

**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 l'installazione del sistema di controllo dell'ossigeno per l'impianto a loop a piombo-bismuto NACIE-UP situato presso il C.R. Brasimone. Analogamente al sistema già installato per l'impianto a piombo fluente LECOR, il sistema è basato sull'iniezione di miscele con H<sub>2</sub> ed O<sub>2</sub> da effettuarsi sia nel circuito primario dell'impianto che nel serbatoio di stoccaggio. Sensori di tipo potenziometrico per il monitoraggio della concentrazione di ossigeno in piombo-bismuto verranno costruiti sulla base delle esigenze sperimentali dell'impianto ed installati sia nel vaso di espansione che nel serbatoio di stoccaggio.

**Note**
**Autori:** S. Bassini<sup>1</sup>
**Contributi:** A. Antonelli<sup>1</sup>, I. Di Piazza<sup>1</sup>

(1) ENEA


**Copia n.**
**In carico a:**

2			NOME			
			FIRMA			
1			NOME			
			FIRMA			
0	EMISSIONE	30/01/2019	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

 <b>Ricerca Sistema Elettrico</b>	<b>Sigla di identificazione</b>	<b>Rev.</b>	<b>Distrib.</b>	<b>Pag.</b>	<b>di</b>
	ADPFISS – LP2 – 173	0	L	2	10

## Sommario

Acronimi.....	3
1 Introduzione sull'OCS (Oxygen Control System) .....	4
2 Installazione OCS per impianto NACIE-UP.....	5
3 Conclusioni .....	8
Bibliografia.....	9

 <b>Ricerca Sistema Elettrico</b>	<b>Sigla di identificazione</b>	<b>Rev.</b>	<b>Distrib.</b>	<b>Pag.</b>	<b>di</b>
	ADPFISS – LP2 – 173	0	L	3	10

## Acronimi

GDC	Gadolinia-doped Ceria
LBE	Lead-Bismuth Eutectic
LSM	Lanthanum-Stronium-Manganite
LECOR	LEad CORrosion (impianto a Pb fluente)
NACIE-UP	NAatural Circlulation Eutectic Upgrade (impianto a PbBi fluente)
OCS	Oxygen Control System
SS	Stainless Steel
YPSZ	Yttria Partially Stabilized Zirconia (elettrolita solido)
YTSZ	Yttria Totally Stabilized Zirconia (elettrolita solido)

## 1 Introduzione sull'OCS (Oxygen Control System)

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 ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$  + 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/ $\text{Bi}_2\text{O}_3$ . 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/ $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , la temperatura minima di esercizio è minore e attorno 300-350°C [7-9] ma la natura del sistema di riferimento Bi/ $\text{Bi}_2\text{O}_3$  comporta una maggior probabilità di rottura dell'elemento ceramico (a seguito della variazione di volume del Bi durante le fasi di fusione e solidificazione). Nelle scorse annualità dell'Accordo di Programma, sono stati studiati, sviluppati e costruiti nuovi sensori per ossigeno in grado di misurare correttamente la concentrazione di ossigeno anche a basse temperature. Fra questi, i sensori con riferimento metallo/metallo-ossido Cu/ $\text{Cu}_2\text{O}$  e riferimento ad aria LSM-GDC sono in grado di misurare la concentrazione di ossigeno fino a circa 220°C e possono essere impiegati in impianti operanti ad LBE [10-12].

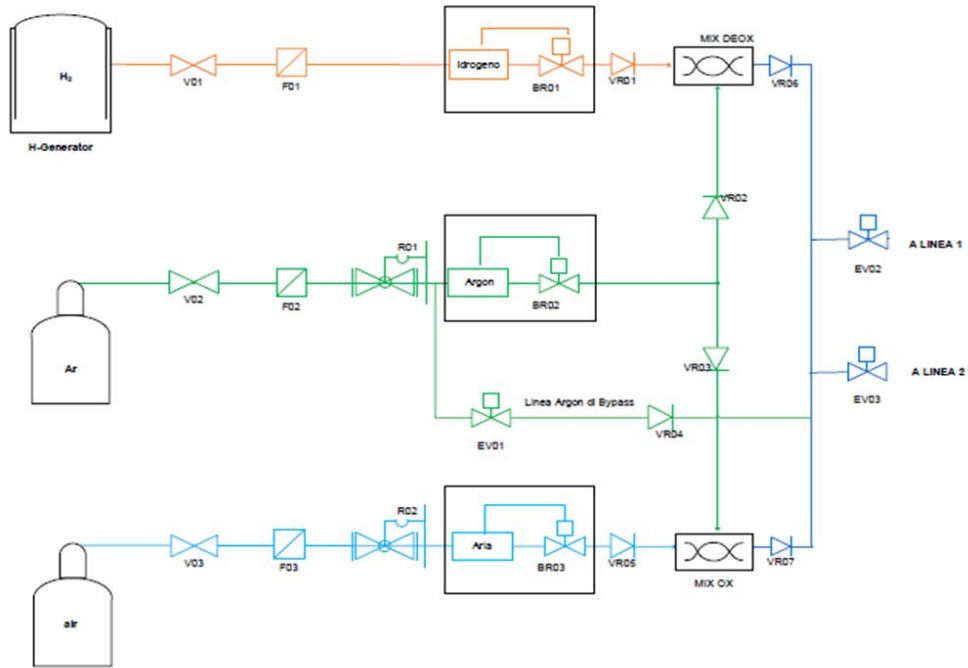
Il controllo della concentrazione di ossigeno nel metallo liquido richiede appropriate procedure operative e metodi on-line necessari a raggiungere e mantenere la concentrazione ottimale. L'esperienza degli ultimi anni in questo campo di ricerca ha dimostrato che adeguate procedure di start-up (filtraggio 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 [13]. Le tecniche di controllo dell'ossigeno ad oggi usate negli impianti sperimentali di piccole e medie dimensioni sono: 1) iniezione di  $\text{H}_2$  e  $\text{O}_2$  in gas inerte (fase gas) [13-16]; iniezione della miscela tampone  $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$  diluita in gas inerte (fase gas) [3]; PbO Mass Exchanger (fase solida) [17-19] e Oxygen Getters (fase solida) [14,20].

Nel presente documento è illustrata la descrizione e l'installazione del sistema di controllo dell'ossigeno per l'impianto a loop NACIE-UP a piombo-bismuto basato sull'iniezione di miscele con H<sub>2</sub> ed O<sub>2</sub> e sensori di ossigeno per il monitoraggio della concentrazione in piombo liquido. Un sistema analogo di controllo del gas basato sull'iniezione di miscele inerti contenenti H<sub>2</sub> e O<sub>2</sub> è stato installato in precedenza anche sull'impianto a piombo puro LECOR [12]. Per entrambi i sistemi in entrambi gli impianti sperimentali, l'obiettivo è quello di esercire l'impianto ad una concentrazione di di ossigeno nella lega liquida stabile e bassa ( $\approx 10^{-8}$  % in peso). Diversamente dall'impianto LECOR, nell'impianto NACIE-UP sarà possibile installare un sensore per ossigeno nel serbatoio di stoccaggio, che permetterà di monitorare nel tempo la concentrazione di ossigeno durante la deossigenazione prima del caricamento nell'impianto. Nell'impianto LECOR, infatti, non è possibile installare per ragioni di spazio un sensore di ossigeno nel serbatoio di stoccaggio e la deossigenazione del piombo è monitorata unicamente tramite produzione di acqua e segnale dell'igrometro collegato con la linea di scarico dal serbatoio. Oltre al sensore nel serbatoio di stoccaggio, sarà installato nel circuito primario di NACIE-UP (vaso di espansione) un sensore di ossigeno per monitorare la concentrazione nel piombo-bismuto circolante durante l'iniezione del gas di controllo.

## 2 Installazione OCS per impianto NACIE-UP

Nelle precedenti annualità dell'Accordo di Programma era stata eseguita una prova di deossigenazione in-loop con miscela commerciale Ar-3%H<sub>2</sub> nell'impianto NACIE-UP operante con LBE. I risultati ottenuti avevano indicato una significativa riduzione dell'ossigeno disciolto (fino a 10<sup>-12</sup> % in peso) grazie all'iniezione H<sub>2</sub> nel circuito primario [21,22]. 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<sup>-8</sup> % in peso. È stato quindi pensato un sistema a gas che prevedesse sia iniezione di miscele Ar-H<sub>2</sub> (per rimuovere ossigeno) che miscele Ar-aria (per donare ossigeno) per bilanciare la concentrazione di ossigeno. Tale sistema gas è già stato installato nell'impianto LECOR ed è ora stato installato anche sull'impianto NACIE-UP a piombo-bismuto.

Lo schema del sistema a gas è riportato in Figura 1. Le miscele Ar-H<sub>2</sub> sono create a partire da H<sub>2</sub> 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 eseguire il controllo della concentrazione di ossigeno sia nel serbatoio di stoccaggio dell'impianto (per il pre-condizionamento, utilizzando Ar-H<sub>2</sub>) sia nel vaso di espansione del circuito primario (per il condizionamento vero e proprio utilizzando sia Ar-H<sub>2</sub> sia Ar-aria).



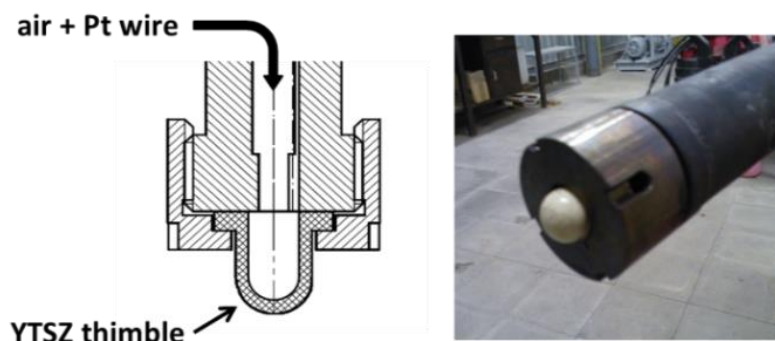
**Figura 1: Sistema di controllo del gas che include iniezione di miscele Ar-H<sub>2</sub> e Ar-aria per l'impianto a piombo-bismuto NACIE-UP.**



**Figura 2: Sistema di controllo gas che include il generatore di idrogeno (H-gen) e il sistema di iniezione delle miscele Ar-H<sub>2</sub> e Ar-O<sub>2</sub>.**

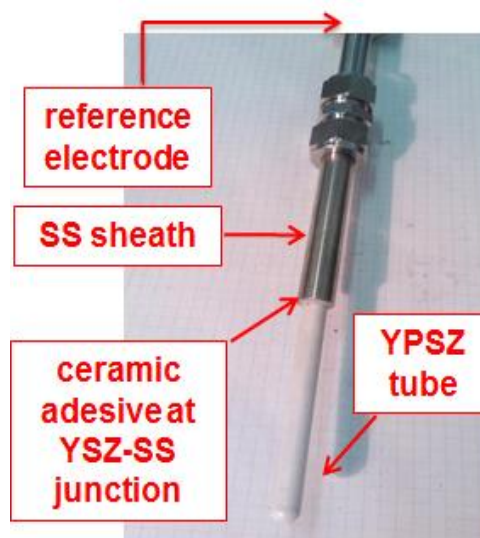
Per monitorare la concentrazione di ossigeno nel piombo-bismuto, sono previsti due sensori: uno da installare nel serbatoio di stoccaggio e uno da installare nel vaso di espansione del circuito primario. Entrambi i sensori saranno basati sul riferimento elettrodico ad aria.

Il sensore per serbatoio di stoccaggio è il sensore per piscina sviluppato nelle precedenti annualità (vedi Figura 3), consistente in elettrolita solido YTSZ, riferimento Pt-aria e corpo in acciaio AISI 316 in tubo di diametro da 2" [11]. Sebbene il riferimento Pt-aria non presenti performance ottimali in termini di temperatura minima di lettura, la deossigenazione nel serbatoio verrà effettuata ad alta temperatura ( $\approx 450^{\circ}\text{C}$ ) avviando al problema.




**Figura 3: Sensore per ossigeno per piscina con elettrolita solido YTSZ e riferimento elettrodico Pt-aria per il serbatoio di stoccaggio di NACIE-UP.**

Il sensore per il vaso di espansione sarà un sensore basato su riferimento LSM-GDC-aria ed elettrolita solido YPSZ. Attualmente in fase di realizzazione sulla base di una configurazione testata precedentemente [11], il sensore prevederà una giunzione in adesivo ceramico tra l'elettrolita solido (tubo chiuso in YPSZ) e un tubo in acciaio AISI 316 da  $\frac{1}{2}$ ", in modo da ottenere un sensore lungo e con buona resistenza meccanica (vedi esempio in Figura 4).



**Figura 4: Sensore per ossigeno con adesivo ceramico alla giunzione YPSZ-SS per il vaso di espansione NACIE-UP.**




 <b>Ricerca Sistema Elettrico</b>	<b>Sigla di identificazione</b>	<b>Rev.</b>	<b>Distrib.</b>	<b>Pag.</b>	<b>di</b>
	ADPFISS – LP2 – 173	0	L	8	10

### 3 Conclusioni

Nel presente documento è descritta l'installazione e l'implementazione del sistema di controllo dell'ossigeno (OCS) per l'impianto a loop a piombo-bismuto NACIE-UP. Analogamente al sistema già installato per l'impianto a Pb fluente LECOR, il sistema è basato sull'iniezione di miscele con H<sub>2</sub> (per rimuovere l'ossigeno disciolto) ed O<sub>2</sub> (per fornire ossigeno disciolto) per bilanciare correttamente la concentrazione di ossigeno in case di deviazioni. Il sistema gas verrà sfruttato sia nel circuito primario dell'impianto per il controllo vero e proprio sia nel serbatoio di stoccaggio per la pre-deossigenazione del piombo-bismuto prima del caricamento. Sensori di tipo potenziometrico per il monitoraggio della concentrazione di ossigeno in piombo-bismuto verranno costruiti sulla base delle esigenze sperimentali dell'impianto ed installati sia nel vaso di espansione del circuito primario che nel serbatoio di stoccaggio. Nello specifico, nel serbatoio di stoccaggio verrà installato il sensore di ossigeno del tipo Pt-aria sviluppato per grandi piscine a metallo liquido mentre nel vaso di espansione del circuito primario un sensore basato su giunzione ceramica all'interfaccia foderotubo di zirconia e riferimento elettrodico LSM-GDC-aria.


Le attività di prova del suddetto OCS saranno eseguite nelle prossime settimane.



 <b>Ricerca Sistema Elettrico</b>	<b>Sigla di identificazione</b>	<b>Rev.</b>	<b>Distrib.</b>	<b>Pag.</b>	<b>di</b>
	ADPFISS – LP2 – 173	0	L	9	10

## 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] 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.
- [11] S. Bassini, “Implementazione di un OCS per impianti a metallo liquido pesante”, Accordo di Programma ENEA-MiSE, Report ADPFISS–LP2–150 (2017).
- [12] S. Bassini, “Implementazione di un OCS per impianti a metallo liquido pesante”, Accordo di Programma ENEA-MiSE, Report ADPFISS–LP2–163 (2018).
- [13] 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”, 5<sup>th</sup> MEGAPIE Technical Review Meeting, Nantes, France, 2004.
- [14] 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.

 <b>Ricerca Sistema Elettrico</b>	<b>Sigla di identificazione</b>	<b>Rev.</b>	<b>Distrib.</b>	<b>Pag.</b>	<b>di</b>
	ADPFISS – LP2 – 173	0	L	10	10

- [15] 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.
- [16] 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.
- [17] 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.
- [18] 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 17<sup>th</sup> International Conference on Nuclear Engineering ICONE17, Brussels, Belgium, 2009.
- [19] 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.
- [20] G. Ilinev, “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.
- [21] S. Bassini, “Implementazione di un OCS per impianti a metallo liquido pesante”, Accordo di Programma ENEA-MiSE, Report ADPFISS–LP2–132 (2016).
- [22] S. Bassini, I. Di Piazza, A. Antonelli, M. Angelucci, V. Sermenghi, G. Polazzi, M. Tarantino, “In-loop oxygen reduction in HLM thermal-hydraulic facility NACIE-UP”, Prog. Nucl. Energ. 105 (2018) 137-145.