di stoccaggio contenente piombo liquido per valutarne le performance anche con pressurizzazione del serbatoio. Tale sensore ha dimostrato di essere in grado di misurare correttamente fino a 380°C e di fornire un valore affidabile anche quando il serbatoio è pressurizzato fino a 9 bar [19].

Nel presente documento sono riportati i risultati inerenti allo sviluppo e test di sensori per ossigeno in scala laboratorio (per piccole capsule sperimentali) con sistemi di riferimento ad aria catalizzati da ossidi tipo perovskite (più performanti del platino [21]). A questo proposito sono state effettuate prove di calibrazione in LBE nell'intervallo di temperatura 200-550°C. Per quanto riguarda il sensore a piscina testato nella precedente annualità [19], si è testato e calibrato in laboratorio lo stesso tipo di sensore ma con elettrolita solido differente (YPSZ al posto di YTSZ).

Per quanto riguarda il controllo della concentrazione di ossigeno in impianti sperimentali, è riportata la descrizione e l'installazione del nuovo sistema di controllo dell'ossigeno per l'impianto a loop LECOR a piombo liquido basato sull'iniezione di miscele con H₂ ed O₂ e sensori di ossigeno per il monitoraggio della concentrazione in piombo liquido. L'obiettivo è quello di operare l'impianto a bassa concentrazione di ossigeno in piombo liquido ($\approx 10^{-8}$ % in peso).

2 Prove di sensori di ossigeno con nuovi sistemi di riferimento

2.1 Set-up sperimentale

Sono stati costruiti tre sensori di ossigeno con riferimento aria e diverso catalizzatore: 1) catalizzatore in platino (utilizzato per confronto), 2) catalizzatore in ossido perovskite LSM (Lanthanum-Strontium-Manganite) e 3) catalizzatore in ossido perovskite LSCF (Lanthanum-Strontium-Cobalt-Ferrite). Il catalizzatore ha la funzione primaria di dissociare e ridurre l'ossigeno atmosferico, ovvero l'aria di riferimento, secondo l'equazione:



Nel caso del platino, la reazione (1), che avviene sulla superficie metallica, è caratterizzata da alto sovra-potenziale catodico a bassa temperatura e quindi la cinetica della reazione (1) è fortemente rallentata [21,22]. Le prestazioni dei sensori con riferimento aria possono però essere migliorate utilizzando materiali con comportamento catalitico migliore, come gli ossidi tipo perovskite [22]. Ad esempio, le prestazioni del sensore di ossigeno con riferimento aria e catalizzatore a base di polveri LSM/GDC (Godolinia-doped Ceria, incrementa la conducibilità ionica) sono state dimostrate di recente in LBE fino a 200°C con ottimi risultati [21].

Per la costruzione dei sensori è stato utilizzato un tubo chiuso ad una estremità in YPSZ ($L=400$ mm, $d_{est}=8$ mm, $d_{int}=5$ mm, FRIATEC AG) come elettrolita solido. Per il sensore al platino, è stato utilizzato come elettrodo un filo di acciaio AISI 316 da 1 mm con punta platinizzata come. Per i sensori LSM e LCSF, è stato invece utilizzato un filo di acciaio AISI 316 da 1 mm e sono state utilizzate polveri miste di LSM-GDC e LSCF-GDC (Sigma-Aldrich). Le polveri sono state quindi inserite sul fondo del tubo ceramico in YPSZ. Essendo il tubo in YPSZ aperto ad una estremità, l'aria di riferimento entra liberamente all'interno del tubo e l'ossigeno atmosferico viene dissociato e ridotto a contatto con i catalizzatori come da equazione (1). Una rappresentazione schematica dei sensori di ossigeno è riportata in Figura 1.

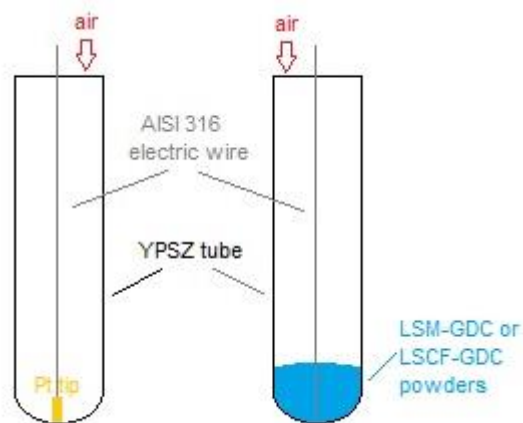


Figura 1: Rappresentazione schematica dei sensori di ossigeno con elettrodo di riferimento ad aria e catalizzatore al platino (sinistra) e catalizzatore ad ossido tipo perovskite (destra).

I sensori sono stati quindi calibrati in LBE saturo di ossigeno, variando la temperatura del piombo nell'intervallo $200-540^{\circ}\text{C}$. Per la calibrazione è stata utilizzato l'apparecchiatura denominata BOMD1 (Batch for Oxygen Measuring Devices 1) in dotazione al laboratorio RACHEL (vedi Figura 2).

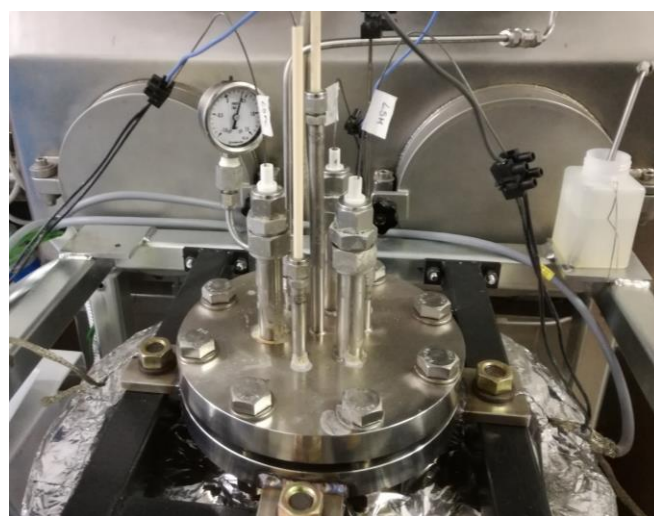



Figura 2: Apparecchiatura BOMD1 durante la calibrazione dei sensori ad aria.

| | | | | | |
|--|---------------------------------|-------------|-----------------|-------------|-----------|
|  Ricerca Sistema Elettrico | Sigla di identificazione | Rev. | Distrib. | Pag. | di |
| | ADPFISS – LP2 – 163 | 0 | L | 7 | 17 |

Un crogiolo di allumina all'interno dell'apparecchiatura è stato impiegato come contenitore inerte di circa 7,7 Kg di LBE. Per monitorare la temperatura dell'LBE fuso si è utilizzato una termocoppia tipo K all'interno di un tubo chiuso in allumina. Per ottenere e mantenere la saturazione con ossigeno dell'LBE senza provocare eccessiva ossidazione, è stato fatto gorgogliare gas argon (purezza 99,9999%) nel fuso per tutta la durata della prova. Il circuito elettrico di misura dei sensori di ossigeno è stato chiuso collegando i fili elettrodici dei sensori con un'asta di acciaio AISI 316 da 3mm immersa in LBE.

Durante la calibrazione, la temperatura dell'LBE è stata fatta variare da 540°C a 200°C con step di circa 30°C. Una volta raggiunto il valore di temperatura, si è atteso dapprima che il valore di potenziale elettrico fosse costante e poi sono stati raccolti almeno quattro valori di potenziale per ogni step di temperatura ed è stato calcolato un valore medio. Le misurazioni sono state eseguite con multimetro ad alta impedenza (Hewlett Packard mod. 34401, $\geq 10 \text{ G}\Omega$) con errore sul potenziale elettrico ($\pm 0,2 \text{ mV}$ nell'intervallo 0-150 mV, $\pm 0,1 \text{ mV}$ nell'intervallo 150-1300 mV) determinato con calibratore modulare certificato (Druck DPI 620 Genii). Il potenziale elettrico dei sensori durante le variazioni di temperatura è stato acquisito anche tramite software su PC.

2.2 Risultati

Figura 3, Figura 4 e Figura 5 mostrano l'andamento del potenziale elettrico dei sensori ad aria in funzione della temperatura dell'LBE fuso nell'intervallo 200-540°C. Il potenziale elettrico è stato acquisito tramite software su PC: il valore presenta una deviazione negativa di massimo 2 mV rispetto al valore più accurato fornito dal voltmetro ad alta impedenza. Nei grafici è riportato per confronto anche il valore teorico atteso di potenziale elettrico per LBE saturo di ossigeno, il cui valore in funzione della temperatura è stato calcolato come indicato in [1].

Dall'analisi dei grafici si evince che i sensori ad aria con catalizzatore ad ossido tipo perovskite (Figura 3 e Figura 4) presentano una temperatura minima di lettura significativamente più bassa del sensore ad aria catalizzato con platino (Figura 5). Nello specifico, mentre il sensore al platino presenta già una significativa deviazione rispetto al potenziale teorico a 420°C, i sensori catalizzati con LSM e LSCF forniscono valori di potenziale in accordo col teorico fino a 220°C e 260°C rispettivamente. Questo comportamento conferma, in prima approssimazione, che gli ossidi tipo perovskite presentano un comportamento catalitico migliore rispetto al platino metallico diminuendo la resistenza complessiva del segnale elettrico del sensore. Inoltre, la presenza delle polveri GDC nel riferimento ad aria tipo LSM e LSCF potrebbe avere avuto un effetto positivo sulle performance del sensore, essendo GDC un ceramico con conducibilità ionica superiore rispetto a quella di YPSZ [23].

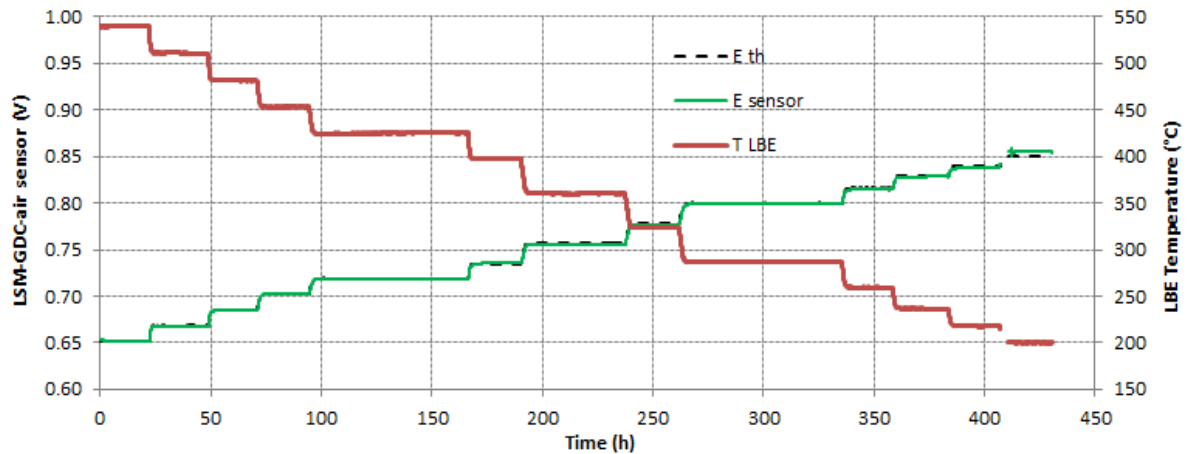


Figura 3: Andamento del potenziale elettrico nel tempo e in funzione della temperatura del sensore LSM-GDC-aria in LBE saturo ossigeno tra 200 e 540°C.

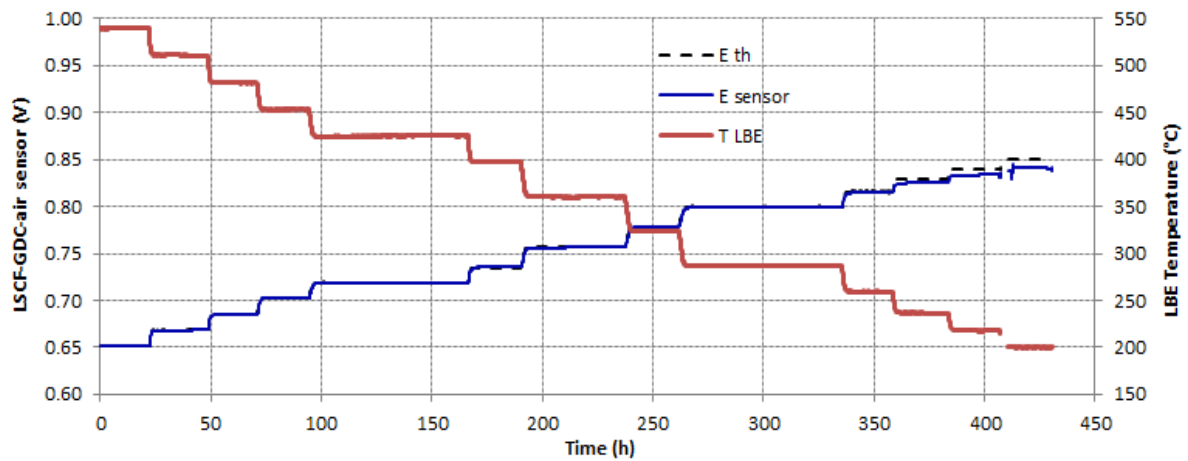


Figura 4: Andamento del potenziale elettrico nel tempo e in funzione della temperatura del sensore LSCF-GDC-aria in LBE saturo ossigeno tra 200 e 540°C.

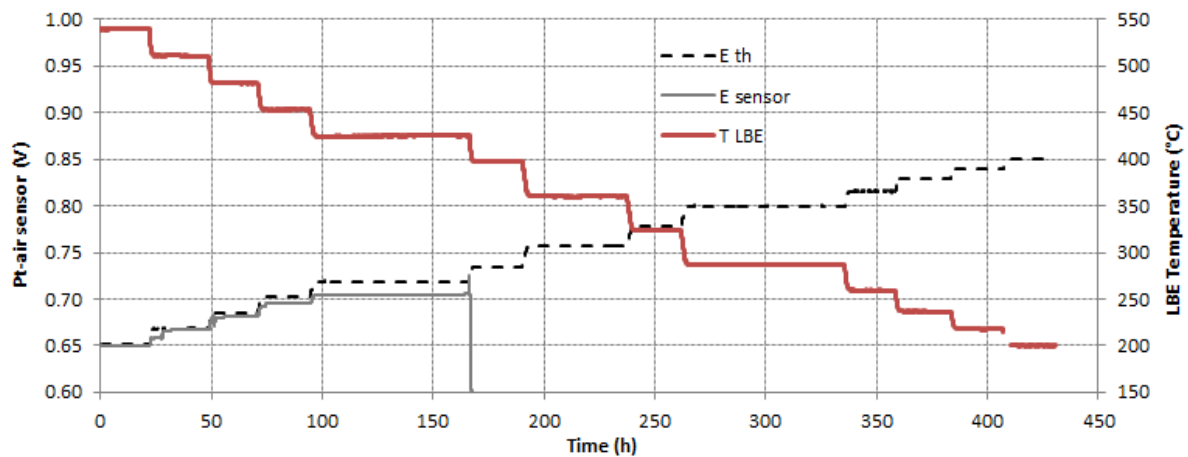


Figura 5: Andamento del potenziale elettrico nel tempo e in funzione della temperatura del sensore Pt(SS)-aria in LBE saturo ossigeno tra 200 e 540°C.

In Figura 6 sono messi a confronto i valori del potenziale dei sensori acquisiti con voltmetro ad alta impedenza. I valori sperimentali sono confrontati con il potenziale elettrico teorico in condizione di saturazione di ossigeno. Per il sensore catalizzato con LSM (punti verdi), la deviazione dal potenziale teorico va da -0.1 % a +0.1 % nel range 220-540°C e si ha una deviazione pari +0.6 % quando la temperatura del fuso è posta a 200°C. La temperatura minima di lettura per questo tipo di sensore è fissata in prima approssimazione a 220°C.

Per il sensore catalizzato con LSCF (punti blu), la deviazione dal potenziale teorico va da -0.1 % a +0.1 % nel range 260-540°C. Con un ulteriore decremento di temperatura del fuso, la deviazione cresce da -0.4 % a 240°C fino a -1.3 % quando la temperatura è 200°C. La temperatura minima di lettura per questo tipo di sensore è fissata in prima approssimazione a 260°C.

Per il sensore al platino (punti neri), la deviazione dal potenziale teorico rimane attorno allo -0.2 % fino a 480°C, è pari -0.8 % a 450°C e pari a -1.7 % a 425°C. Sebbene le precedenti esperienze disponibili in letteratura riportino buone performance per un sensore al platino fino a 400-450°C [5,6], in generale il comportamento del sensore al platino qui descritto è in accordo con l'andamento del generale per questo tipo di sensori. Minori performance per questo tipo di sensori possono essere facilmente riconducibili alla minore qualità del filo elettrodico SS(Pt) costruito e/o al peggior contatto tra filo elettrodico e fondo del tubo chiuso in zirconia.

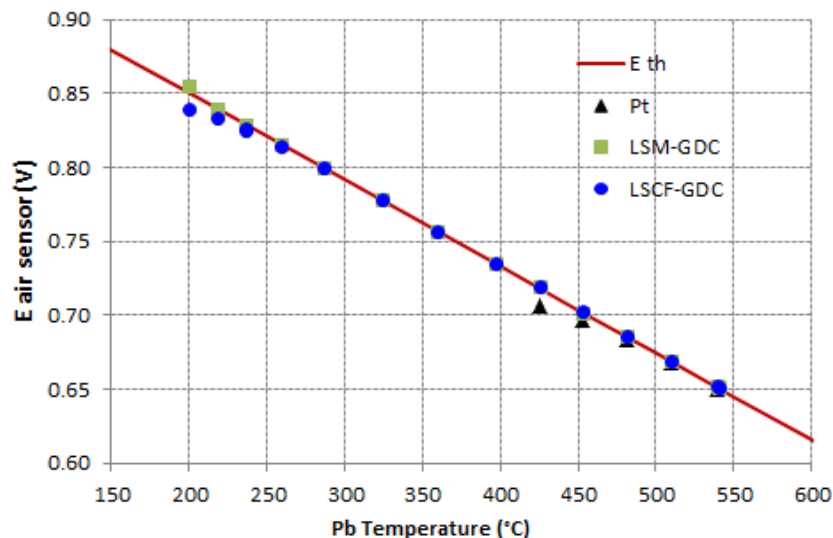


Figura 6: Calibrazione dei sensori ad aria al variare della temperatura in LBE saturo ossigeno tra 200 e 540°C.

3 Prove di sensori di ossigeno per piscina con elettrolita solido in YPSZ

3.1 Set-up sperimentale

Nelle precedenti annualità, il sensore di ossigeno del tipo Pt-aria per grandi impianti a piscina era stato testato all'interno di un serbatoio di stoccaggio contenente piombo

[19]. L'elettrolita solido utilizzato in quel caso era costituito da una celletta con gradini laterali in YTSZ, il sensore era lungo 1100 mm e il filo elettrodico era costituito da un filo di platino elettricamente isolato con tubo di allumina (vedi disegno in Figura 7).

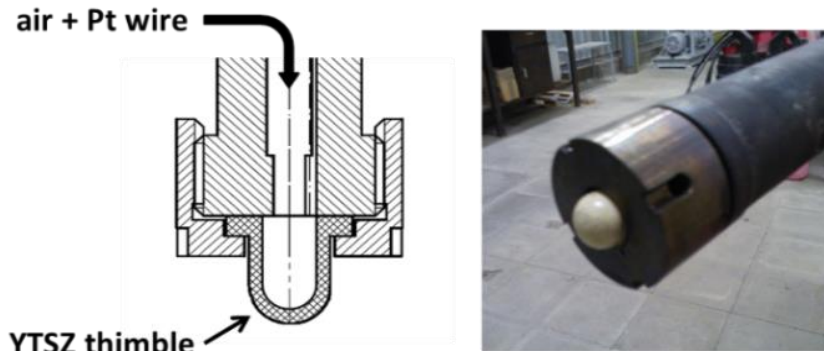


Figura 7: Sensore Pt-aria (1100 mm) con elettrolita solido YTSZ per impianti a piscina.

In questa annualità lo stesso tipo di sensore è stato testato utilizzato come elettrolita solido una celletta con stessa geometria ma in materiale ceramico YPSZ. Per semplificare le procedure di test, si è preparato il sensore utilizzando solo la parte inferiore del sensore e rimuovendo il tubo da 2" (vedi Figura 8). La tenuta tra celletta corpo del sensore in acciaio è ottenuta sempre mediante guarnizione di grafite. Sono stati assemblati due tipologie di elettrodi Pt-aria: il primo costituito da un tubo di 3 mm in AISI 316 e punta platinizzata con foglietto e il secondo costituito da semplice filo di platino da 1 mm con punta a spirale. L'isolamento elettrico è stato ottenuto con calza isolante nel primo caso e con tubo di allumina nel secondo caso. L'aria di riferimento è stata fatta fluire verso la celletta ceramica mediante il tubo di 3 mm (primo elettrodo) o mediante il tubo di allumina (secondo elettrodo).



Figura 8: Sensore Pt-aria (700 mm) con elettrolita solido YPSZ.

Il sensore così assemblato è stato quindi calibrato in LBE saturo di ossigeno all'interno di una capsula sperimentale in acciaio per prove di corrosione contenente circa 11 Kg di metallo liquido in crogiolo di allumina. La temperatura del fuso è stata fatta variare tra 540°C e 420°C. Per monitorare la temperatura dell'LBE fuso si è utilizzato una termocoppia tipo K all'interno di un tubo chiuso in allumina. Per ottenere e mantenere la saturazione con ossigeno dell'LBE, è stato fatto gorgogliare gas argon (purezza 99,9999%) nel fuso. Il circuito elettrico di misura dei sensori di ossigeno è stato chiuso collegando l'elettrodo del sensore con il corpo stesso del

senore (immerso in piombo). Durante la calibrazione, le misure del potenziale elettrico sono state acquisite sia tramite software su PC che mediante multimetro digitale tarato e certificato ad alta impedenza (FLUKE mod. 8846A, $\geq 10\text{ G}\Omega$).

3.2 Risultati

Figura 9 e Figura 10 mostrano l'andamento del potenziale elettrico (acquisito tramite software su PC) in funzione della temperatura dell'LBE per il sensore per piscina con diverse configurazioni elettrodiche ed elettrolita solido YPSZ. La Figura 11 riporta invece i valori di potenziale elettrico in funzione della temperatura acquisiti con voltmetro ad alta impedenza.

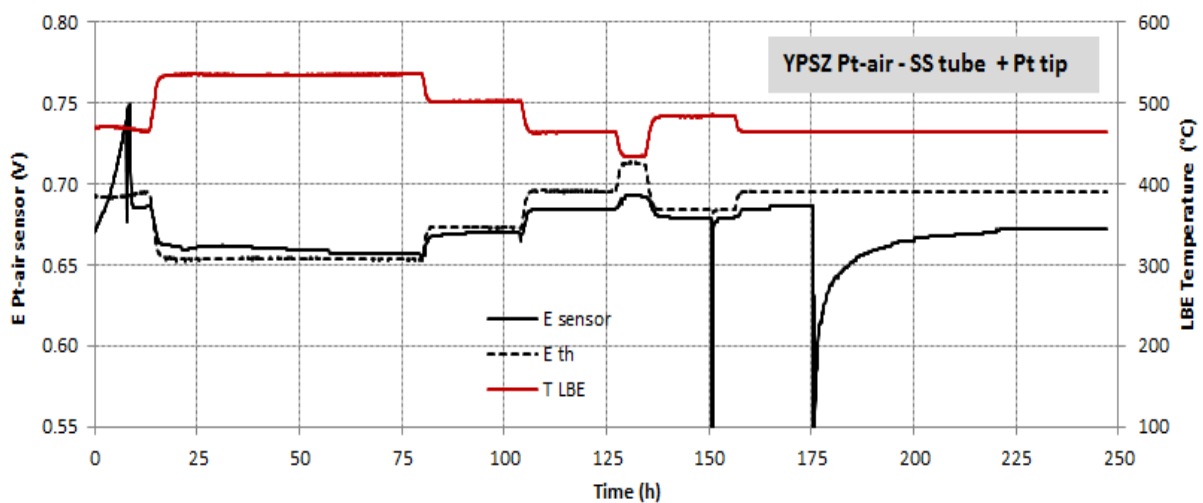


Figura 9: Andamento del potenziale elettrico nel tempo e in funzione della temperatura del sensore con elettrodo tubo + punta platinizzata in LBE saturo ossigeno tra 420 e 540°C.

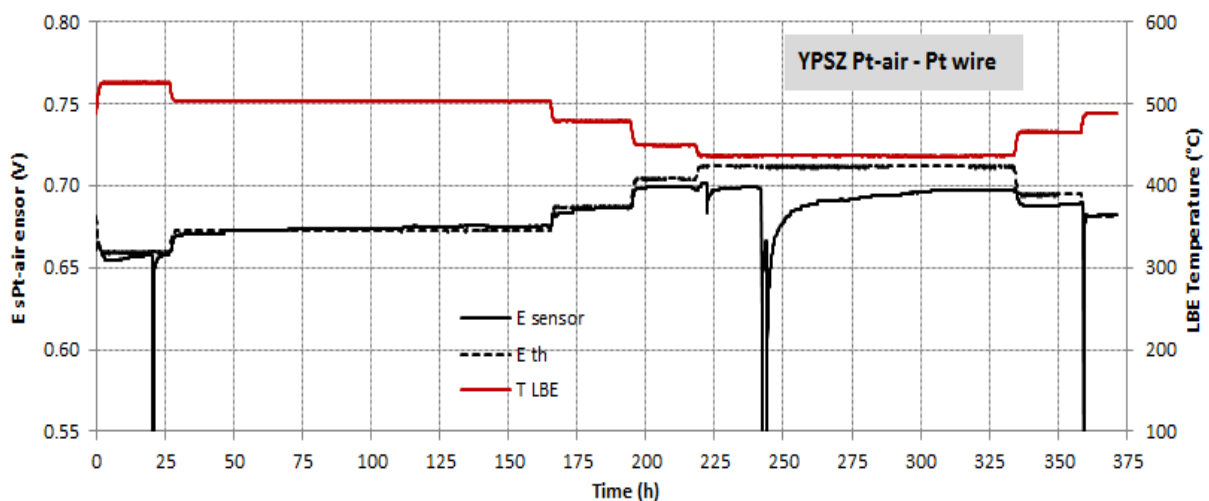


Figura 10: Andamento del potenziale elettrico nel tempo e in funzione della temperatura del sensore con elettrodo a filo di Pt in LBE saturo ossigeno tra 420 e 540°C.

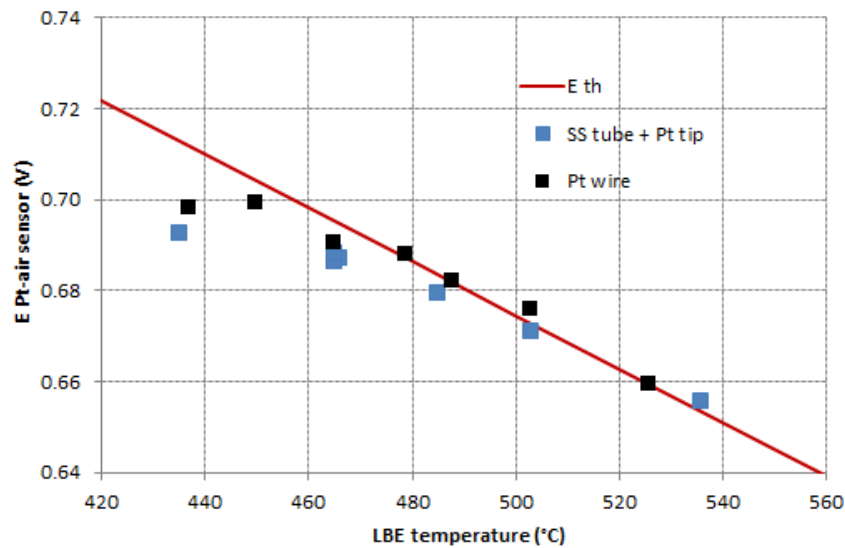



Figura 11: Calibrazione del sensore Pt-aria per piscina con diverse configurazioni elettrode e elettrolita solido YPSZ al variare della temperatura in LBE saturo ossigeno tra 420 e 540°C.

Dall'analisi di Figura 11, si osserva che le performance del sensore con filo di platino sono superiori rispetto al sensore con configurazione elettrode a tubo e punta in Pt. In prima approssimazione, il sensore con filo di platino rispetta il valore teorico di saturazione fino a 480°C mentre il sensore con tubo in acciaio e punta in Pt rispetta il valore teorico fino a circa 500°C (vedi Tabella 1). La differenza di comportamento tra le due configurazioni elettrode potrebbe essere dovuta a due fattori: la maggiore conducibilità elettrica del filo di platino rispetto al tubo di acciaio e/o al miglior contatto ottenuto tra filo di platino e fondo interno della celletta di zirconia.

Tabella 1: Deviazione % dal valore teorico per le due configurazioni elettrode del tipo Pt-aria in LBE saturo di ossigeno al variare della temperatura.

| T_{LBE} (°C) | dev. % dal teorico SS tubo + Pt | dev. % dal teorico filo Pt |
|----------------|------------------------------------|-------------------------------|
| 536 | 0.3 | - |
| 526 | - | 0.0 |
| 503 | -0.3 | 0.4 |
| 488 | - | 0.0 |
| 485 | -0.6 | - |
| 466 | -1.1 | -0.7 |
| 450 | - | -0.7 |
| 437 | - | -1.9 |
| 435 | -2.8 | - |

| | | | | | |
|--|---------------------------------|-------------|-----------------|-------------|-----------|
|  Ricerca Sistema Elettrico | Sigla di identificazione | Rev. | Distrib. | Pag. | di |
| | ADPFISS – LP2 – 163 | 0 | L | 13 | 17 |

In generale, le performance di questi sensori con elettrolita solido in YPSZ sono inferiori a quelle valutate in precedenza per sensore con elettrolita in YTSZ e filo elettrodico in platino [19], per il quale era stata valutata una temperatura minima di lettura vicino a 380°C. Questo comportamento è ascrivibile alla minor conducibilità ionica di YPSZ rispetto a YTSZ [24]. Tuttavia, poiché le proprietà meccaniche e di resistenza a shock termico sono di molto superiori per l'elettrolita YPSZ [24], è da ritenere indispensabile l'utilizzo di quest'ultimo elettrolita al posto di YTSZ. In questo caso, il comportamento a bassa temperatura è da migliorare utilizzando elettrodi di riferimento con performance superiori a bassa temperatura, come ad esempio l'elettrodo ad aria catalizzato con LSM o l'elettrodo Cu/Cu₂O.

4 Installazione di un OCS per impianti a loop

In un precedente report, era stata eseguita e descritta una prova di deossigenazione in-loop con miscela commerciale Ar-3%H₂ nell'impianto NACIE-UP operante con LBE. I risultati ottenuti avevano indicato una significativa riduzione dell'ossigeno disciolto (fino a 10⁻¹² % in peso) grazie all'iniezione H₂ nel circuito primario [25]. Tale concentrazione è da considerarsi però troppo bassa per l'operatività di un sistema a metallo liquido e il valore di concentrazione ottimale non dovrebbe generalmente essere inferiore a 10⁻⁸ % in peso. È stato quindi pensato un sistema a gas che prevedesse sia iniezione di miscele Ar-H₂ (per rimuovere ossigeno) che miscele Ar-aria (per donare ossigeno) per bilanciare la concentrazione di ossigeno. Tale sistema a gas è stato installato nell'impianto LECOR per effettuare prove di corrosione in piombo fluente in condizioni di ossigeno controllato (10⁻⁸ % in peso).

Lo schema del sistema a gas è riportato in Figura 12 e una immagine è riportata in Figura 13. Le miscele Ar-H₂ sono create a partire da H₂ puro prodotto da generatore elettrolitico per laboratorio, e l'idrogeno miscelato con Ar puro da bombola mediante regolatori di portata di tipo Bronkhorst. Allo stesso modo, miscele di argon puro e aria sono create mediante opportuno dosaggio dei due gas con regolatori di portata. Le miscele di gas sono utilizzate per effettuare il controllo della concentrazione di ossigeno sia nel serbatoio di stoccaggio dell'impianto (per il pre-condizionamento) sia nel vaso di espansione del circuito primario (per il condizionamento vero e proprio). È stato installato inoltre un igrometro nella linea gas in uscita al serbatoio di stoccaggio per monitorare la produzione di vapore acqueo durante l'iniezione di Ar-H₂.

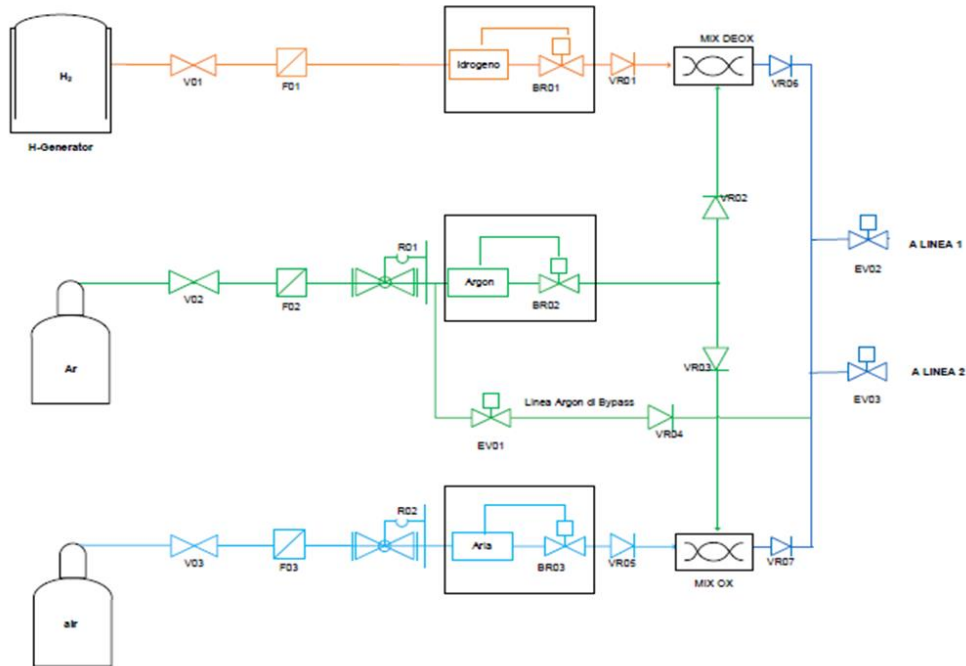


Figura 12: Sistema di controllo del gas che include iniezione di miscele Ar-H₂ e Ar-aria per l'impianto a piombo fluente LECOR.

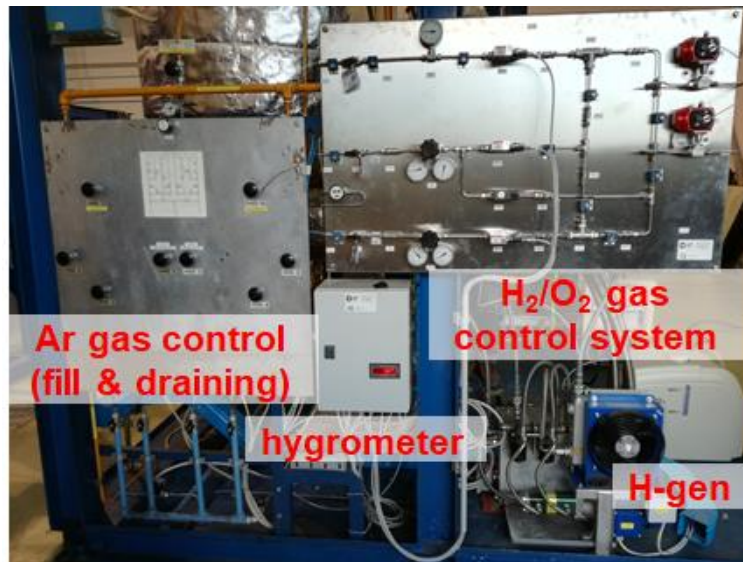


Figura 13: Sistema di controllo gas che include il sistema di caricamento (fill & draining), il generatore di idrogeno (H-gen), il sistema di iniezione delle miscele Ar-H₂ e Ar-O₂ e l'igrometro nella linea gas in uscita dal serbatoio di stoccaggio.

Sono stati installati infine due sensori di ossigeno con riferimento aria nel circuito primario dell'impianto: uno in entrata alla sezione di prova che lavora a 550°C e il seconda in uscita dal vaso di espansione alla temperatura di 420°C (vedi Figura 14). Inizialmente tali sensori erano stati equipaggiati con filo elettrodo Pt(SS). Successivamente l'elettrodo Pt-aria è stato sostituito con l'elettrodo LSM-GDC-aria

per migliorare le performance del sensore in uscita dal vaso di espansione (a più bassa temperatura) ed, in generale, ridurre la resistenza elettrica dei sensori e migliorare l'accuratezza dell'acquisizione del segnale da remoto.

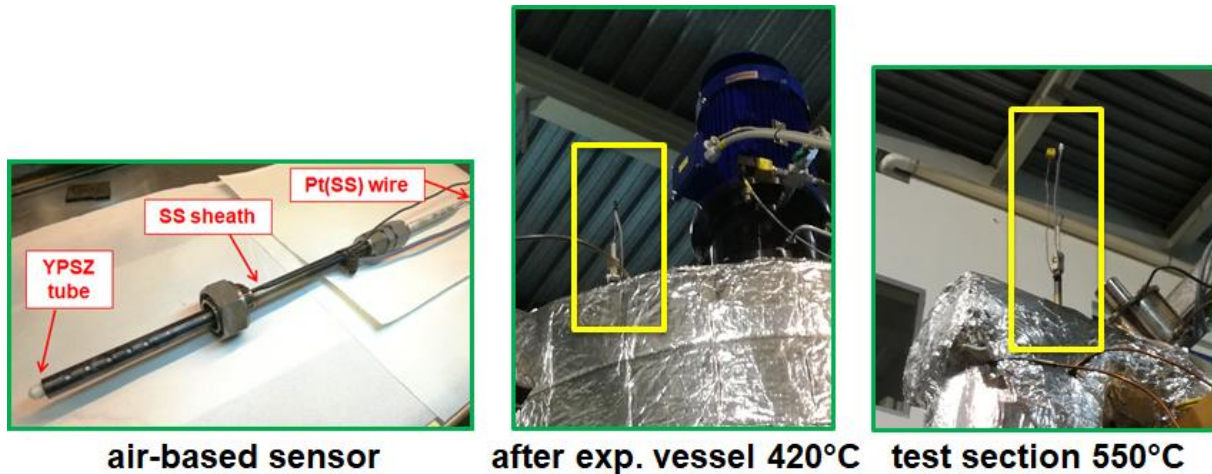



Figura 14: Sensori di ossigeno con riferimento aria installati sul circuito primario di LECOR.

5 Conclusioni

Nel presente documento sono descritti i risultati inerenti ai sensori di ossigeno con elettrodo di riferimento ad aria e catalizzati con ossidi tipo perovskite del tipo LSM e LSCF. I sensori sono stati calibrati in LBE saturo di ossigeno in laboratorio all'interno del device BOMD1 nell'intervallo di temperatura 200-540°C. I risultati della calibrazione hanno indicato che i sensori ad aria catalizzati con LSM e LSCF rispettano il potenziale teorico in saturazione di ossigeno fino a 220°C e 260°C rispettivamente, con performance significativamente superiori rispetto al sensore ad aria catalizzato al platino (potenziale teorico rispettato fino a 480°C).


Il sensore di ossigeno per grandi impianti a piscina, con elettrodo di riferimento Pt-aria e celletta in zirconia come elettrolita solido, è stato testato in laboratorio con diverso materiale dell'elettrolita solido (YPSZ al posto di YTSZ). Rispetto al sensore con elettrolita YTSZ, le performance del sensore ad aria con YPSZ risultano essere inferiori a causa, ragionevolmente, della minore conducibilità ionica. Infatti, il potenziale teorico in saturazione di ossigeno in LBE è rispettato fino a circa 480-500°C (a seconda della configurazione dell'elettrodo), diversamente dal sensore con celletta in YTSZ che aveva dimostrato buone performance fino a 380°C. Per l'utilizzo dell'elettrolita YPSZ, è necessario migliorare il comportamento a bassa temperatura utilizzando elettrodi di riferimento con performance superiori a bassa temperatura, come ad esempio l'elettrodo ad aria catalizzato con LSM o un elettrodo Cu/Cu₂O.

Per quanto riguarda il controllo dell'ossigeno negli impianti sperimentali, sensori di ossigeno con riferimento ad aria e un sistema di controllo gas basato sull'iniezione di miscele contenenti H₂ e O₂ sono stati installati sull'impianto a piombo fluente LECOR allo scopo di monitorare la concentrazione di ossigeno nel piombo circolante e controllare in modo preciso il tenore di ossigeno nel piombo.

| | | | | | |
|--|---------------------------------|-------------|-----------------|-------------|-----------|
|  Ricerca Sistema Elettrico | Sigla di identificazione | Rev. | Distrib. | Pag. | di |
| | ADPFISS – LP2 – 163 | 0 | L | 16 | 17 |

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] 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.
- [11] 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.
- [12] 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.
- [13] 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.

| | | | | | |
|--|---------------------------------|-------------|-----------------|-------------|-----------|
|  Ricerca Sistema Elettrico | Sigla di identificazione | Rev. | Distrib. | Pag. | di |
| | ADPFISS – LP2 – 163 | 0 | L | 17 | 17 |

- [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] S. Bassini, A. Antonelli, I. Di Piazza, M. Tarantino, “Oxygen sensors for Heavy Liquid Metal coolants: Calibration and assessment of the minimum reading temperature”, J. Nucl. Mater. 486 (2017) 197-205.
- [19] S. Bassini, “Implementazione di un OCS per impianti a metallo liquido pesante”, Accordo di Programma ENEA-MiSE, Report ADPFISS–LP2–150 (2017).
- [20] 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.
- [21] J. Lim, G. Manfredi, A. Mariën, J. Van den Bosch, “Performance of potentiometric oxygen sensors with LSM-GDC composite electrode in liquid LBE at low temperatures”, Sensor Actuat. B-Chem 188 (2013) 1048-1054.
- [22] T. Inoue, N. Seki, K. Eguchi, H. Arai, “Low-temperature operation of solid electrolyte oxygen sensors using perovskite-type oxide electrodes and cathodic reaction kinetics”, J. Electrochem. Soc. 137 (1990) 2523-2527.
- [23] S. P. S. Badwal, F. T. Ciacchi, “Oxygen-Ion Conducting Electrolyte Materials for Solid Oxide Fuel Cells”, Ionics 6 (2000) 1-21.
- [24] A. Marien, J. Lim, K. Rosseel, W. Vandermeulen, J. Van den Bosch, “Solid electrolytes for use in lead-bismuth eutectic cooled nuclear reactors”, J. Nucl. Mater. 427 (2012) 39-45.
- [25] S. Bassini, “Implementazione di un OCS per impianti a metallo liquido pesante”, Accordo di Programma ENEA-MiSE, Report ADPFISS–LP2–132 (2016).