



Ricerca di Sistema elettrico

Implementazione di un OCS per impianti a metallo liquido pesante

Serena Bassini

IMPLEMENTAZIONE DI UN OCS PER IMPIANTI A METALLO LIQUIDO PESANTE

Serena Bassini (ENEA)

Settembre 2017

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

Piano Annuale di Realizzazione 2016

Area: Generazione di Energia Elettrica con Basse Emissioni di Carbonio

Progetto: Sviluppo competenze scientifiche nel campo della sicurezza nucleare e collaborazione ai programmi internazionali per il nucleare di IV Generazione.

Linea: Collaborazione ai programmi internazionali per il nucleare di IV Generazione

Obiettivo: Sviluppo Materiali e Chimica del Refrigerante

Responsabile del Progetto: Mariano Tarantino, ENEA

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. Sensori di ossigeno con riferimento interno Pt-aria sono stati implementati per l'applicazione in serbatoi di stoccaggio e grandi impianti a piscina a metallo liquido, quindi calibrati e testati in serbatoio di stoccaggio pressurizzato nell'intervallo di temperatura 350-550°C. In aggiunta, è stata avviata una ulteriore implementazione di questi tipi di sensori con nuovi sistemi di riferimento per migliorarne le performance a bassa temperatura. È stato poi implementato un sistema di controllo gas basato su miscele Ar-H₂ per l'utilizzo in serbatoi di stoccaggio e sono stati effettuati svariati test di controllo della concentrazione di ossigeno. Infine, è stato implementato un nuovo sistema di controllo del gas per impianti a metallo liquido in configurazione loop. Tali sistemi prevedono di controllare la concentrazione di ossigeno in metallo liquido mediante opportuno dosaggio di miscele Ar-H₂ e Ar-O₂ e verranno installati negli impianti a fluente NACIE-UP e LECOR.


Note
Autori: S. Bassini¹
Contributi: A. Antonelli¹, I. Di Piazza¹, A. Graldi², A. Paglianti²

(1) ENEA

(2) UniBO, Dipartimento di Ingegneria Civile, Chimica, Ambientale e dei Materiali

Copia n.
In carico a:

2			NOME			
			FIRMA			
1			NOME			
			FIRMA			
0	EMISSIONE	28/11/2017	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 – 150	0	L	2	23

Sommario

Acronimi.....	3
1 Introduzione	4
2 Test e implementazione di sensori di ossigeno per impianti a piscina e serbatoi di stoccaggio	6
2.1 Descrizione dei sensori	6
2.2 Risultati.....	7
2.3 Nuova implementazione	11
3 Implementazione e test di un OCS per serbatoio di stoccaggio.....	11
3.1 Set-up sperimentale	12
3.2 Risultati.....	14
4 Implementazione di un OCS per impianti a loop	19
5 Conclusioni	20
Bibliografia.....	22

Acronimi

ADS	Accelerator Driven System
AISI	American Iron and Steel Institute
BID1	Brasimone gas-Injection Device 1 (impianto a piscina a Pb)
CIRCE	CIRCulation Eutectic (impianto a piscina a LBE)
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 a fluente a Pb)
HX	Heat eXchanger
LBE	Lead-Bismuth Eutectic
LECOR	LEad CORrosion (impianto a fluente a Pb)
LFR	Lead-cooled Fast Reactor
MiSE	Ministero dello Sviluppo Economico
NACIE-UP	NAatural CIRCulation Eutectic-UPgrade (impianto fluente a LBE)
OCS	Oxygen Control System
PEM	Proton Exchange Membrane
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

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

Uno dei problemi principali nello sviluppo dei sistemi raffreddati a piombo riguarda il controllo della concentrazione di ossigeno disciolta. 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]. 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 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/ Bi_2O_3 . I sensori Pt-aria sono di facile costruzione e hanno una temperatura minima di lettura in metallo liquido attorno a 400-450°C [5,6]. Tale sensore non è quindi idoneo al monitoraggio in sistemi operanti ad LBE dove le temperature di lavoro sono generalmente comprese tra 200 e 450°C. Per quanto riguarda i sensori Bi/ Bi_2O_3 , la temperatura minima di esercizio è attorno 300-350°C [7-9], rendendoli più idonei per il monitoraggio nei sistemi ad LBE. Tuttavia, il 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 ($T_{m, Bi} = 271^\circ C$). A proposito dei sensori metallo/metallo-ossido, di recente sono stati studiati sensori con riferimento Cu/ Cu_2O , i quali si sono dimostrati più affidabili grazie al "riferimento solido" e con temperatura minima di lettura fino a 200°C [10].

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 [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 – 150	0	L	5	23

- iniezione diretta di H₂ e O₂ diluiti in gas inerte per rimuovere e donare ossigeno rispettivamente (fase gas) [12-14];
- iniezione della miscela tampone H₂/H₂O diluita in gas inerte (fase gas) [3];
- PbO Mass Exchanger per donare ossigeno al metallo liquido (fase solida) [15-17];
- Oxygen Getter per rimuovere ossigeno dal metallo liquido (fase solida) [12,18].

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 metallo liquido del C.R. ENEA Brasimone. L'obiettivo è l'esercizio degli impianti a bassa concentrazione di ossigeno in metallo liquido (10⁻⁶-10⁻⁸ % in peso) e il mantenimento della concentrazione durante tutto l'esercizio. Il sistema include anche il monitoraggio della concentrazione nel metallo liquido mediante sensori da sviluppare.

Nella precedente annualità, l'attività si è focalizzata sullo studio di base delle performance di sensori di ossigeno costruiti con diversi riferimenti interni (Pt-aria, Bi/Bi₂O₃ e Cu/Cu₂O) [19,20], sulla fabbricazione di sensori di ossigeno per impianti a loop e piccole piscine e su una prova di condizionamento a basso ossigeno "in-loop" nell'impianto ad LBE NACIE-UP mediante iniezione di miscela Ar-H₂ [20].

Nel presente documento sono riportati i risultati inerenti ai test di sensori (con sistema Pt-aria come riferimento elettrodico) per l'applicazione in serbatoio di staccaggio e grande impianto a piscina a metallo liquido. I test eseguiti includono nuove prove di calibrazione nell'intervallo di temperatura 350-550°C e prove in serbatoio pressurizzato. È inoltre riportato il programma di implementazione di questi sensori con nuovi sistemi elettrodici di riferimento.

Per quanto riguarda il controllo della concentrazione di ossigeno in impianti sperimentali, è descritta l'implementazione di un sistema di controllo gas per serbatoi di stoccaggio basato sull'iniezione di miscele Ar-H₂. Svariati test di controllo della concentrazione di ossigeno sono stati condotti variando la temperatura del metallo liquido e la concentrazione di H₂ nella miscela gassosa. Infine, è riportata la descrizione del nuovo sistema di controllo del gas per impianti a metallo liquido in configurazione loop basato sull'iniezione di miscele contenenti sia H₂ che O₂.

2 Test e implementazione di sensori di ossigeno per impianti a piscina e serbatoi di stoccaggio

2.1 Descrizione dei sensori

Due sensori di ossigeno con riferimento elettrodico Pt-aria sono stati sviluppati in ENEA Brasimone per l'utilizzo in grandi impianti a piscina e serbatoi di stoccaggio a metallo liquido.

Il primo sensore (vedi Figura 1), già testato in precedenza in metallo liquido [20], ha una lunghezza totale di 850 mm e il suo impiego è pensato prevalentemente per il monitoraggio in piccoli impianti a piscina e serbatoi di stoccaggio.

L'elettrolita solido è costituito da un tubo chiuso a una estremità in YPSZ (Zirconia Parzialmente Stabilizzata con Yttria, $L = 400$ mm, $d_{ext} = 8$ mm, $d_{int} = 5$ mm). Mediante un adesivo ceramico per alta temperatura, è stata creata una giunzione tra il tubo ceramico e un tubo in acciaio AISI 316 da $\frac{1}{2}$ ", in modo da ottenere un sensore lungo e con buona resistenza meccanica. Nella precedente configurazione [20], il sistema elettrodico di riferimento (inserito all'interno del sensore) era costituito da un filo in AISI 316 ($d_{ext} = 1$ mm) con punta platinizzata e l'iniezione di aria di riferimento era effettuata a 400mm dal fondo attraverso un tubo aperto di allumina. Nella nuova configurazione del sensore, il sistema elettrodico di riferimento è costituito da un tubo aperto in AISI 316 ($d_{ext} = 3$ mm) con punta platinizzata e l'aria di riferimento è iniettata direttamente sul fondo del tubo ceramico attraverso il tubo di acciaio stesso. Con questa ultima configurazione, è stato possibile ottenere risultati più accurati durante la calibrazione in metallo liquido (vedi descrizione dei risultati in sezione 2.2).

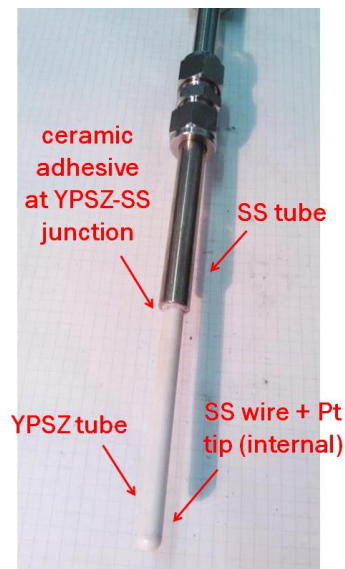


Figura 1: Sensore Pt-aria (850 mm) con adesivo ceramico alla giunzione YPSZ-SS (sensore 1).

Il secondo tipo di sensore è destinato all'applicazione in grandi impianti a piscina quali l'impianto CIRCE presso ENEA Brasimone (operante con LBE). Lo sviluppo di tale sensore è stato avviato in collaborazione con FER Strumenti S.r.l. (Milano) nell'ambito di progetti europei [21].

La configurazione del sensore prevede l'utilizzo di una piccola celletta in YTSZ (elettrolita solido). Un disegno schematico del sensore (parte inferiore) è mostrato in Figura 2. Il sensore è lungo 1100 mm e ha un elettrodo di riferimento del tipo Pt-aria. La lunghezza può essere adattata in base alla posizione di monitoraggio nell'impianto a piscina. L'elettrolita solida in YTSZ è stata scelta in principio per la superiore conducibilità ionica superiore rispetto al più commerciale YPSZ. Il corpo del sensore è un tubo da 2" in AISI 316, in grado di garantire elevata resistenza meccanica quando il sensore è immerso in grandi volumi di metallo liquido. La celletta in YTSZ è posta a contatto con la parte inferiore del corpo del sensore. La celletta è stata lavorata per creare un gradino laterale ed è premuta contro il corpo del sensore da un cappello forato (in AISI 316) che spinge sul gradino. La tenuta è ottenuta mediante una guarnizione di grafite collocata tra il gradino e il corpo del sensore. L'aria di riferimento è fatta fluire verso la celletta ceramica grazie ad un tubo interno (in AISI 316) posizionato all'interno del tubo da 2". L'elettrodo di Pt è posizionato all'interno di questo tubo ed è elettricamente isolato da allumina. Infine, un box nella parte superiore del sensore raccoglie il filo di Pt, il riduttore di pressione e il misuratore di portata per il dosaggio dell'aria di riferimento.

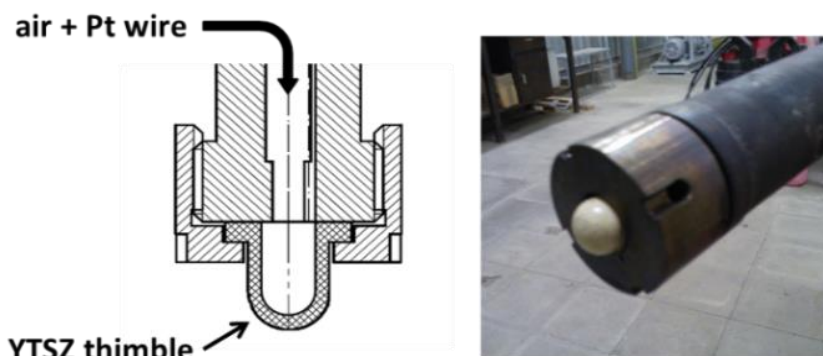


Figura 2: Sensore Pt-aria (1100 mm) per grandi impianti a piscina (sensore 2).

2.2 Risultati

Il sensore Pt-aria tipo 1 con nuova configurazione del sistema elettrodico è stato calibrato in una capsula in acciaio contenente piombo saturo di ossigeno e variando la temperatura del piombo nell'intervallo 340-540°C.

Per la calibrazione, un crogiolo di allumina all'interno della capsula è stato utilizzato come contenitore inerte di circa 10 Kg di piombo (purezza 99,99%). Per monitorare la temperatura del piombo fuso si è utilizzato una termocoppia tipo K all'interno di un tubo chiuso in allumina. Per mantenere la saturazione con ossigeno del piombo senza provocare eccessiva ossidazione, gas argon (purezza 99,9999%) è stato continuamente fatto gorgogliare in piombo. Il circuito elettrico di misura dell'ossigeno è stato chiuso collegando l'elettrodo di Pt(316 SS) con l'acciaio della capsula.

Durante la calibrazione, la temperatura del piombo è stata variata con una velocità di 1°C/min. Una volta raggiunto il valore di temperatura, si è atteso circa un'ora prima di raccogliere i valori sperimentali di potenziale elettrico. Sono stati raccolti almeno tre valori di potenziale ogni 10 minuti per ogni step di temperatura ed è poi stato

calcolato un valore medio. Le misurazioni sono state eseguite con due multimetri ad alta impedenza ($\geq 10 \text{ G}\Omega$), di cui uno tarato e certificato (FLUKE mod. 8846A) e l'altro (Hewlett Packard mod. 34401A) con errore sul potenziale elettrico valutato con calibratore modulare certificato (Druck DPI 620 Genii). Per quest'ultimo multimetro, l'errore determinato è $\pm 0,2 \text{ mV}$ nell'intervallo 0-150 mV e $\pm 0,1 \text{ mV}$ nell'intervallo 150-1300 mV.

In Figura 3 sono messi a confronto i risultati della calibrazione in piombo ottenuti con flusso di aria di riferimento a 400 mm dal fondo (sinistra) [20] e con flusso di aria iniettato direttamente sul fondo nel tubo di zirconia (destra). I valori sperimentali sono confrontati con il potenziale elettrico teorico in condizione di saturazione di ossigeno. È possibile notare che, quando l'aria di riferimento è fatta fluire direttamente sul fondo del tubo di zirconia, il potenziale sperimentale del sensore è più accurato e si ha un miglioramento nella temperatura minima di lettura. Ciò sottolinea l'importanza di avere il flusso di aria vicino alla punta di Pt, che è quella in cui avviene la dissociazione e la riduzione dell'ossigeno. Considerando ora i risultati del sensore con la nuova configurazione elettrodica, è possibile notare che i potenziali sono ben confrontabili con quelli teorici fino a 390/400°C. La deviazione dal teorico va da 0.0 % a +0.3 % nel range 390-540°C mentre al di sotto si osservano scostamenti negativi che crescono al diminuire della temperatura (-0.7% a 340°C). In generale, la capacità di un sensore Pt-aria di misurare correttamente fino a 400°C è in accordo con le precedenti esperienze disponibili in letteratura, che riportano una temperatura minima di lettura compresa tra 400°C e 450°C [5,6].

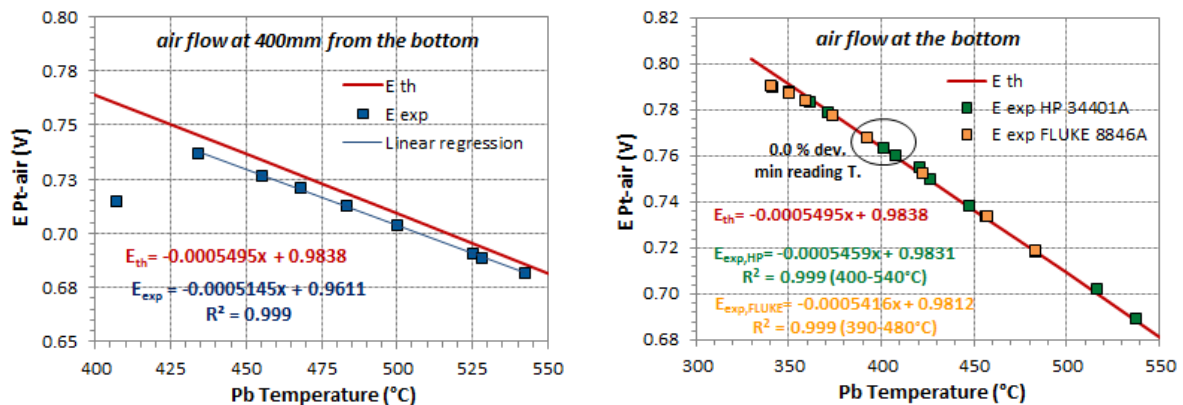


Figura 3: Calibrazione del sensore Pt-aria con adesivo ceramico alla giunzione YPSZ-SS (sensore 1) in Pb saturo di ossigeno tra 400-540°C con flusso di aria di riferimento a 400 mm dal fondo [20] (sinistra) e flusso di aria sul fondo del tubo di zirconia tra 340-540°C (destra).

Il sensore per grandi piscine tipo 2 è stato testato e calibrato in un grande volume di piombo fuso (285 L) nel serbatoio di stoccaggio dell'impianto HELENA in ENEA Brasimone. Le calibrazioni sono state eseguite variando la temperatura del piombo fuso saturo ossigeno tra 350 e 480°C. Sono stati quindi testati due fili elettrodici di riferimento del sensore: (1) un filo totalmente in Pt e (2) un filo in AISI 316 con punta platinata. Il circuito elettrico di misura dell'ossigeno è stato chiuso collegando il filo di Pt o Pt (316 SS) con l'acciaio del serbatoio di stoccaggio (in AISI 316). È stata quindi eseguita una prova di pressurizzazione del serbatoio utilizzando il sensore con filo elettrodico totalmente in Pt. Questa prova è stata effettuata per verificare che il

segnale in uscita dal sensore si mantenesse costante anche con un aumento di pressione nel piombo (caratteristica fondamentale per il funzionamento nei sistema a piscina).

Durante la calibrazione del sensore, è stata mantenuta una leggera sovrappressione (0,3 bar) di gas argon (purezza 99,9999%) nel serbatoio di stoccaggio. La temperatura di piombo è stata mantenuta costante per diverse ore per ciascuno step di temperatura in modo che il sensore potesse raggiungere l'equilibrio con il piombo fuso. Il potenziale elettrico del sensore è stato acquisito tramite un software dedicato PC e raccolto con una frequenza di 10 minuti per l'analisi dei dati.

La Figura 4 mostra il potenziale elettrico del sensore con filo Pt in funzione della temperatura del piombo nell'intervallo 350-450°C [21]. Tenendo conto di una piccola deviazione dovuta all'accoppiamento elettrico del filo di Pt e l'acciaio del serbatoio (effetto termoelettrico), il potenziale è in buon accordo con il potenziale atteso nell'intervallo 350-450°C con deviazioni di circa -1% a 450°C e 400°C e circa -2% a 375°C e 350°C. È stata osservata una buona stabilità del segnale durante la prova e non si sono verificate penetrazioni di piombo fuso all'interno della celletta di zirconia.

La Figura 5 mostra invece il potenziale elettrico del sensore con filo Pt(AISI 316) nell'intervallo 350-480°C. Anche in questo caso, il potenziale è in buon accordo il potenziale atteso da 400°C in su (in questo caso non vi è da considerare alcun effetto termoelettrico). A 380°C e 350°C si è osservato un segnale inizialmente più rumoroso ma poi il potenziale si è stabilizzato nel tempo. Non è possibile definire la ragione del segnale rumoroso a queste temperature ma la successiva stabilizzazione suggerisce che il rumore fosse probabilmente dovuto ad un disturbo elettrico. Una elevata stabilità del segnale nel tempo è stata osservata anche per questo sensore.

Sulla base dei risultati di Figura 4 e Figura 5, la temperatura minima di lettura del sensore tipo 2 per grandi impianti a piscina è attorno 380°C.

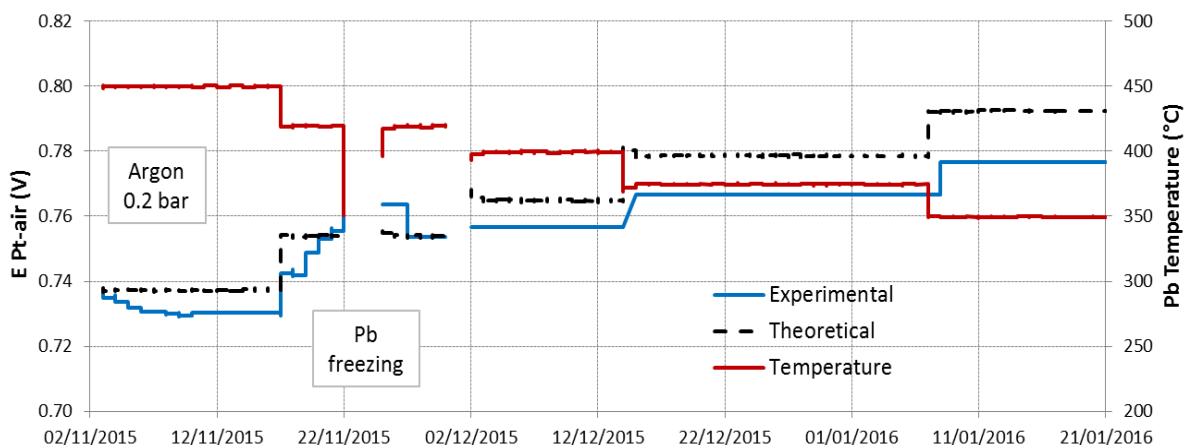


Figura 4: Calibrazione del sensore Pt-aria (sensore 2) in Pb saturo ossigeno tra 350-450°C [21].

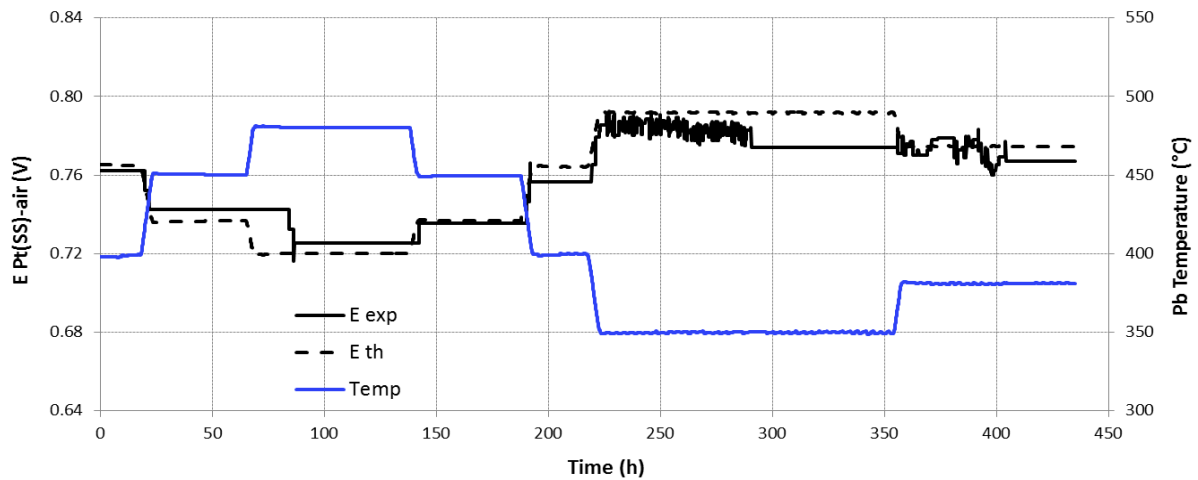


Figura 5: Calibrazione del sensore Pt(SS)-aria (sensore 2) in Pb saturo ossigeno tra 350-480°C.

La prova in pressione del sensore è stata eseguita nel serbatoio di HELENA in piombo saturo di ossigeno a 448°C. Il serbatoio è stato pressurizzato con argon impostando una pressione di cover gas da 0.3 bar fino a 9 bar. La pressurizzazione è stata eseguita con step successivi di 1 bar e lasciando i parametri invariati per almeno 30 minuti per step. La Figura 6 mostra il risultato della prova in pressione sul sensore con filo elettrodico totalmente in Pt. Per prima cosa, si può osservare che lo scarto complessivo del segnale dal valore teorico è rimasto pressochè costante prima e dopo la prova in pressione (scarto di 4 mV) ed è riconducibile all'effetto termoelettrico dell'accoppiamento Pt-SS. Analizzando nel dettaglio la fase di pressurizzazione, si può osservare come il segnale del sensore sia rimasto praticamente invariato fino a 6 bar (da tempo 0 a tempo 12 ore, segnale 0.733V). Incrementando ulteriormente la pressione, si è osservato un leggero scostamento dal valore iniziale (da 12 ore a 15 ore, segnale 0.728V). Infine, ripristinata la pressione iniziale, si è osservata una graduale ripresa verso il potenziale di partenza (0.733V).

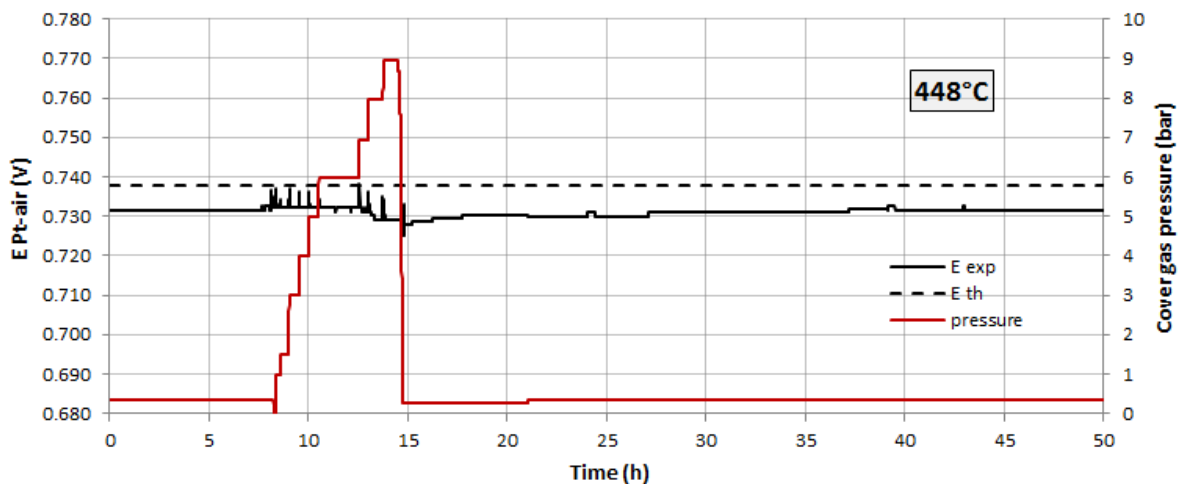



Figura 6: Potenziale elettrico del sensore Pt-aria (sensore 2) in Pb saturo ossigeno a 448°C in funzione della pressurizzazione del serbatoio con argon da 0.3 a 9 bar.

 Ricerca Sistema Elettrico	Sigla di identificazione	Rev.	Distrib.	Pag.	di
	ADPFISS – LP2 – 150	0	L	11	23

Il mantenimento del segnale fino a 6 bar e il suo ripristino al termine della prova suggeriscono che il sensore abbia conservato tutto sommato una buona tenuta. La piccola deviazione osservata durante l'incremento di pressione da 6 a 9 bar potrebbe essere dovuta ad un allentamento momentaneo della tenuta in prossimità della giunzione celletta/grafite/acciaio.

2.3 Nuova implementazione


I sensori di ossigeno con riferimento interno Pt-aria descritti precedentemente hanno una temperatura minima di lettura di 380-400°C. Questo valore limite li rende idonei per l'applicazione in sistemi nucleari raffreddati a piombo fuso dove le temperature di esercizio del refrigerante sono comprese tra 380 e 480°C (esclusi i punti caldi). Tuttavia, per l'applicazione in sistemi raffreddati ad LBE (che operano a più bassa temperatura) è necessario sviluppare sensori in grado di poter monitorare l'ossigeno anche a temperature vicino a 200°C. Per ottenere un sostanziale miglioramento sulla temperatura minima di lettura del sensore, è possibile sostituire il sistema di riferimento Pt-aria con sistemi più performanti a bassa temperatura, ad es. i sistemi Cu/Cu₂O e perovskite-aria che sono in grado di misurare fino a 200°C [10,19,22].

A questo proposito, il sensore tipo 1 (vedi Figura 1) presenta una configurazione che può facilmente essere modificata alloggiando altri tipi di sistemi di riferimento (sia ad aria che a metallo/metallo-ossido) nel tubo dell'elettrolita solido. Il sensore tipo 2 (vedi Figura 2) presenta invece una configurazione dell'elettrolita solido (celletta) più difficile da adattare. Al fine di poter adattare anche questo tipo di sensore a nuovi riferimenti, sono state disegnate e verranno fatte costruire nuove geometrie di cellette in grado di ospitare nuovi sistemi di riferimento. Inoltre, le cellette saranno costruite in YPSZ che, sebbene presenti minor conducibilità ionica per l'ossigeno rispetto a YTSZ, ha proprietà meccaniche superiori [23] che lo rendono più idoneo per l'utilizzo in grandi sistemi a piscina.

3 Implementazione e test di un OCS per serbatoio di stoccaggio

Diverse prove di controllo dell'ossigeno sono state eseguite in piombo fuso contenuto all'interno di un serbatoio di stoccaggio. In esperimenti su larga scala. Nello specifico, sono stati eseguiti diverse prove di deossigenazione allo scopo di raggiungere un livello basso di ossigeno nel piombo. La deossigenazione del piombo nel serbatoio di un impianto sperimentale costituisce una fase importante nelle procedure di start-up. Infatti, prima del caricamento del piombo nell'impianto sperimentale, il metallo liquido nel serbatoio di stoccaggio dovrebbe essere purificato dall'eccesso di ossigeno per ridurre la probabilità di contaminazione dell'impianto con ossidi del refrigerante e/o semplificare il controllo dell'ossigeno durante il funzionamento dell'impianto.

Il serbatoio di stoccaggio dell'impianto HELENA è stato utilizzato per effettuare prove di deossigenazione a due diverse temperature di metallo liquido, diverse miscele di gas Ar-H₂ e diverse modalità di iniezione gas (bubbling e cover). A questo proposito, uno sistema di controllo del gas (simile a quello già implementato nel laboratorio RACHEL per la deossigenazione delle capsule) è stato implementato e testato con successo in queste prove. I risultati ottenuti hanno permesso inoltre di identificare il

 Ricerca Sistema Elettrico	Sigla di identificazione	Rev.	Distrib.	Pag.	di
	ADPFISS – LP2 – 150	0	L	12	23

processo chimico-fisico che controlla la cinetica di deossigenazione del metallo liquido con H₂, che avviene secondo la reazione:



che in alternativa può essere espressa come



3.1 Set-up sperimentale

Il serbatoio di stoccaggio di HELENA è costruito in AISI 316 e contiene circa 285 L di piombo fuso. Il volume del piombo è stato determinato dal livello di piombo alla temperatura 420°C nel serbatoio. Il disegno del serbatoio è mostrato in Figura 7.

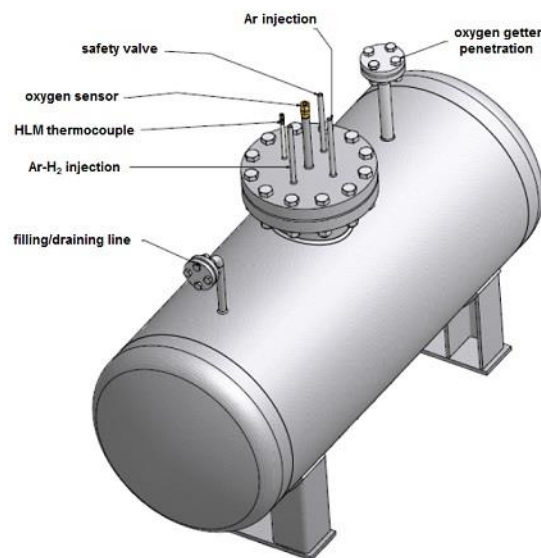


Figura 7: Disegno del serbatoio dell'impianto HELENA con indicazione delle penetrazioni.

Le miscele Ar-H₂ utilizzate per le prove sono state ottenute mediante un sistema di controllo del gas appositamente implementato. Nello specifico, le miscele sono ottenute miscelando argon puro da bombola (purezza BIP) con H₂ puro (purezza 99,9999%) prodotto da generatore elettrolitico per laboratorio (mod. H2PEM-100, Parker-Balston) con tecnologia PEM (Proton Exchange Membrane). Ciascuno dei due gas è poi dosato e controllato con regolatori di portata (mod. Bronkhorst) e inviato ad una camera di miscelazione. La concentrazione di H₂ nella miscela è impostata tramite software in comunicazione con i regolatori di portata.

Durante le prove, è stata iniettata una considerevole portata di gas (1-2 NL/min) in modo da avere un buon livello di miscelazione del piombo fuso. In parallelo, è stata mantenuta anche una leggera sovrappressione (0,3 bar) nel serbatoio. La miscela Ar-H₂ è stata fatta gorgogliare in piombo (o iniettata come gas di copertura sulla superficie libera) attraverso un tubo chiuso a una estremità in AISI 316 da ¼" dotato di piccoli fori nella parte terminale. La concentrazione di ossigeno in piombo è stata monitorata con il sensore di ossigeno Pt-aria di tipo 2 (vedi Figura 2). Ciascuna prova è stata effettuata a partire dalla condizione di saturazione di ossigeno ma senza

ossidi di piombo sul pelo libero. Infine, nella linea di uscita del gas è stato installato un igrometro (mod. Cermet II, Michell Instruments) per monitorare la produzione di acqua. Lo schema della configurazione sperimentale è mostrato in Figura 8.

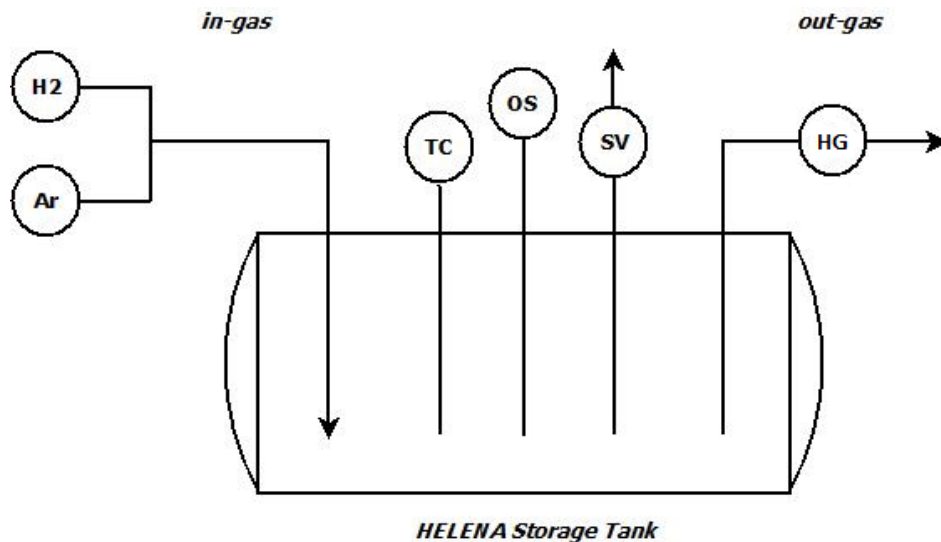


Figura 8: Schema della configurazione sperimentale nel serbatoio di HELENA per prove di deossigenazione ($Ar + H_2 =$ miscela di gas, TC = termocoppia, OS = sensore di ossigeno, SV = valvola di sicurezza, HG = igrometro).

Le prove di deossigenazione sono state eseguite con gas $Ar-H_2$ con diverso tenore di H_2 , due temperature (420 e 480°C) e in modalità gorgogliamento o gas di copertura. Inoltre, è stata eseguita una prova mista cover $Ar-H_2$ + bubbling gas Ar puro per valutare l'effetto del mescolamento del piombo sull'efficienza di deossigenazione. La matrice di prova è riassunta in Tabella 1. La concentrazione di H_2 nella miscela di gas è riportata con la deviazione standard calcolata sui valori di portata forniti dai regolatori Bronkhorst.

Tabella 1: Prove di deossigenazione in piombo nel serbatoio di HELENA.

Mode	T_{Pb} (°C)	H_2 (% vol.)	Gas flow rate (NL/min)	Cover gas pressure (bar)
Bubbling	480	26.7 ± 0.3	1	0.3
Bubbling	480	17.8 ± 0.3	1	0.3
Bubbling	480	9.1 ± 0.3	1	0.3
Bubbling	480	4.8 ± 0.3	1	0.3
Bubbling	420	26.7 ± 0.3	1	0.3
Bubbling	420	17.8 ± 0.3	1	0.3
Bubbling	420	9.1 ± 0.3	1	0.3
Bubbling	420	4.8 ± 0.3	1	0.3
Cover	420	20.0 ± 0.3	1	0.3
Cover	420	20.0 ± 0.1	2	0.3
Cover + Bubbling Ar	420	20.0 ± 0.1	2 + (0.1 + 0.1 bubbling Ar)	0.3

3.2 Risultati

I risultati delle prove di deossigenazione in modalità bubbling a 480°C e 420 °C sono mostrati nei grafici di Figura 9 e Figura 10 rispettivamente, dove sono indicate la concentrazione iniziale di ossigeno $C_{O,sat}$ (saturazione del piombo con ossigeno) e la concentrazione finale raggiunta. La concentrazione finale di ossigeno è stata calcolata a partire dal valore medio di potenziale elettrico del sensore determinato nelle ultime 5 ore di acquisizione.

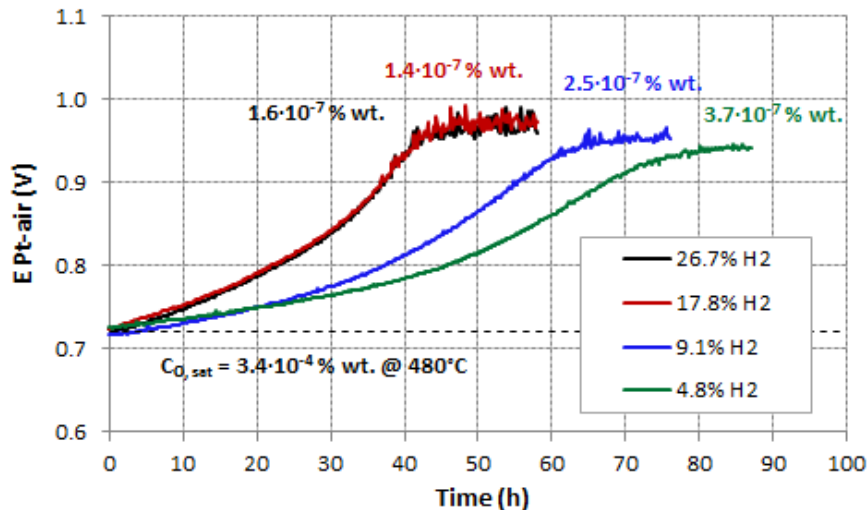


Figura 9: Deossigenazione del piombo a 480°C con miscela Ar-H₂ a 1 NL/min e modalità bubbling. È indicata la concentrazione di ossigeno di partenza (saturazione) e la concentrazione finale.

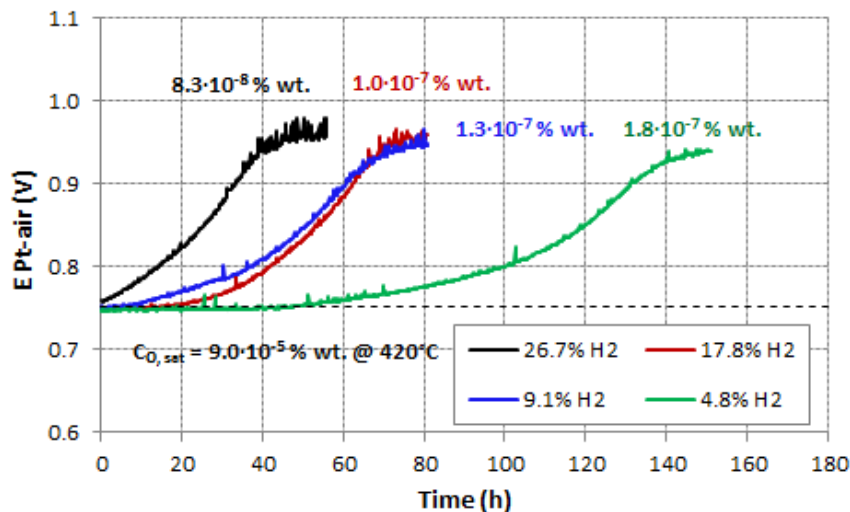


Figura 10: Deossigenazione del piombo a 420°C con miscela Ar-H₂ a 1 NL/min e modalità bubbling. È indicata la concentrazione di ossigeno di partenza (saturazione) e la concentrazione finale.

La deossigenazione del piombo con questo metodo (gorgogliamento di H₂ diluito) è piuttosto efficace e si conclude in tempi ragionevoli. Dal confronto delle varie curve, si nota che la velocità di deossigenazione è maggiore all'aumentare della

concentrazione di H₂ nel gas argon, e che la velocità è maggiore a 480°C piuttosto che a 420°C a parità di H₂ % nel gas. L'aumento della velocità con la temperatura è attribuibile alla dipendenza esponenziale della costante cinetica con la temperatura (secondo l'equazione di Arrhenius) ma anche al diverso gradiente di concentrazione di ossigeno nel piombo (maggiore a 480°C che a 420°C per la più elevata solubilità in piombo). In generale, la concentrazione finale raggiunta non cambia significativamente tra una prova e l'altra a diverse concentrazioni di H₂ ($\approx 10^{-7}$ % in peso), facendo presumere che l'ossigeno finale raggiunga un suo equilibrio indipendentemente dalla concentrazione di H₂ utilizzata.

Per confrontare effettivamente i tempi di reazione a diverse temperature e concentrazioni di H₂, i dati di prova sono stati elaborati con il software Matlab. Nello specifico, è stata ottenuta una interpolazione delle curve sperimentali e, attraverso lo studio della derivata, è stato impostato un parametro comune per identificare il tempo di fine prova. I dati sono riportati in Tabella 2.

Tabella 2: Tempo di condizionamento in funzione della temperatura e % H₂ per le prove di gorgogliamento in piombo.

T _{Pb} (°C)	H ₂ (% vol.)	Time
480	26.7 ± 0.3	48 h 40 min
	17.8 ± 0.3	48 h 50 min
	9.1 ± 0.3	69 h 10 min
	4.8 ± 0.3	86 h 40 min
420	26.7 ± 0.3	56 h
	17.8 ± 0.3	87 h 30 min
	9.1 ± 0.3	90 h
	4.8 ± 0.3	176 h

I grafici di Figura 11 mostrano invece i risultati delle prove a 420°C in modalità cover gas eseguite tutte con miscela Ar-20%H₂ e portata 1NI/min e 2NI/min. Queste prove sono state eseguite allo scopo di discriminare l'effetto della miscelazione del metallo liquido sull'efficienza di deossigenazione, assumendo che la diffusione dell'ossigeno verso l'interfaccia gas/liquido sia il processo cinematicamente determinante.

Confrontando l'andamento delle due curve con l'andamento della curva in modalità gorgogliamento alla stessa temperatura e stessa concentrazione di H₂ nel gas (vedi Figura 10), si osserva che la deossigenazione con cover gas è molto meno efficiente rispetto alla deossigenazione con gorgogliamento in quanto la concentrazione di ossigeno finale raggiunta in queste prove è sensibilmente inferiore alle precedenti. Questi risultati sembrano confermare l'ipotesi di una resistenza di processo nel metallo liquido, attribuibile alla diffusione dell'ossigeno verso il piano di reazione. Inoltre è possibile notare che non vi è sostanziale differenza tra le prove in cover gas con portata 1 e 2 NI/min (la concentrazione di ossigeno finale non cambia di molto), escludendo la possibilità di una eventuale resistenza di processo in fase gas.

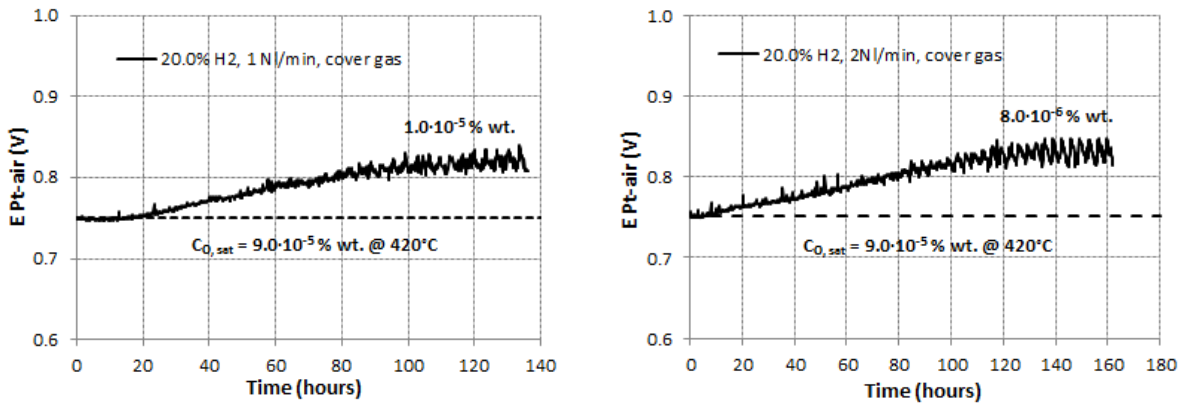


Figura 11: Deossigenazione del piombo a 420°C con miscela Ar-20% H_2 in modalità cover gas con portata 1 NL/min (destra) e 2 NL/min (sinistra). È indicata la concentrazione di ossigeno di partenza (saturazione) e la concentrazione finale.

Infine è stata eseguita una prova mista cover+bubbling con portata di cover gas Ar- H_2 di 2NL/min e due punti di gorgogliamento di Ar puro ciascuno con portata 0.1 NL/min nel serbatoio di stoccaggio. Il risultato di questa prova è mostrato nel grafico di Figura 12. Confrontando questa prova con la prova in modalità solo cover gas a parità di portata (vedi Figura 11, destra), si osserva una maggiore efficienza della deossigenazione grazie all'effetto di mescolamento del piombo generato dal gorgogliamento di argon. Questa ultima prova conferma che l'efficienza di deossigenazione è per lo più collegata al mescolamento del metallo liquido e quindi la resistenza attribuibile alla diffusione dell'ossigeno verso l'interfaccia di reazione.

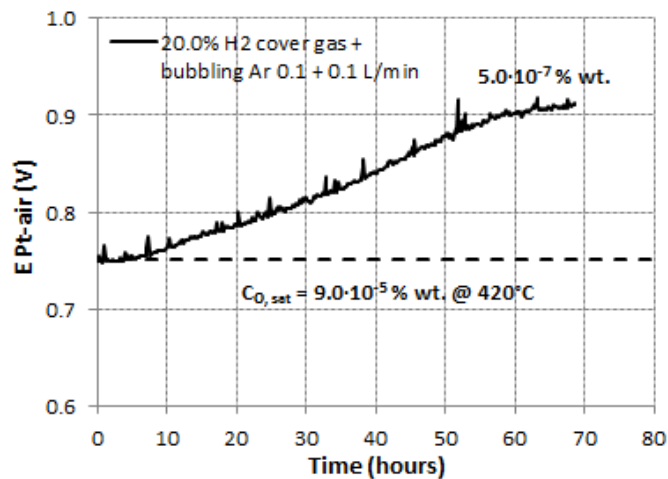


Figura 12: Deossigenazione del piombo a 420°C con iniezione di miscela Ar-20% H_2 in modalità cover gas a 2 NL/min e due punti di gorgogliamento di Ar puro ciascuno con portata 0.1 NL/min.

Analizzando più nello specifico il meccanismo che regola la cinetica del processo di deossigenazione con H_2 secondo la reazione (2), si considera il processo come un fenomeno di assorbimento con reazione chimica, dove l'idrogeno diffonde nel metallo liquido per reagire con l'ossigeno. Un parametro importante che può essere utilizzato per descrivere il processo è il cosiddetto "fattore di incremento della reazione E", parametro che indica come la reazione chimica accelera il processo di assorbimento

e dove avviene la reazione [24]. Come si può notare in Figura 13, per le reazioni chimiche più veloci questo fattore è tanto più alto quanto più la reazione influenza la velocità del processo e la reazione si verifica vicino all'interfaccia.

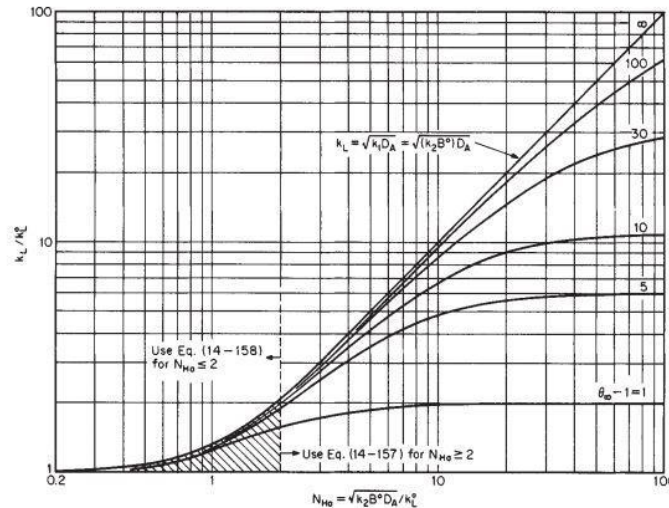


Figura 13: Influenza di una reazione chimica irreversibile sul coefficiente di trasferimento di massa in fase liquida k_L [24].

Il fattore di incremento della reazione E è espresso dalla seguente equazione [24]:

$$E = \frac{k_L}{k_L^0} = \sqrt{\frac{D_{H_2}}{D_O}} + \sqrt{\frac{D_O}{D_{H_2}}} \left(\frac{C_O^{HLM}}{C_{H_2}^I} \right) \quad (3)$$

dove D_{H_2} e D_O sono rispettivamente la diffusività dell'idrogeno e dell'ossigeno nel piombo fuso, D_O la concentrazione dell'ossigeno nel piombo e $C_{H_2}^I$ la concentrazione di equilibrio dell'idrogeno all'interfaccia.

Sulla base dei dati disponibili in letteratura, si trova che la diffusività dell'idrogeno e dell'ossigeno in piombo liquido sono dello stesso ordine di grandezza ($\approx 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ a $400\text{-}1000^\circ\text{C}$) mentre le solubilità sono significativamente differenti e l'idrogeno risulta essere praticamente insolubile in piombo liquido (la solubilità dell'idrogeno è cinque ordine di grandezza inferiore rispetto all'ossigeno nell'intervallo $400\text{-}800^\circ\text{C}$) [1,25]. Sostituendo questi valori nell'equazione (3) si ottiene un valore del fattore E molto elevato dell'ordine di grandezza di 10^5 . Un valore elevato del fattore E indica che: 1) la reazione chimica stimola fortemente il trasporto di massa di H_2 dalla fase gas alla fase metallo liquido e 2) la reazione è così veloce da avvenire praticamente in corrispondenza dell'interfaccia gas-liquido. Questa interpretazione è in accordo con i risultati mostrati in Figura 9, Figura 10, Figura 11 e Figura 12: se la reazione è veloce e il trasferimento di massa dell'idrogeno è fortemente stimolato, la resistenza controllante del processo è allora la diffusione dell'ossigeno nel piombo verso il piano di reazione (corrispondente all'interfaccia gas-liquido). Il parametro fondamentale per favorire la deossigenazione con H_2 è quindi il miscelamento/turbolenza del metallo liquido. Ciò significa che le condizioni statiche non favoriscono una buona efficienza di deossigenazione, al contrario delle condizioni in fluente dove la turbolenza e il mescolamento sono assai maggiori.

Un altro obiettivo delle prove nel serbatoio è stato di quello di verificare indirettamente il corretto funzionamento del sensore di ossigeno di tipo 2 utilizzato durante le prove (vedi Figura 2). Questa verifica può essere fatta confrontando la differenza di moli di ossigeno monitorate dal sensore nel piombo prima e dopo la prova con le moli di vapore acqueo prodotte in totale, dal momento che la reazione (2) è equimolare. Nel caso specifico, la verifica è stata eseguita per tutte le prove condotte a 480°C sfruttando il segnale dell'igrometro posto sulla linea di uscita del gas del serbatoio.

Per quanto riguarda il vapore acqueo, il numero di moli è stato calcolato dall'integrale delle curve del vapor acqueo ottenute, le quali sono state suddivise in più parti, integrate ciascuna con una funzione di interpolazione su Matlab e quindi sommate. A titolo di esempio, la Figura 14 riporta l'andamento del contenuto di vapore acqueo (in ppmv) sul gas in uscita per la prova di gorgogliamento Ar-H₂ a 480°C con H₂ al 9.1%.

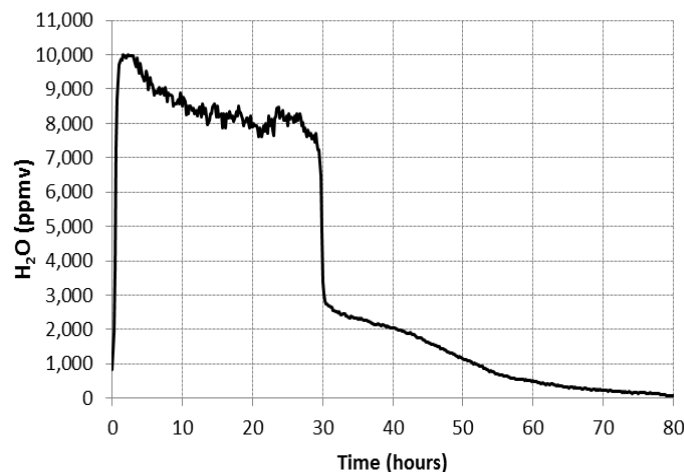


Figura 14: Contenuto di vapore acqueo (in ppmv) nel tempo sul gas in uscita per la prova di gorgogliamento Ar-H₂ a 480°C con H₂ al 9.1%.

Per quanto riguarda l'ossigeno nel piombo, il valore finale della concentrazione in piombo è stata calcolata come media aritmetica di tutti i valori dal tempo finale in poi. I valori di potenziale elettrico sono stati convertiti in un valore di concentrazione di ossigeno (% in peso) tramite la seguente equazione:

$$E_{th,unsat} (V) = 0.6340 - 0.0002293 \cdot T_{(K)} - 0.0000431 \cdot T_{(K)} \cdot \ln C_{O \%wt}. \quad (4)$$

A partire poi dal peso totale del piombo all'interno del serbatoio, sono stato calcolato i grammi di ossigeno rimossi dal piombo durante la prova.

I valori ottenuti di moli di ossigeno rimosse (ΔO mol) e le moli di H₂O formate durante le prove a 480°C con le diverse miscele Ar-H₂ sono riportati in Tabella 3. Si può notare un piccolo scostamento tra i valori ΔO (mol) e H₂O (mol) ma i valori sono in generale concordi e dimostrano che il sensore Pt-aria del tipo 2 è in grado di monitorare l'ossigeno con buona affidabilità e accuratezza.

Tabella 3: Calcolo delle moli di ossigeno rimosse (monitorate dal sensore Pt-aria) e moli di H₂O formate (monitorate dall'igrometro) durante le prove di deossigenazione a 480°C.

H ₂ (% vol.)	E _i (V)	C _{o,i} (% wt.)	E _f (V)	C _{o,f} (% wt.)	ΔO (g)	ΔO (mol)	H ₂ O (mol)
26.7	0.722	3.25·10 ⁻⁴	0.984	1.02·10 ⁻⁷	9.774	0.6108	0.5984
17.8	0.724	3.06·10 ⁻⁴	0.987	9.26·10 ⁻⁸	9.190	0.5744	0.5681
9.1	0.717	3.79·10 ⁻⁴	0.975	1.34·10 ⁻⁷	11.40	0.7125	0.7034
4.8	0.725	2.96·10 ⁻⁴	0.952	2.72·10 ⁻⁷	8.910	0.5566	0.5563

4 Implementazione di un OCS per impianti a loop

In un report della precedente annualità dell'accordo di programma, era stata eseguita e descritta una prova di deossigenazione in-loop con miscela commerciale Ar-3%H₂ nell'impianto NACIE-UP operante con LBE [20].

I risultati ottenuti avevano indicato una significativa riduzione della concentrazione di ossigeno (fino a 10⁻¹² % in peso) grazie all'iniezione H₂ nel circuito primario, scongiurando così il rischio di formazione di ossidi di piombo [20]. Tuttavia, tale concentrazione è da considerarsi 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. L'esperienza acquisita da questa prova ha rivelato la necessità di implementare un sistema di controllo gas che comprenda, non solo iniezione di H₂ per rimuovere ossigeno, ma anche iniezione di O₂ per bilanciare opportunamente la concentrazione di ossigeno e correggere eventuali deviazioni.

È stato quindi implementato un nuovo sistema a gas che comprenda sia iniezione di miscele Ar-H₂ che miscele Ar-aria da diluire opportunamente con argon puro. Lo schema del nuovo sistema a gas è riportato in Figura 15. Le miscele Ar-H₂ verranno 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 verranno create mediante opportuno dosaggio dei due gas con regolatori di portata. Le miscele di gas così create verranno utilizzate per effettuare il controllo della concentrazione di ossigeno sia nel serbatoio di stoccaggio dell'impianto sia nel vaso di espansione del circuito primario. Tale sistema di controllo gas è stato previsto per gli impianti a fluente NACIE-UP (LBE) e LECOR (Pb).

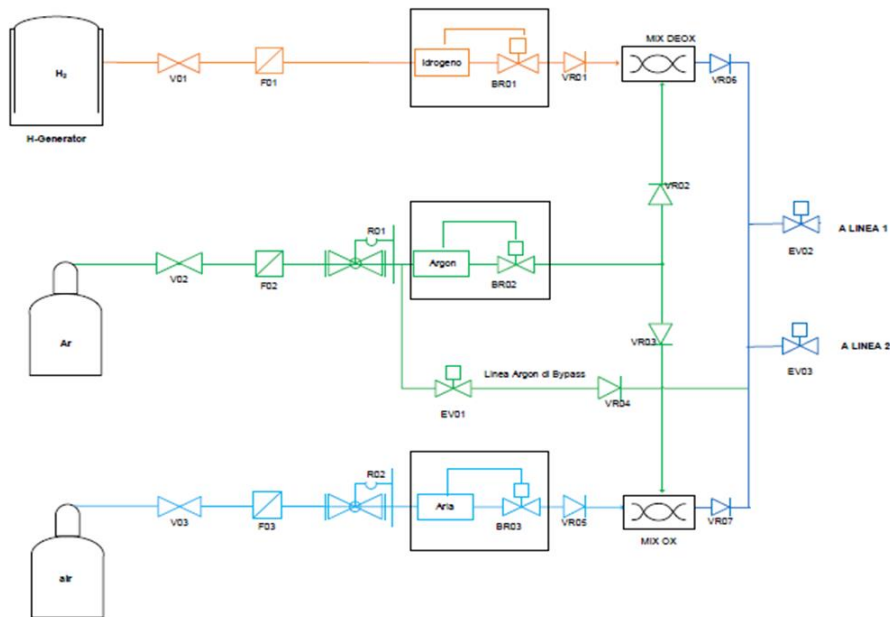



Figura 15: Nuovo sistema di controllo del gas che include iniezione di miscele Ar-H₂ e Ar-aria per gli impianti a fluente NACIE-UP (LBE) e LECOR (Pb).

5 Conclusioni

Nel presente documento sono stati descritti i risultati inerenti ai sensori di ossigeno con sistema elettrodico di riferimento Pt-aria implementati per l'applicazione in serbatoi di staccaggio e grandi impianti a piscina a metallo liquido. Sono state quindi eseguite nuove prove di calibrazione in piombo, eseguite sia in capsule sperimentali di acciaio sia in serbatoio di stoccaggio nell'intervallo di temperatura 350-550°C.


Il sensore di tipo 1 con adesivo ceramico è pensato per piccole piscine e serbatoi di stoccaggio è in grado di segnare correttamente fino a 400°C se l'aria di riferimento è iniettata direttamente sul fondo del tubo dell'elettrolita solido. Il sensore di tipo 2 pensato per grandi impianti a piscina quale CIRCE è in grado di misurare correttamente fino a 380°C. Su questo sensore è stata effettuata anche una prova in serbatoio pressurizzato fino a 9 bar, prova che ha dimostrato una buona tenuta del sensore anche in condizioni critiche. È stata inoltre avviata l'implementazione dei sensori 1 e 2 con nuovi sistemi elettrodici di riferimento; nuove geometrie dell'elettrolita solido sono state disegnate a questo scopo.

Per quanto riguarda il controllo dell'ossigeno negli impianti sperimentali, sono state effettuate diverse prove di deossigenazione nel serbatoio di stoccaggio dell'impianto HELENA a due diverse temperature e modalità di iniezione (cover e bubbling) e con svariate miscele Ar-H₂. A questo scopo un opportuno sistema gas basato sul miscelamento di argon puro con H₂ puro è stato implementato per creare miscele di gas a diverso tenore di H₂. La deossigenazione effettuata in modalità gorgogliamento è stata efficace sia a 420°C che a 480°C con tutte le miscele di argon con H₂ dal 4 al 27 % vol. Le prove effettuate in modalità cover a 420°C hanno permesso di

 Ricerca Sistema Elettrico	Sigla di identificazione	Rev.	Distrib.	Pag.	di
	ADPFISS – LP2 – 150	0	L	21	23


identificare il meccanismo che regola la cinetica del processo di deossigenazione con H₂. Nello specifico, la diffusione dell'ossigeno verso l'interfaccia di reazione sembra essere lo step determinante, la cui velocità può essere stimolata mediante opportuno mescolamento del piombo.

Infine, un nuovo sistema di controllo del gas, basato sull'iniezione di miscele contenenti H₂ e O₂, è stato implementato per impianti a fluente al fine di bilanciare correttamente il tenore di ossigeno nel piombo e correggere eventuali deviazioni. Il sistema verrà installato sugli impianti NACIE-UP e LECOR.

 Ricerca Sistema Elettrico	Sigla di identificazione	Rev.	Distrib.	Pag.	di
	ADPFISS – LP2 – 150	0	L	22	23

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.
- [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.

 Ricerca Sistema Elettrico	Sigla di identificazione	Rev.	Distrib.	Pag.	di
	ADPFISS – LP2 – 150	0	L	23	23

- [14] 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.
- [15] 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.
- [16] 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.
- [17] 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.
- [18] 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.
- [19] 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.
- [20] S. Bassini, “Implementazione di un OCS per impianti a metallo liquido pesante”, Accordo di Programma ENEA-MiSE, Report RdS/2015/132 (2016).
- [21] S. Bassini, M. Tarantino, D. Martelli, I. Di Piazza, “Final report on oxygen control system for large HLM pool systems”, ENEA Deliverable LR-D-S-233, MAXSIMA project (2016).
- [22] 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.
- [23] A. Mariën, 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.
- [24] “Perry’s Chemical Engineers’ Handbook”, Chap. “Absorption with chemical reaction”, 7th Ed.
- [25] M.N. Arnol’dov, M.N. Ivanovskii, A.V. Milovidova, V.A. Morozov, “The permeability and solubility of hydrogen in a lead-bismuth melt of eutectic composition”, High Temperature Vol. 42, No. 5 (2004) 715-719.