

**Titolo**

## Studio delle interazioni fra combustibile e refrigerante in sistemi LFR

**Descrittori**

**Tipologia del documento:** Rapporto Tecnico  
**Collocazione contrattuale:** Accordo di programma ENEA-MSE su sicurezza nucleare e Reattori di IV generazione  
**Argomenti trattati:** Prodotti di fissione, Combustibile Nucleare, Reattori Nucleari Veloci, Tecnologia del piombo

**Sommario**

Il presente lavoro prende in esame lo studio delle interazioni chimiche tra combustibile e refrigerante in reattori di IV generazione raffreddati a piombo fuso.

Nella prima parte (a cura di CIRTEN-PoliMi) sono state determinate mediante metodi computazionali (semi-empirici e DFT) alcune grandezze termodinamiche non note (entropia, calore specifico ed entalpia di formazione e di soluzione) di composti binari e ternari di interesse per la problematica oggetto del presente lavoro. Tali informazioni sono state utilizzate per compilare il database di dati termochimici necessario per valutare la composizione all'equilibrio termodinamico di sistemi combustibile-refrigerante semplificati. Si è quindi effettuata un'analisi preliminare di un sistema  $MOX_{irr}$ -Pb semplificato, dove il combustibile irraggiato è stato simulato introducendo del lantanio, quale rappresentante dei prodotti di fissione.

Nella seconda parte (a cura di ENEA) viene analizzato, sulla base di prove sperimentali, ciò che accade a seguito del contatto diretto di alcune sostanze – derivanti dalla fissione del combustibile  $UO_2$  – con il refrigerante (piombo fuso) in un reattore a piombo. Le prove sperimentali evidenziano come, per le sostanze chimiche prese in esame, non ci sia interazione di tipo chimico, e le stesse si limitino a “galleggiare” sul refrigerante liquido. Vengono anche formulate delle ipotesi su ciò che accadrebbe con l'ossido di uranio. Viene inoltre valutata l'interazione tra elementi di fissione volatili (in particolare cesio e iodio) e piombo fuso in condizioni di normale esercizio. Infine viene proposto un metodo di sintesi del MOF-5, capostipite delle sostanze di nuova generazione capaci di “catturare” i gas di fissione.

**Note:**
**Autori:**

G. De Angelis, M. Capone, C. Fedeli, G.A. Marzo (ENEA)  
 E. Macerata, E. Mossini, M. Cerini, M. Negrin,  
 A. Tosolin, M. Mariani, M. Giola (CIRTEN-Polimi)


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

REV.	DESCRIZIONE	DATA	NOME	REDAZIONE	CONVALIDA	APPROVAZIONE
2			NOME			
			FIRMA			
1			NOME			
			FIRMA			
0	EMISSIONE	25/09/14	NOME	G. De Angelis	M. Tarantino	M. Tarantino
			FIRMA	<i>G. De Angelis</i>	<i>M. Tarantino</i>	<i>M. Tarantino</i>

 <b>Ricerca Sistema Elettrico</b>	<b>Sigla di identificazione</b>	<b>Rev.</b>	<b>Distrib.</b>	<b>Pag.</b>	<b>di</b>
	ADPFISS – LP2 - 058	0	L	2	79

## INDICE

### PARTE PRIMA 4

<b>1. INTRODUZIONE</b>	<b>5</b>
<b>2. DEFINIZIONE DEL SISTEMA E DELL'APPROCCIO ADOTTATO</b>	<b>5</b>
<b>3. STIMA DI GRANDEZZE TERMODINAMICHE MEDIANTE METODI COMPUTAZIONALI</b>	<b>7</b>
3.1. Risultati ottenuti nei precedenti progetti	7
3.2. Stima dell'entalpia di formazione e soluzione per ossidi e intermetallici binari	8
3.3. Stima dell'entalpia di formazione per ossidi e intermetallici ternari	9
3.4. Stima dell'entropia per ossidi e intermetallici	11
3.5. Stima del calore specifico per ossidi e intermetallici	12
3.6. Valutazione di dati termodinamici col metodo DFT	13
<b>4. VALUTAZIONE DELLA COMPOSIZIONE DEL SISTEMA ALL'EQUILIBRIO TERMODINAMICO</b>	<b>14</b>
4.1. Risultati ottenuti nei precedenti progetti	14
4.2. Composizione all'equilibrio termodinamico del sistema $\text{PuO}_2\text{-Pb}$	15
4.3. Composizione all'equilibrio termodinamico del sistema $\text{MOX}_{\text{irr}}\text{-Pb}$	15
<b>5. CONCLUSIONI</b>	<b>17</b>
<b>6. RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI</b>	<b>19</b>
<b>CURRICULUM GRUPPO DI LAVORO CIRTEN – POLIMI</b>	<b>21</b>
<b>PARTE SECONDA</b>	<b>23</b>
<b>1. INTERAZIONE TRA COMBUSTIBILE SOLIDO E REFRIGERANTE</b>	<b>24</b>
1.1 Processi termomeccanici	25
1.2 Processi chimici	25
1.3 Prove sperimentali: interazione tra prodotti di fissione allo stato solido e refrigerante	28
1.4 Risultati e Conclusioni	36

<b>ENEA</b> Ricerca Sistema Elettrico	Sigla di identificazione	Rev.	Distrib.	Pag.	di
	ADPFISS – LP2 - 058	0	L	3	79

<b>BIBLIOGRAFIA CAPITOLO 1</b>	<b>37</b>
<b>2. INTERAZIONE TRA PRODOTTI DI FISSIONE VOLATILI E REFRIGERANTE</b>	<b>38</b>
2.1 Abbattimento degli off-gas	38
2.2 Tecniche di abbattimento	38
2.2.1 Trizio	39
2.2.2 Iodio	39
2.2.3 Carbonio-14	40
2.2.4 Krypton	40
2.2.5 Composti semivolatili e particolato	41
2.2.5.1 Rutenio	41
2.2.5.2 Cesio	42
2.2.6 Rifiuti derivanti dall'abbattimento degli off-gas	42
2.3 Prospettive future: nanomateriali	43
2.4 Conclusioni	47
2.5 Interazioni tra prodotti di fissione volatili e refrigerante: prove sperimentali con l'impianto OGATA (Off-GAs Treatment Apparatus)	48
2.5.1 Introduzione	48
2.5.2 Descrizione dell'impianto	50
2.5.3 Esperienze con cloruro di cesio: descrizione e prime valutazioni	58
2.5.4 Esperienze con ioduro di potassio: descrizione e prime valutazioni	64
2.6 Nuovi materiali per la "cattura" di prodotti di fissione volatili: sintesi e caratterizzazione del MOF-5	68
<b>BIBLIOGRAFIA CAPITOLO 2</b>	<b>72</b>
<b>APPENDICE: LEGHE DEL PIOMBO</b>	<b>73</b>

 <b>Ricerca Sistema Elettrico</b>	<b>Sigla di identificazione</b> ADPFISS – LP2 - 058	<b>Rev.</b> 0	<b>Distrib.</b> L	<b>Pag.</b> 4	<b>di</b> 79
--	--	------------------	----------------------	------------------	-----------------

**PARTE PRIMA**  
(a cura di CIRTEN – PoliMi)

**STUDIO TEORICO DELL'INTERAZIONE CHIMICA TRA COMBUSTILE E  
REFRIGERANTE IN SISTEMI LFR**

## 1. INTRODUZIONE

Nell'ambito dello sviluppo dei reattori veloci refrigerati a piombo [1-3], ed in particolare ai fini della valutazione del loro grado di sicurezza, è di fondamentale importanza conoscere cosa può accadere in caso di perdita di integrità della guaina. Infatti, essa risulta soggetta a indebolimento per irraggiamento, per corrosione ed erosione da metallo liquido, nonché per l'eventuale ruolo catalizzatore di alcuni composti.

Lo scenario che si configura è molto complesso, poiché dipende da molteplici fattori:

- La composizione del combustibile (miscela di ossidi di U e Pu, con presenza di FP) è variabile con l'arricchimento iniziale, il tempo trascorso in reattore e il *burn-up*;
- La composizione della guaina non è ancora stata definita a causa delle difficoltà nell'individuare un materiale in grado di resistere all'elevata temperatura, al campo neutronico veloce e alla corrosione da metallo fuso;
- La dimensione della fessurazione influenzerà l'interazione tra combustibile e termovettore;
- Il termovettore è formato da piombo fuso con aggiunta di ossigeno per limitare la corrosione dei materiali strutturali.

Risulta evidente quanto lo studio sperimentale dell'interazione chimica tra combustibile e refrigerante sia difficoltoso e molto costoso. Pertanto, un approccio alternativo basato su valutazioni teoriche della composizione del sistema all'equilibrio termodinamico rappresenta, in questo momento, una via percorribile, che può consentire di ricavare in tempi brevi informazioni importanti, seppur preliminari, riguardo una problematica così complessa.

## 2. DEFINIZIONE DEL SISTEMA E DELL'APPROCCIO ADOTTATO

In caso di perdita di integrità della guaina, il termovettore, costituito da piombo fuso in miscela isotopica naturale, può lambire la parete esterna della pastiglia di combustibile, costituita da una miscela di ossidi di uranio e plutonio (MOX,  $U_{1-y}Pu_yO_2$ ), dove l'arricchimento in Pu è compreso tra 14% e 20% [4,5]. La guaina deve essere costituita da un acciaio in grado di resistere a temperature elevate, in un ambiente fortemente corrosivo e caratterizzato da un elevato flusso neutronico. I materiali attualmente considerati sono l'acciaio ferritico T91 [6,7] e il 15-15/Ti, eventualmente rivestiti da *coating* che sono attualmente in fase di sviluppo [8,9].

Pertanto in seguito al contatto, si potrebbe avere la formazione di composti intermetallici tra U, Pu, prodotti di fissione e Pb, nonché di ossidi con diverso contenuto di ossigeno, grazie alla eventuale maggior disponibilità di ossigeno nelle condizioni che si vengono a creare localmente. Si potrebbe avere il coinvolgimento nell'interazione chimica anche di elementi provenienti dalla guaina, tuttavia in taluni casi questo fatto è stato momentaneamente trascurato.

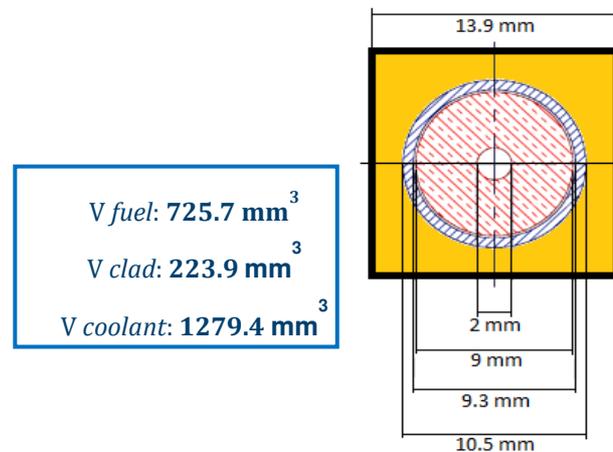
Al fine di studiare l'equilibrio di un sistema multicomponente e multifase [10], un metodo abbastanza semplice consiste nel determinare la composizione del sistema all'equilibrio termodinamico grazie ad alcune proprietà del sistema stesso (concentrazioni iniziali, temperatura e pressione) mediante il calcolo del minimo dell'energia libera di Gibbs. Nel presente lavoro è stato usato un codice di tipo SOLGASMIX-PV [11], in grado di minimizzare l'energia libera di Gibbs con i metodi del gradiente di Newton-Raphson e del

confronto, consentendo di operare su funzioni a più variabili imponendo vincoli lineari e non.

E' pertanto necessario:

- definire un volume di riferimento;
- scegliere una temperatura e una pressione di riferimento per il sistema;
- conoscere numerose informazioni termodinamiche sui composti che si possono formare all'equilibrio.

La valutazione delle quantità (in moli) di costituenti inizialmente presenti è stata effettuata mediante la modellizzazione di un volume di riferimento (vedi **Errore. L'origine riferimento non è stata trovata.**), tenendo conto dei valori medi di densità.



**Figura 1.** Sezione del volume di riferimento, altezza 12 mm.

Si è scelto di considerare come pressione di lavoro quella atmosferica, dato che quella del termovettore è di poco superiore a quella atmosferica. Per quanto riguarda la temperatura, la pastiglia di combustibile, la guaina e il refrigerante hanno ovviamente temperature differenti secondo il gradiente termico, quindi si è considerata come temperatura del sistema quella della superficie esterna della pastiglia di combustibile, variabile tra 650 K e 950 K in condizioni nominali, e tra 750 K e 1450 K nella condizione incidentale ULOF (*Unprotected Loss Of Flow*) [12]. Infine, per ciascun composto previsto è necessario fornire al codice un *database* contenente i valori delle seguenti grandezze chimico-fisiche:

- Massa molecolare [kg/kmol];
- Temperatura [K], pressione [bar] e compressibilità critiche;
- Fattore acentrico (adimensionale);
- Temperature di fusione, di ebollizione e delle transizioni tra le diverse fasi solide [K];
- Entalpia e energia libera di formazione a pressione atmosferica e temperatura di 298.15 K divisa per RT (adimensionale);
- Entropia assoluta divisa per R (adimensionale);
- Calori associati alle transizioni di fase e ai passaggi di stato divisi per R e per la T di trasformazione (adimensionali);
- Calori specifici delle diverse fasi e dei diversi stati divisi per R (adimensionale);
- Densità del solido, del liquido e tensione di vapore (questi parametri sono facoltativi).

La compilazione di questo database è sicuramente la parte più onerosa e limitante di questo tipo di approccio, poiché in letteratura dati termodinamici, ottenuti da misure

 <b>Ricerca Sistema Elettrico</b>	Sigla di identificazione	Rev.	Distrib.	Pag.	di
	ADPFISS – LP2 - 058	0	L	7	79

sperimentali o anche da metodi computazionali, relativi a composti binari e ternari costituiti da elementi quali U, Pu, prodotti di fissione, attinidi minori e Pb, sono molto scarsi.

### 3. STIMA DI GRANDEZZE TERMODINAMICHE MEDIANTE METODI COMPUTAZIONALI

#### 3.1. Risultati ottenuti nei precedenti progetti

La necessità di continuare lo studio di sistemi con una composizione sempre più vicina a quella reale, e cioè introducendo la presenza dei prodotti di fissione, degli attinidi minori e degli elementi della guaina, ha evidenziato la totale mancanza delle informazioni termodinamiche necessarie al codice di calcolo per i composti che si potrebbero formare dall'interazione di questi nuovi sistemi. Si è dunque aperto un filone di ricerca parallelo dedicato alla stima di tali grandezze mediante un approccio computazionale. In particolare si è pensato di valutare l'utilità e l'applicabilità sia di metodi più semplici ma meno accurati, come i metodi semi-empirici, sia di metodi computazionalmente più onerosi ma anche più accurati, quali i metodi *ab-initio* [13].

Dopo una estesa ricerca bibliografica si è scelto di approfondire:

- il metodo di Miedema per la valutazione dell'entalpia di formazione e di soluzione di composti binari, considerato in letteratura il metodo semi-empirico più affidabile per la valutazione delle entalpie e su cui si basano anche alcuni metodi per il calcolo dell'entropia;
- il metodo basato sulla teoria del funzionale di densità (DFT), che rispetto ad altri metodi computazionali basati sulla chimica quantistica risulta essere un buon compromesso tra tempo di calcolo e bontà del risultato.

Per quanto riguarda le entalpie, è stato dunque implementato in linguaggio Matlab il metodo Miedema combinato ad una sua successiva estensione agli elementi del gruppo 16, di cui fa parte l'ossigeno, per poter trattare gli ossidi. Il metodo è stato validato sui composti intermetallici UPb e UPb<sub>3</sub>, ottenendo un ottimo accordo con i dati sperimentali, e su diversi ossidi di U, Pu e Pb, ottenendo un accordo col dato sperimentale lievemente peggiore (da -15% a +20%). Quindi è stato applicato al calcolo dell'entalpia di formazione degli intermetallici PbPu<sub>3</sub>, Pb<sub>3</sub>Pu<sub>5</sub>, Pb<sub>4</sub>Pu<sub>5</sub>, Pb<sub>5</sub>Pu<sub>4</sub>, Pb<sub>2</sub>Pu e Pb<sub>3</sub>Pu.

Tra i metodi *ab initio*, è stato sperimentato l'approccio DFT per lo studio di composti contenenti attinidi, limitatamente alla fase gas. Per questi composti le simulazioni sono state eseguite applicando il metodo DFT tramite il funzionale B3PW91 e il *basis set* CRENBL ECP per gli attinidi. La fase di validazione aveva l'obiettivo di determinare un funzionale e un *basis set* tra quelli proposti in letteratura in grado di garantire un buon accordo con i dati sperimentali disponibili, unito alla caratteristica di limitare gli interventi *ad hoc* da parte dell'operatore per portare a termine il calcolo. Il lavoro di validazione è stato effettuato mediante la scelta di opportune metriche (MAE, *Mean Absolute Error* e Errore Assoluto) e di una grandezza termochimica (energia di dissociazione, D<sub>0</sub>) calcolabile (indirettamente) dall'*output* del codice e confrontabile con dati sperimentali disponibili. A fronte di un maggior onere computazionale, tale metodica garantisce una buona accuratezza, sebbene richieda che venga esplorato lo spazio delle possibili conformazioni della molecola in esame, al fine di determinare quella di equilibrio. Tramite questo approccio si ottiene la geometria molecolare e, conseguentemente, le grandezze vibrazionali, che sono il punto di partenza per il calcolo di proprietà termochimiche, quali l'entropia, l'entalpia e il calore specifico. L'approccio DFT è stato validato al caso studio e

si è verificato che la chimica quantistica computazionale è un valido strumento per studiare in maniera semi-sistematica composti attinoidi. Quindi sono state ricavate entalpia, entropia, calore specifico e energia di dissociazione per i composti intermetallici U-Pb in fase gas, non disponibili sperimentalmente.

### 3.2. Stima dell'entalpia di formazione e soluzione per ossidi e intermetallici binari

Il metodo proposto da Miedema, e ulteriormente sviluppato negli anni settanta e ottanta da altri autori [14], consente di stimare l'entalpia di formazione e di soluzione di numerosi sistemi binari mediante le due seguenti formulazioni semi-empiriche:

$$\Delta H^f_{A_{x_A}B_{x_B}}(s) = \frac{2x_A V_{A,alloy}^{2/3} n_B^A \left[ -P(\Delta\Phi^*)^2 + Q \left( \Delta n_{WS}^{1/3} \right)^2 - R_m \right]}{\left[ (n_{WS}^A)^{-1/3} + (n_{WS}^B)^{-1/3} \right]} + x_A \Delta H_A^{trans} + x_B \Delta H_B^{trans} \quad \text{Eq. 1}$$

$$\Delta H_{A \text{ in } B}^{solv}(l) = 2V_{A,alloy}^{2/3} \frac{\left[ -P(\Delta\Phi^*)^2 + Q \left( \Delta n_{WS}^{1/3} \right)^2 - R_{m(liquid)} \right]}{\left[ (n_{WS}^A)^{-1/3} + (n_{WS}^B)^{-1/3} \right]} \quad \text{Eq. 2}$$

dove compaiono  $n_{WS}^{1/3}$ , densità elettronica al contorno della cella di Wigner-Seitz,  $\Phi^*$ , elettronegatività di Miedema,  $V^{2/3}$ , volume atomico di un componente nella lega, e  $P$  e  $Q$  sono costanti per specifiche combinazioni di metalli.

Miedema et al. hanno proposto dei valori per  $\Phi^*$ ,  $n_{WS}^{1/3}$  e  $V^{2/3}$  per quasi tutti gli elementi della tavola periodica fino al plutonio, tranne che per gli alogeni e i calcogeni. Questa lacuna è stata in parte colmata da un gruppo di ricerca del *Paul Scherrer Institute* (PSI) [15] che ha svolto simulazioni con diversi programmi di calcolo, al fine di calcolare i parametri del modello Miedema per gli elementi del gruppo 16 (estensione di Neuhäsen al metodo Miedema).

La fase di validazione, iniziata già nel precedente progetto, è stata completata con una ottimizzazione del valore dei parametri  $\Phi^*$  e  $R$  (termine di ibridazione), ottenendo un miglior accordo con i dati sperimentali.

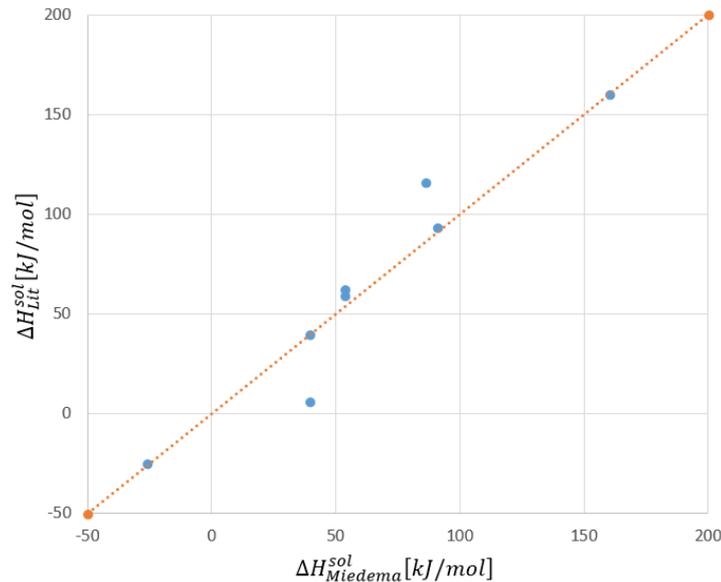
Le formulazioni sopra riportate sono state quindi implementate in un programma scritto in Matlab con il quale, utilizzando i parametri ottimizzati, è stata completata la stima delle entalpie di formazione e di soluzione degli intermetallici e ossidi binari ottenuti dalla combinazione del Pb con i seguenti elementi:

- U, Pu e O presenti nel fuel;
- Ag, Ba, Cd, Cs, Sr, Y, lantanidi, Pd, Rb, Ru, Sb, Sn, Zr, prodotti di fissione che si formano nel fuel in seguito all'irraggiamento;
- Fe, Cr, Mo, Mn, Si, Ni, Co, N, C, S, P, W, Nb, V, Ti, B, Cu, Al, presenti in diversa misura nella guaina.

Per quanto riguarda le entalpie di soluzione, sono state considerate tre diverse condizioni: indicati con A e B i componenti del composto binario, A in B a diluizione infinita, B in A a diluizione infinita e miscele equiatomiche.

Dai risultati ottenuti, e **qui non riportati in quanto oggetto di un lavoro in attesa di pubblicazione**, si può osservare che nel caso di composti formati da Pb e elementi della guaina le entalpie di formazione sono quasi sempre positive, ad indicare che non si ha la formazione di composti stabili, come confermato dai diagrammi di fase disponibili in letteratura, mentre opposto è il comportamento nel caso di composti formati da Pb e

prodotti di fissione o costituenti il fuel. Le entalpie di soluzione ottenute sono state confrontate con i pochi dati disponibili in letteratura [16] e l'accordo è molto buono, come si può vedere dal grafico cartesiano di Figura 2 che ne mostra il confronto.



**Figura 2.** Confronto tra le entalpie di soluzione calcolate col metodo e i relativi valori sperimentali.

In attesa di disporre di valori di entalpie determinati sperimentalmente o valutati con metodi più accurati, i valori qui ottenuti sono stati inseriti nel database di dati termochimici necessari al codice per la valutazione del sistema all'equilibrio termodinamico.

### 3.3. Stima dell'entalpia di formazione per ossidi e intermetallici ternari

Al fine di stimare le entalpie per composti ternari, sono state considerate due diverse estensioni del modello Miedema. Agli inizi degli anni '90 Gallego et al. [17] hanno proposto un'estensione del modello Miedema per sistemi ternari semplice ma piuttosto efficace. Preso un sistema ternario composto da tre metalli generici A, B e C, il contributo chimico all'entalpia di formazione di una lega o di un composto solido ordinato si può scrivere nel modo seguente:

$$\Delta H_{ABC}^e = \Delta H_{AB}^e + \Delta H_{BC}^e + \Delta H_{AC}^e \quad \text{Eq. 3}$$

con

$$\Delta H_{ij}^e = x_i x_j (x_j \Delta h_{imj}^e + x_i \Delta h_{jmi}^e) \quad \text{Eq. 4}$$

dove  $\Delta h^e$  è l'entalpia a diluizione infinita calcolata con il metodo Miedema per sistemi binari. In tale approccio si assume che l'interazione chimica per unità di area superficiale di contatto tra le celle di A e B non cambi a causa della presenza dell'elemento C. Tale assunzione sembra essere giustificata da numerosi studi sui composti ternari. Similmente, Ray et al. [18] hanno proposto un metodo che approssima l'entalpia di formazione di un sistema multi-componente come somma delle entalpie di formazione dei rispettivi sistemi binari, trascurando gli effetti ternari. In questa estensione del modello Miedema, l'entalpia di formazione di ogni sistema binario è pesata mediante opportuni coefficienti:

$$\Delta H_{ABC} = \phi_1 \Delta H_{AB}(\alpha) + \phi_2 \Delta H_{BC}(\beta) + \phi_3 \Delta H_{CA}(\gamma) \quad \text{Eq. 5}$$

dove  $\alpha$ ,  $\beta$ , e  $\gamma$  sono le frazioni atomiche delle specie A, B e C nei composti AB, BC e CA rispettivamente, mentre  $\phi_1$ ,  $\phi_2$  e  $\phi_3$  sono i coefficienti assegnati a ciascun binario. Questi coefficienti sono calcolati minimizzando  $\Delta H$  sotto i seguenti vincoli:

$$\sum_{i=1}^3 \phi_i = 1$$

$$\phi_1 \alpha + \phi_3 (1 - \gamma) = x_A$$

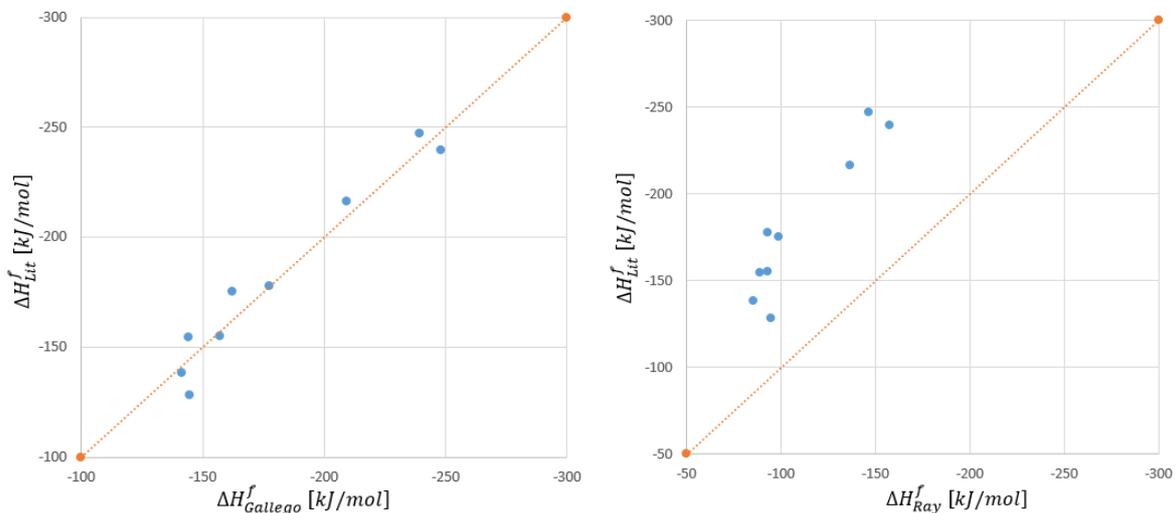
$$\phi_2 \beta + \phi_1 (1 - \alpha) = x_B$$

$$\phi_3 \gamma + \phi_2 (1 - \beta) = x_C$$

Eq. 6

Una volta calcolati i coefficienti  $\phi_1$ ,  $\phi_2$  e  $\phi_3$  e le entalpie delle composizioni binarie, l'entalpia di formazione del sistema ternario si calcola agevolmente.

La fase di validazione ha mostrato chiaramente come l'estensione di Gallego stimi con maggior accuratezza le entalpie di formazione rispetto al metodo di Ray. La Figura 3 riporta il confronto tra i dati calcolati con le due estensioni per il sistema Fe-Pb-O e i valori di letteratura disponibili. In tale caso le estensioni ai ternari sono state combinate con quella al gruppo 16.



**Figura 3.** Entalpie di formazione calcolate con l'estensione di Gallego (sinistra) e di Ray (destra) confrontate con i relativi dati sperimentali.

Si è scelto dunque di adottare il metodo di Gallego, combinato con l'estensione di Neuhäsen nel caso degli ossidi, per il calcolo dell'entalpia di formazione dei seguenti sistemi:

- Pb-U-Pu;
- Pb-Cs-Sr, Pb-Cs-Y, Pb-Cs-Tc, Pb-Sr-Y, Pb-Sr-Tc, Pb-Y-Tc, Pb-Cs-U, Pb-Cs-Pu, Pb-Sr-U, Pb-Sr-Pu, Pb-Y-U, Pb-Y-Pu;

- Pb-O-Cr/Mo/Ti;
- Pb-O-Cu/Mo/Ni/Ti.

Le entalpie ottenute per questi sistemi sono quasi tutte negative, pertanto sembra verosimile che in caso di contatto tra questi elementi si possa avere la formazione di intermetallici ternari. Queste osservazioni non tengono in considerazione l'evoluzione cinetica del fenomeno, che è tuttavia di fondamentale importanza conoscere.

### 3.4. Stima dell'entropia per ossidi e intermetallici

Dalla ricerca bibliografica condotta nel precedente progetto PAR [13] era stato individuato il metodo semi-empirico di Witusiewicz-Sommer [19] per la stima dell'entropia di miscelamento e del calore specifico d'eccesso per leghe liquide binarie, a partire dall'entalpia di soluzione equimolare prevista attraverso il metodo Miedema. In questo anno di progetto, è stata valutata la applicazione di tale metodo allo studio in oggetto.

Il calcolo dell'entropia è in generale più complesso di quello dell'entalpia. Per calcolare l'entropia di un sistema in maniera relativamente più semplice, si può pensare di partire dalla conoscenza di altre proprietà termodinamiche. La letteratura scientifica è ricca di studi basati su quest'idea. In seguito agli studi di Spencer, Kubachenski and Tanaka [20], Witusiewicz propose la seguente relazione empirica per la stima dell'entropia di miscelamento basata su dati sperimentali di entalpia:

$$\bar{\Delta S}^{xs}(x,T) = \Omega \left[ \frac{\Delta H(x,T)}{T} + x(1-x)^2 R P_T \right] \quad \text{Eq. 7}$$

dove:

$$\Omega = \frac{1}{2\pi} \left( \frac{T_m}{T_b} + 1 \right)^e$$

$$P_T = \frac{1}{2} + \frac{4\bar{T}_m}{3T} + 2 \ln \left( \frac{T}{T_b - T_m} \right)$$

$T_b$  e  $T_m$  sono le temperature di ebollizione e fusione dell'elemento  $i$ , mentre  $\Delta H(x,T)$  è l'entalpia di miscelamento ad una specifica composizione e temperatura. Nel presente studio tale entalpia è l'entalpia di soluzione equimolare, calcolata col metodo di Miedema. La formulazione di Eq. 7 è stata implementata in un programma in Matlab e validata su composti la cui entropia è disponibile in letteratura. Tabella 1 riporta i dati relativi alla validazione: l'entalpia di miscelamento calcolata col metodo di Witusiewicz è combinata con quella ideale e, tenendo conto del numero di atomi nel composto, si ottiene l'entropia totale. L'accordo col dato sperimentale è accettabile se si tiene conto del fatto che l'entropia è una grandezza di notevole complessità.

**Tabella 1.** Confronto tra l'entropia totale calcolata e i valori sperimentali riportati in letteratura [16].  
 Tutte le entropie sono in J/K·mol.

Composto	Entropia di miscelamento, $\Delta S_{mix}$	Entropia totale, $S_{tot}$	
		calcolata	sperimentale
AuSn	-11.42	75.83	98.115
AuSn <sub>2</sub>	-11.55	115.23	135.562
AuSn <sub>4</sub>	-11.66	193.98	250.622
Cu <sub>2</sub> Sb	-1.27	108.01	126.482

CdSb	-4.09	89.13	94.558
InSb	-6.11	66.47	86.199
Mg <sub>2</sub> Pb	-15.17	84.59	110.876

Si è quindi proceduto alla stima dell'entropia di miscelamento e totale degli intermetallici La-Pb, Fe-Pu, Sr-Pb e Cs-Pb, al fine di implementare il database di dati termochimici necessario per lo studio del sistema MOX<sub>irr</sub>-Pb all'equilibrio termodinamico.

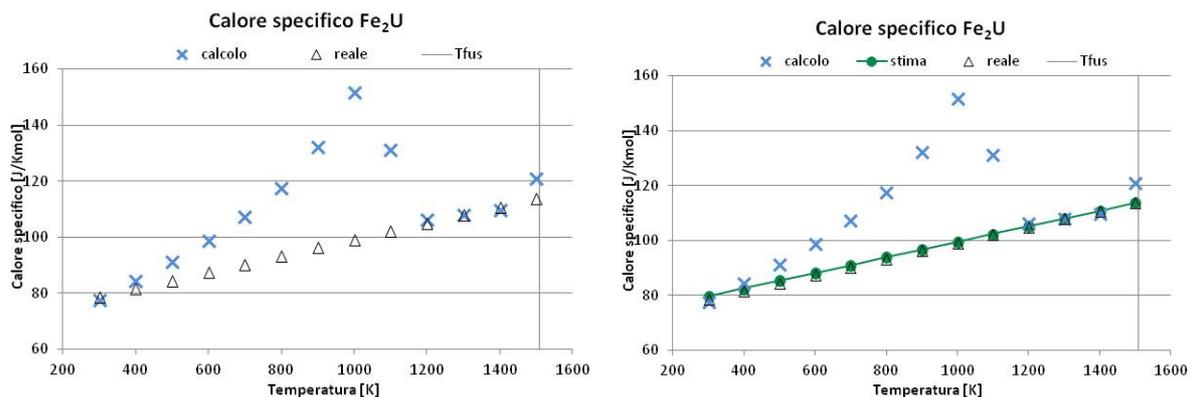
I valori di entropia ottenuti per gli intermetallici citati **non sono stati riportati in quanto oggetto di un lavoro in attesa di pubblicazione.**

### 3.5. Stima del calore specifico per ossidi e intermetallici

Per diversi composti di interesse, né in letteratura, né nei diversi database consultati è stato possibile trovare i calori specifici necessari per la compilazione del database e l'esecuzione dei calcoli termodinamici da parte del codice. Pertanto si è cercato un metodo per la stima del calore specifico.

Grazie all'analisi dell'andamento dei calori specifici di vari composti si è notato che per gli ossidi l'andamento è di tipo asintotico, mentre composti intermetallici possiedono andamenti approssimabili, nella maggior parte dei casi, a lineari per le fasi solide e costanti nelle fasi liquide. Tenendo conto di tutte queste osservazioni, si è deciso di stimare il calore specifico partendo dalle informazioni sui singoli elementi e assumendo un andamento lineare. Tale approccio è stato validato su diversi composti U-Fe e U-Bi di cui è noto l'andamento del calore specifico.

Descriviamo il caso del Fe<sub>2</sub>U quale esempio. Per determinare il calore specifico in fase solida, si effettua un primo calcolo di calore specifico in modo analogo alla legge di Kopp, che consiste in una media dei calori specifici dei singoli composti pesata sui coefficienti stechiometrici ( $cp(Fe_2U) = cp(U) + 2 \cdot cp(Fe)$ ); in seguito si sceglie una retta di pendenza adeguata in modo da rappresentare i punti del grafico dove non sono comprese transizioni di fase solide degli elementi puri.



**Figura 4.** Calore specifico del Fe<sub>2</sub>U calcolato con la legge di Kopp (croci azzurre), calcolato con la legge di Kopp corretta (andamento in verde) e ricavato sperimentalmente (triangoli neri).

Nell'intervallo di temperatura 800-1200 K il calcolo del calore specifico, tramite legge di Kopp (vedi Figura 4), risente del passaggio di stato del Fe, pertanto necessita di una correzione. Si sceglie quindi una retta di pendenza adeguata che interpoli i primi punti dell'intervallo e quelli subito prima della temperatura di fusione effettiva del composto, escludendo le transizioni di fase. Tale retta è rappresentata dall'andamento in verde di Figura 4.

Per il calcolo del  $c_p$  in fase liquida si è sfruttata la legge di Kopp, utilizzando però non il calore specifico alla  $T_{fus}$  del composto, ma i calori specifici degli elementi costituenti alla loro  $T_{fus}$ :  $cp(Fe_2U_{liq}, 1508 K) = cp(U_{liq}, 1405 K) + 2 \cdot cp(Fe_{liq}, 1809 K)$ .

Lo stesso procedimento è stato ripetuto su diversi composti sia per valutare l'accordo della previsione con l'andamento reale, ma anche per stabilire quali fossero i punti ottimali da considerare per la scelta della retta interpolante.

Questo approccio è stato applicato ai composti intermetallici U-Pb, Pu-Pb, Fe-Pb, La-Pb, Fe-Pu, Sr-Pb e Cs-Pb, e i calori specifici di fase solida e liquida così ricavati, e qui **non riportati in quanto oggetto di un lavoro in attesa di pubblicazione**, sono stati inseriti nel database termodinamico.

Parallelamente, si sta considerando anche una relazione empirica per la stima del calore specifico d'eccesso di leghe liquide [19], proposta da Witusiewicz e ottenuta facendo la derivata prima dell'entropia secondo l'Eq.8:

$$\Delta C_p^{XS}(x, T) = \frac{\Omega}{\Omega - 1} \left( \frac{\Delta H(x, T)}{T} - x(1-x)RT \frac{dP_T}{dt} \right) \quad \text{Eq. 8}$$

dove:

$$\frac{dP_T}{dT} = \left( 2 - \frac{4\bar{T}_m}{3T} \right) \frac{1}{T}$$

L'applicazione di tale relazione per la stima del calore specifico è attualmente in fase di validazione.

### 3.6. Valutazione di dati termodinamici col metodo DFT

In continuazione all'attività iniziata nel precedente progetto [13], seguendo l'approccio DFT individuato sono state effettuate in maniera sistematica numerose simulazioni tramite il funzionale B3PW91 e diversi pseudopotenziali e basis set, a seconda dell'elemento in analisi:

- Attinidi: Stuttgart Small-core ECP60MWB e il basis set ECP60MWB\_SEG;
- La e Sr: Stuttgart Small-core ECP28MWB e il basis set ECP28MWB\_SEG;
- Cs: Stuttgart Small-core ECP46MWB e il basis set ECP46MWB\_SEG;
- Pb: Stuttgart ECP78MDF con il suo relativo basis set;
- Al: aug\_cc\_pVDZ con il suo relativo basis set;
- Metalli di Transizione: LANL2DZ ECP con il suo relativo basis set;
- O: 6-311+G(d,p).

Sono stati studiati i seguenti composti in fase gas:

- Ossidi di Pb: PbO, PbO<sub>2</sub>, Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub>
- Intermetallici Pu-Pb: PuPb, PuPb<sub>3</sub>, Pu<sub>3</sub>Pb
- Ossidi dell'Americio: AmO, AmO<sub>2</sub>, AmO<sub>3</sub>, Am<sub>2</sub>O<sub>3</sub>
- Intermetallici Am-Pb: AmPb, AmPb<sub>3</sub>, Am<sub>3</sub>Pb
- Intermetallici con elementi della guaina: PbFe<sub>2</sub>, PbAl<sub>2</sub>, PbAl<sub>3</sub>, PbNi<sub>2</sub>, PbNi<sub>3</sub>, PbNi<sub>4</sub>, PbCr, PbCrO<sub>4</sub>
- Intermetallici Pb-FP: LaPb<sub>3</sub>, SrPb<sub>3</sub>, Cs<sub>2</sub>Pb<sub>3</sub>
- Intermetallici: UFe<sub>2</sub>, UNi<sub>2</sub>, PuFe<sub>2</sub>, PuNi<sub>2</sub>
- Ossidi del Np (in fase di studio)

- Composti ternari: uranato di Cs e di Pb (in fase di studio).

Per ciascun composto è stata effettuata l'ottimizzazione geometrica per individuare la configurazione di minima energia. Tutte le simulazioni sono state effettuate alla temperatura di 298.15K e pressione pari a 1 bar. Quindi, a partire dalle frequenze vibrazionali e dal momento d'inerzia ottenuti in output dal codice, sono state calcolate l'entropia  $S$  e il calore specifico  $c_P$  in fase gas. Dall'energia totale, ottenuta dalle energie SCF, ZPE e  $H_{corr}$  in output da Gaussian, sono state ricavate l'energia di dissociazione  $D_0$  e l'entalpia di formazione  $\Delta H_f$ .

I risultati ottenuti **non sono stati riportati in quanto oggetto di un lavoro in attesa di pubblicazione**, e sono stati utilizzati per compilare un database di dati termodinamici in fase gas. Tale database verrà utilizzato per valutare la composizione all'equilibrio di un sistema contenente tutti i composti qui considerati limitatamente alla fase gas.

Inoltre, mediante il modulo SCRF del codice Gaussian si sta procedendo ad inserire nel calcolo la presenza del solvente, Pb liquido, al fine di valutare il  $\Delta G$  di solvatazione. Tale grandezza rappresenta la variazione di energia libera necessaria affinché una molecola possa essere trasferita dal vuoto in un solvente. Successivamente dall'energia di solvatazione si possono ricavare informazioni circa la solubilità del composto nel solvente (Pb liquido).

#### 4. VALUTAZIONE DELLA COMPOSIZIONE DEL SISTEMA ALL'EQUILIBRIO TERMODINAMICO

##### 4.1. Risultati ottenuti nei precedenti progetti

Nell'ambito delle Attività LP3 - D2 dell'AdP MSE-ENEA sulla Ricerca di Sistema Elettrico - Piano Annuale di Realizzazione 2011 [21] e LP2 - 006 dell'AdP - Piano Annuale di Realizzazione 2012 [13] è stato affrontato lo studio della composizione del sistema *fuel-coolant* all'equilibrio termodinamico, adottando un approccio che considerasse dapprima dei sistemi semplificati.

Sono state dunque trovate le condizioni di equilibrio termodinamico per i seguenti sistemi semplificati:

- 1) *Combustibile*  $U_{metallico} - Pb$ ;
- 2) *Combustibile*  $UO_2 - Pb$ .
- 3) *Combustibile*  $Pu_{metallico} - Pb$ ;
- 4) *Combustibile*  $MOX - Pb$ .

I sistemi  $U_{met}-Pb$  e  $Pu_{met}-Pb$  sono stati utilizzati come casi per validare l'approccio adottato, poiché di essi sono disponibili in letteratura i diagrammi di fase [16]. Sia nella condizione di funzionamento nominale che incidentale, il sistema  $U_{met}-Pb$  evolve a partire dagli elementi puri (U e Pb) e forma gli intermetallici  $PbU$  e  $Pb_3U$ , mostrando la totale instabilità chimica del sistema. Questo comportamento è confermato dal diagramma di fase U-Pb riportato in letteratura. Lo studio del sistema  $Pu_{met}-Pb$  ha messo in evidenza una limitazione del codice, così come strutturato, nel trattamento di composti non stechiometrici, quali l'intermetallico  $Pb_4Pu_5$ . Risolta tale difficoltà, è stato affrontato lo studio del sistema  $Pu_{met}-Pb$ , che, anche in questo caso, è risultato completamente instabile portando alla formazione di  $Pb_5Pu_4$  e  $Pb_4Pu_5$ , coerentemente con quanto mostrato nel relativo diagramma di fase.

Quindi sono stati studiati i sistemi con combustibili in forma di ossido. Il sistema  $UO_2-Pb$  è risultato chimicamente stabile in tutte le condizioni considerate, mentre nel sistema  $MOX-Pb$ , gli ossidi di uranio e di plutonio non reagiscono con il piombo fino alla temperatura di

1150 K, mentre per temperature superiori sembra osservarsi una maggiore reattività del sistema, con la formazione di  $U_4O_9$ ,  $Pu_2O_3$  e  $PbO$ , ossidi con elevato contenuto di ossigeno.

#### 4.2. Composizione all'equilibrio termodinamico del sistema $PuO_2$ -Pb

Data l'instabilità osservata nel sistema MOX-Pb, è stato studiato il sistema  $PuO_2$ -Pb. Pertanto, facendo riferimento al volume di riferimento descritto sopra e alle condizioni di normale funzionamento e di evento incidentale ULOF, i risultati ottenuti, qui **non riportati in quanto oggetto di un lavoro in attesa di pubblicazione**, mostrano un comportamento assai diverso dal sistema  $UO_2$ -Pb. Il sistema  $PuO_2$ -Pb non sembra possedere la stabilità chimica dimostrata dal sistema  $UO_2$ -Pb nelle medesime condizioni, ma già a 650 K si osserva la formazione di  $PbO$  e  $Pu_2O_3$ , che diventano quantitativamente sempre più presenti all'aumentare della temperatura. Tale risultato, che non appare coerente coi risultati ottenuti in precedenza sul sistema MOX-Pb, necessita di ulteriori chiarimenti, poiché potrebbe essere legato all'incapacità del codice di descrivere la decomposizione degli ossidi di Pu, mostrati dal diagramma di fase Pu-O di Figura 5 (regione 60-68% di O).

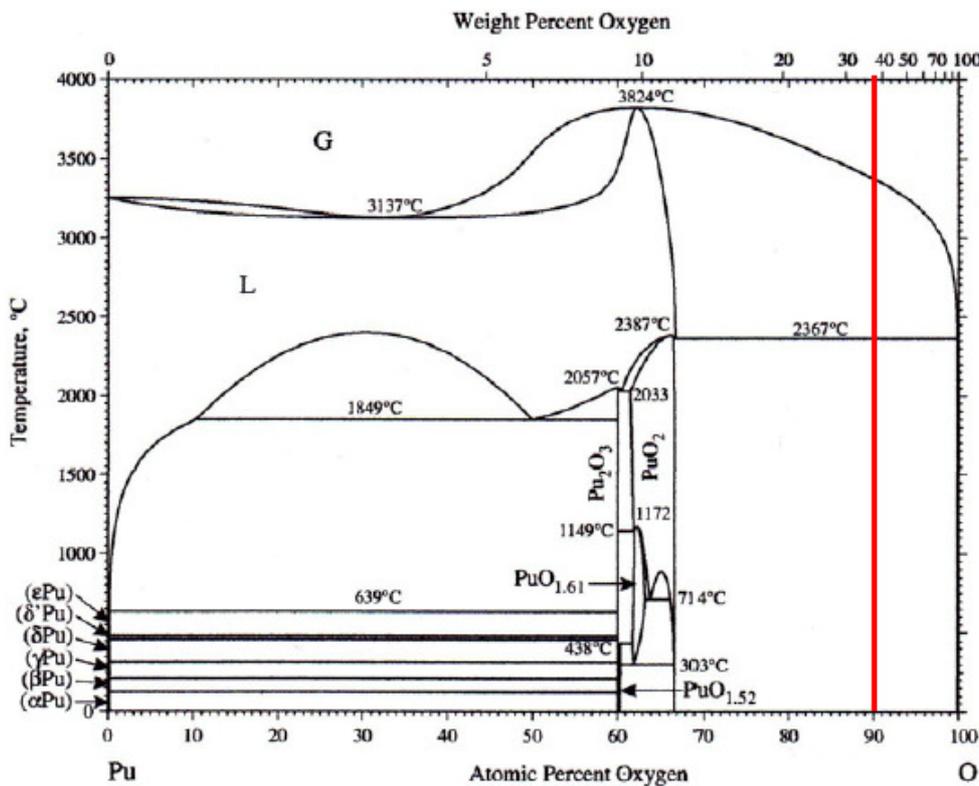


Figura 5. Diagramma di fase del sistema Pu-O [22,23].

#### 4.3. Composizione all'equilibrio termodinamico del sistema $MOX_{irr}$ -Pb

L'obiettivo ambizioso di questa parte sarebbe quello di studiare un sistema costituito dal combustibile irraggiato a contatto con Pb fuso. In tal caso si dovrebbe considerare la presenza nel fuel di attinidi minori e prodotti di fissione nelle rispettive proporzioni. Per andare in questa direzione, si è simulato il combustibile MOX irraggiato, aggiungendo al sistema MOX-Pb La, Cs e Sr, in proporzione simile a quella presente nel fuel scaricato

da un LWR con opportune modifiche. Al fine di avere un continuo controllo del risultato, si è deciso di procedere analizzando prima i sistemi binari La-Pb, Cs-Pb e Sr-Pb, di cui sono disponibili i diagrammi di fase, verificando così la risposta del codice e, in maniera indiretta, la bontà dei dati termochimici stimati. Successivamente valutare i sistemi MOX-La-Pb, MOX-Cs-Pb e MOX-Sr-Pb, ed infine il sistema completo contenente i tre prodotti di fissione. Tali valutazioni sono e saranno possibili grazie alle grandezze termodinamiche stimate con i metodi descritti nella sezione 3.

E' stato dunque analizzato il caso La-Pb, confrontando i risultati forniti dal codice col diagramma di fase disponibile in letteratura e riportato in Figura 6.

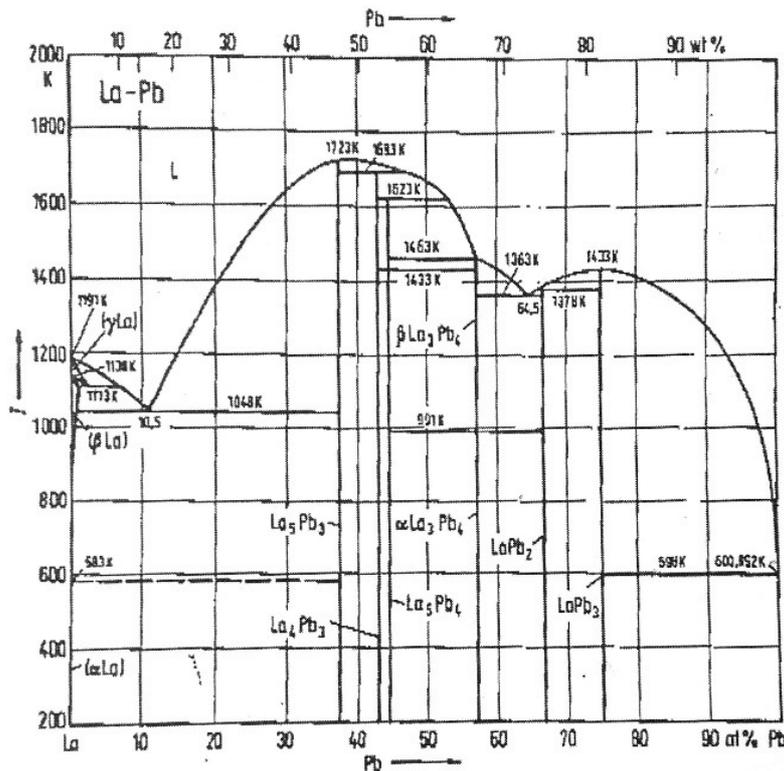


Figura 6. Diagramma di fase del sistema La-Pb [22,23].

Tabella 2 riporta le previsioni del codice al variare della temperatura e della composizione del sistema. Come si può vedere il codice descrive correttamente la composizione del sistema all'equilibrio in termini sia di quantità (moli presenti di composto) sia di stato fisico (in questo caso solido o liquido): nel sistema con 0.2 moli di Pb e 0.8 moli di La, il codice prevede la presenza all'equilibrio di La e  $La_5Pb_3$  in fase solida fino agli 800 K, mentre a 1200 K da La in fase liquida, coerentemente con il diagramma di fase. Analogamente accade per il Pb sopra i 600 K nel caso complementare (ultima colonna di Tabella 2). Parallelamente sono già in corso le analisi dei sistemi Cs-Pb e Sr-Pb.

Si è proceduto quindi con lo studio del sistema MOX-La-Pb. Questo sistema ha mostrato un comportamento analogo a quello del sistema MOX-Pb, ma già a temperature più basse: difatti, già a 900 K si osserva la formazione di ossidi di U e Pu con elevato contenuto di ossigeno, e di  $PbO$ . Tale comportamento deve essere verificato, poiché potrebbe ricondursi all'incapacità del codice di descrivere alcuni ossidi di Pu che decompongono, problematica già osservata chiaramente nel sistema  $PuO_2$ -Pb. Pertanto, prima di procedere con l'inserimento di La, Cs e Sr nel sistema MOX-Pb risulta fondamentale chiarire queste difficoltà.

**Tabella 2.** Risultati del codice per il sistema La-Pb al variare della composizione e della temperatura.

<b>Moli La</b>	<b>0.8</b>	<b>0.6</b>	<b>0.5</b>	<b>0.4</b>	<b>0.2</b>
<b>Moli Pb</b>	<b>0.2</b>	<b>0.4</b>	<b>0.5</b>	<b>0.6</b>	<b>0.8</b>
<b>Temperatura</b>	<b>600 K</b>				
<b>Fase Solida</b>					
La <sub>5</sub> Pb <sub>3</sub>	0.0667	0.0667			
La <sub>4</sub> Pb <sub>3</sub>		0.0665			
La <sub>5</sub> Pb <sub>4</sub>			0.0625		
La <sub>3</sub> Pb <sub>4</sub>			0.0625	0.1000	
LaPb <sub>2</sub>				0.0999	
LaPb <sub>3</sub>					0.2
La	0.4667				
Pb					0.2
<b>Temperatura</b>	<b>800 K</b>				
<b>Fase Liquida</b>					
Pb					0.2
<b>Fase Solida</b>					
La <sub>5</sub> Pb <sub>3</sub>	0.0667	0.0667			
La <sub>4</sub> Pb <sub>3</sub>		0.0666			
La <sub>5</sub> Pb <sub>4</sub>			0.0625		
La <sub>3</sub> Pb <sub>4</sub>			0.0625	0.1000	
LaPb <sub>2</sub>				0.0999	
LaPb <sub>3</sub>					0.2
La	0.4667	0.2			
<b>Temperatura</b>	<b>1200 K</b>				
<b>Fase Liquida</b>					
La	0.4667				
Pb					0.2
<b>Fase Solida</b>					
La <sub>5</sub> Pb <sub>3</sub>	0.0667	0.0667			
La <sub>4</sub> Pb <sub>3</sub>		0.0667			
La <sub>5</sub> Pb <sub>4</sub>			0.0625		
La <sub>3</sub> Pb <sub>4</sub>			0.0625	0.1	
LaPb <sub>2</sub>				0.1	
LaPb <sub>3</sub>					0.2

## 5. CONCLUSIONI

L'attività di ricerca svolta durante questo anno di progetto è stata intensa e ha consentito di fare dei progressi nello studio teorico dell'interazione chimica tra combustibile e refrigerante in caso di fessurazione della guaina in sistemi LFR.

L'applicazione di diversi metodi semi-empirici ha permesso, in maniera relativamente rapida, di ricavare informazioni termodinamiche sufficientemente accurate da consentire lo studio di sistemi combustibile-refrigerante semplificati, in cui sono presenti alcuni prodotti di fissione, proprio per "avvicinarci" progressivamente alla composizione del combustibile irraggiato.

In particolare, l'attività condotta ha permesso di ricavare, mediante diversi metodi semi-empirici, entalpia di formazione e di soluzione, entropia e calore specifico, in fase solida e liquida, per numerosi composti (ossidi e intermetallici, binari e ternari) di interesse per il problema dell'interazione chimica tra combustibile e refrigerante in sistemi LFR. Tali

metodi si sono rivelati efficaci nel produrre risultati con un livello di accuratezza accettabile a fronte di un basso sforzo computazionale. I dati ricavati sono stati quindi utilizzati per estendere il Database di dati termodinamici necessario per lo studio della composizione all'equilibrio del sistema combustibile-refrigerante.

Per quanto riguarda lo studio della composizione all'equilibrio termodinamico, è stato studiato il sistema  $\text{PuO}_2\text{-Pb}$  al fine di meglio comprendere la reattività chimica osservata ad alte temperature nel sistema MOX-Pb. Questo caso studio ha messo in evidenza l'incapacità del codice di descrivere composti che decompongono, come quelli coinvolti nel sistema  $\text{PuO}_2\text{-Pb}$ . Grazie ai dati termochimici stimati che hanno permesso di ampliare il Database, è stato iniziato lo studio dei sistemi La-Pb, Sr-Pb e Cs-Pb, per poter poi affrontare lo studio del sistema  $\text{MOX}_{\text{irr}}\text{-Pb}$ , contenente La, Cs e Sr come rappresentanti dei prodotti di fissione.

L'attività svolta in questo progetto ha ulteriormente confermato la convinzione che la chimica quantistica computazionale possa essere un valido strumento per studiare in maniera semi-sistematica composti attinoidi, tuttavia richiede degli sforzi computazionali notevoli, anche nel caso di un metodo come il DFT che è sicuramente un buon compromesso tra onere computazionale e accuratezza del risultato. Le simulazioni DFT condotte hanno permesso di ricavare entalpia di formazione, entropia e calore specifico in fase gas per un set ampio di composti di interesse. Anche in questo caso i dati hanno permesso di creare un database di dati termochimici in fase gas da utilizzarsi con un opportuno codice per lo studio dell'equilibrio in fase gas. L'obiettivo futuro in questo ambito sarà quello di estendere lo studio delle proprietà termochimiche alla fase cristallina mediante il codice VASP (*Vienna Ab initio Simulation Package*): tale attività richiederà tuttavia il supporto del centro di supercalcolo CINECA, dato l'elevato costo computazionale.

## Diffusione dei risultati

La valutazione dell'interazione tra combustibile e refrigerante in sistemi LFR di IV generazione costituisce uno studio innovativo e, al momento, non sono presenti in letteratura specifiche attività che affrontino in modo sistematico tale importante problematica, sebbene l'argomento sia considerato di fondamentale importanza per lo sviluppo di questa tipologia di reattore.

All'interno del Politecnico di Milano, data la presenza di competenze interdisciplinari sia nell'ambito Nucleare-Impiantistico che in quello Chimico-Teorico, attraverso una Collaborazione inter-dipartimentale, è stata avviata da pochi anni una ricerca di base volta ad individuare metodi computazionali e teorici comunemente impiegati in chimica-fisica, ed estenderli a questo nuovo ambito di ricerca, valutandone attentamente l'applicabilità e l'efficacia.

Una parte dei risultati ottenuti è stata diffusa attraverso la partecipazione alla:

- conferenza *Advancing the chemistry of the f-elements: Dalton Discussion 14* (Edimburgo, 28-30 luglio 2014), con la presentazione di un poster dal titolo "DFT study of Pu oxides in gas phase: structures and thermodynamic properties";
- *23<sup>rd</sup> International Conference Nuclear Energy for New Europe, NENE2014* (Portorose, 8-11 settembre 2014), con la presentazione di tre poster dal titolo "Formation Enthalpies estimation by a semi-empirical approach for chemical considerations in Lead-cooled Fast Reactors", "DFT study of uranium and plutonium oxides in gas phase: structures and thermodynamic properties" e "Fuel-coolant chemical interaction in LFR systems: a preliminary thermodynamic approach".

## 6. RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI

1. S. C. F. Cinotti L., “Lead-cooled system design and challenges in the frame of Generation IV International Forum.”, **415** (2011), pp. 245-253.
2. Generation IV International Forum “Annual Report” available at [http://www.gen-4.org/PDFs/GIF\\_2011\\_annual\\_report.pdf](http://www.gen-4.org/PDFs/GIF_2011_annual_report.pdf), 2011.
3. A. Alamberti et al., “The Lead Fast Reactor Demonstrator (ALFRED) and ELFR design”. Proceeding of International Conference on Fast Reactors and related Fuel Cycles: Safe Technologies and Sustainable Scenarios (FR 13) , Paris, March 4-7 2013.
4. D. Olander, “Nuclear Fuels - Present and future”, *Journal of Nuclear Materials*, **389** (2009), pp. 1-22.
5. V. Sobolev, et al. “Design of a fuel element for a lead-cooled fast reactor”, *Journal of Nuclear Materials*, **385** (2009), pp. 392-399.
6. B. Schmidt, S. Guerin, J.L. Pastol, P. Plaindoux, J.P. Dallas, C. Leroux, D. Gorse, “Evaluation of the mechanical properties of T91 steel exposed to Pb and Pb-Bi at high temperature in controlled environment.”, *J. Nucl. Mat.*, **296** (2001), pp. 249-255.
7. J. Van den Bosch, A. Almazouzi, G. Mueller, A. Rusanov, “Production and preliminary characterization of ferritic–martensitic steel T91 cladding tubes for LBE or Pb cooled nuclear systems.”, *J. Nucl. Mat.*, **415** (2011), pp. 276–283.
8. T. M. Rivai, “Corrosion characteristics of materials in Pb-Bi under transient temperature conditions.”, *J. Nucl. Mat.*, **398** (2010), pp. 139-145.
9. D. Gorse, T. Auger, J.-B. Vogt, I. Serre, A. Weisenburger, A. Gessi, P. Agostini, C. Fazio, A. Hojna, F. Di Gabriele, J. Van Den Bosch, G. Coen, A. Almazouzi, M. Serrano, “Influence of liquid lead and lead–bismuth eutectic on tensile, fatigue and creep properties of ferritic/martensitic and austenitic steels for transmutation systems.”, *J. Nucl. Mat.*, **415** (2011), pp. 284–292.
10. S. Carrà, “Introduzione alla termodinamica chimica.”, *Zanichelli*, Bologna.
11. G. Eriksson, “Thermodynamic studies of high temperature equilibria.”, *Acta Chem. Scand.*, **25** (1971), pp. 2651-2658.
12. G. Bandini, P. Meloni, M. Polidori, “Thermal-hydraulics analyses of ELSY lead fast reactor with open square core option.”, *Nucl. Engin. Design*, **241** (2011), pp. 1165–1171.
13. E. Macerata, E. Mossini, G. Dia, A. Tosolin, M. Mariani, M. Giola, “Report sulla interazione Fuel-Coolant in sistemi LFR”, REPORT RDS/2013/036, AdP MSE-ENEA PAR2012.
14. F.R. de Boer, R. Boom, W.C.M. Mattens, A.R. Miedema, A.K. Niessen: “Cohesion in Metals, Transition Metal Alloys.”, *North-Holland*, Amsterdam 1988.
15. J. Neuhasen, B. Eichler, Extension of Miedema’s Macroscopic Atom Model to the Elements of Group 16. Research Department Particles and Matter Laboratory for Radio and Environmental Chemistry, Paul Scherrer Institute, Settembre 2003.
16. Barin, “Thermochemical Data of Pure Substances”, 1993, *VCH*.
17. L. J. Gallego, J. A. Somoza, J. A. Alonso, *Journal of Physics: Condensed Matter* **2**, **29** (1990), pp. 6245.
18. P. K. Ray, M. Akinc, M. J. Kramer, Application of an Extended Miedema’s Model for Ternary Alloys, *Journal of Alloys and Compounds*, **489** (2010), pp. 357-361.
19. V.T. Witusiewicz, F. Sommer, Estimation of the excess entropy of mixing and the excess heat capacity of liquid alloys, *Journal of Alloys and Compounds*, **312** (2000), pp. 228–237.
20. G. Arzpeyma, A. E. Gheribi, M. Medraj, On the prediction of Gibbs free energy of mixing of binary liquid alloys, *J. Chem. Thermodynamics*, **57** (2013), pp.82-91.

 <b>Ricerca Sistema Elettrico</b>	<b>Sigla di identificazione</b>	<b>Rev.</b>	<b>Distrib.</b>	<b>Pag.</b>	<b>di</b>
	ADPFISS – LP2 - 058	0	L	20	79

21. M. Mariani, E. Macerata, E. Mossini, M. Negrin, M. Giola, “Studio preliminare dell’interazione Fuel-Coolant in Reattori LFR: applicazione di un codice di calcolo.”, REPORT 1451-2012, AdP MSE-ENEA PAR2011.
22. Landolt-Börnstein, “Thermodynamic Properties of Inorganic Materials compiled by SGTE”, Group IV: Physical Chemistry, **19** A-D (1999), *Springer*, Berlin.
23. Landolt-Börnstein, Numerical Data and Functional relationships in Science and Technology, New Series, Group IV, Vol. 19 A-D, Thermodynamic Properties of Inorganic Materials compiled by SGTE, Springer, Berlin 1999.

	<b>Ricerca Sistema Elettrico</b>	<b>Sigla di identificazione</b> ADPFISS – LP2 - 058	<b>Rev.</b> 0	<b>Distrib.</b> L	<b>Pag.</b> 21	<b>di</b> 79
---	----------------------------------	--	------------------	----------------------	-------------------	-----------------

### **Curriculum gruppo di lavoro CIRTEN – PoliMi**

*Mario Mariani* nel 1984 si laurea in Chimica con lode presso l'Università degli Studi di Pavia e nel 1985 consegue l'abilitazione all'esercizio della professione di Chimico. Vincitore di concorso, frequenta nel triennio 1985-1988 il Dottorato di Ricerca in Scienze Chimiche (Consorzio Universitario Ge-Pv-To) e consegue il titolo di Dottore di Ricerca a Roma nel 1989. Nel 1992 entra in servizio come Ricercatore Universitario di Ruolo presso il Politecnico di Milano afferendo al Dipartimento di Ingegneria Nucleare - Centro Studi Nucleari Enrico Fermi (CeSNEF). Nel 2007 è chiamato come Professore di seconda fascia nel settore Misure e Strumentazione Nucleari, alla Facoltà di Ingegneria dei Processi Industriali dello stesso Politecnico. Attualmente è in servizio presso la Sezione di Ingegneria Nucleare-CeSNEF del Dipartimento di Energia del Politecnico di Milano con i seguenti incarichi istituzionali: coordinatore della Sezione di Ingegneria Nucleare; docente del corso (10CFU) di Radiochimica per Applicazioni Tecnologiche; membro del Consiglio di Corso di Laurea Magistrale in Ingegneria Nucleare; membro del Collegio Docenti del Dottorato di Ricerca in Scienze Energetiche e Nucleari; coordinatore del corso (5 CFU) 'Tecnologie e modelli per il combustibile nucleare'. Dal 2002 è responsabile del Laboratorio di Radiochimica e Chimica delle Radiazioni, dove svolge attività di ricerca scientifica articolata in ambiti strettamente connessi che, a partire da argomenti propri della chimica generale, si sono progressivamente focalizzati su tematiche di radiochimica, ingegneria nucleare, impiego delle radiazioni ionizzanti in ambito scientifico-tecnologico-sanitario, misura della radiazione e sua interazione con diverse matrici e materiali. È autore di circa 90 pubblicazioni su rivista e *Proceedings* di convegni nazionali ed internazionali.

*Marco Giola* ha conseguito il Diploma di Perito Industriale, a indirizzo Chimico, nel 1983. Dal 1987 lavora presso il Laboratorio di Radiochimica e Chimica delle Radiazioni in qualità di Collaboratore Tecnico. Ha conseguito una pluriennale esperienza sia in laboratorio chimico tradizionale che in ambito radiochimico operando con soluzioni e matrici radioattive.

*Elena Macerata* si è laureata al Politecnico di Milano nel 2004 in Ingegneria Nucleare (laurea quinquennale) con indirizzo "Impianti a Fissione e Sistemi a Fusione". Nel 2008 ha conseguito il titolo di Dottore di Ricerca in Scienza e Tecnologia delle Radiazioni (XX Ciclo), presso il Dipartimento di Energia – Sezione Nucleare del Politecnico di Milano, presentando una tesi dal titolo "*Study of calixarene-based picolinamide ligands for An(III)/Ln(III) separation*". Dal 2008 è assegnista di ricerca presso il Laboratorio di

 <b>Ricerca Sistema Elettrico</b>	Sigla di identificazione	Rev.	Distrib.	Pag.	di
	ADPFISS – LP2 - 058	0	L	22	79

Radiochimica e Chimica delle Radiazioni. È autrice o co-autrice di 14 pubblicazioni su rivista internazionale e *proceedings* di conferenze nazionali ed internazionali.

*Eros Mossini e Marta Cerini* si sono laureati al Politecnico di Milano in Ingegneria Nucleare (laurea specialistica). Attualmente frequentano il secondo e primo anno del corso di dottorato in Scienze e Tecnologie Energetiche e Nucleari e collaborano col Laboratorio di Radiochimica e Chimica delle Radiazioni.

*Maddalena Negrin e Alberto Tosolin* si sono laureati al Politecnico di Milano in Ingegneria Nucleare (laurea specialistica), sviluppando la tesi presso il Laboratorio di Radiochimica e Chimica delle Radiazioni nell'ambito delle problematiche legate ai reattori LFR di IV Generazione.

Le attività di ricerca scientifica, prevalentemente sperimentali, del gruppo riguardano:

- Caratterizzazione di matrici contaminate da *waste* nucleari e/o industriali: separazione e determinazione di analiti e/o radionuclidi;
- Determinazione e speciazione di isotopi in traccia e ultra-traccia mediante ICP-MS e HPLC/ICP-MS; studio e modellizzazione di processi chimico-fisico-tecnologici e di migrazione di contaminanti mediante radio traccianti;
- Valutazione di rischio radiologico nello smantellamento di impianti nucleari e industriali interessati da contaminazione da radionuclidi artificiali e naturali (NORM);
- Studio e realizzazione di dosimetri chimici per le dosi industriali di trattamento-sterilizzazione e per la diagnosi e la terapia medicale;
- Chimica delle Radiazioni: Studio di modificazioni radioindotte, con tecniche chimico, fisiche e nucleari, di materiali impiegati in applicazioni tecnologiche e sanitarie.
- Utilizzo di metodi computazionali (*VASP*, *Gaussian*) per lo studio di proprietà termochimiche di composti degli attinidi.

L'attività di ricerca di base ed applicata è svolta sia all'interno di collaborazioni scientifiche che in progetti e contratti di ricerca finanziati e/o co-finanziati da istituzioni (UE, MIUR, PRIN), enti ed importanti aziende (ENI, SOGIN, AITEC). In particolare, il gruppo di ricerca ha acquisito un'esperienza pluriennale nell'ambito dei processi separativi avanzati di tipo idrometallurgico, sviluppati nella strategia di *Partitioning & Transmutation* (P&T) del combustibile nucleare esaurito, e nel *Conditioning* di rifiuti nucleari derivante dal riprocessamento pirochimico, collaborando con numerosi partners italiani ed europei (ENEA, CEA, FZK, FZJ, CIEMAT, UNIREADING, UNICHALMERS, etc.) nei progetti europei NEWPART (4° FP), PARTNEW (5° FP), EUROPart (6° FP), ACSEPT e SACSESS (7° FP).

 <b>Ricerca Sistema Elettrico</b>	<b>Sigla di identificazione</b> ADPFISS – LP2 - 058	<b>Rev.</b> 0	<b>Distrib.</b> L	<b>Pag.</b> 23	<b>di</b> 79
--	--	------------------	----------------------	-------------------	-----------------

**PARTE SECONDA**  
(a cura di ENEA)

**Interazione tra combustibile e refrigerante**  
**Attività sperimentale**

## 1. INTERAZIONE TRA COMBUSTIBILE SOLIDO E REFRIGERANTE

Nel corso di incidenti al reattore il combustibile nucleare può essere sottoposto ad un'ampia varietà di condizioni [1]. Queste ultime sono di natura dinamica e, nel corso di un incidente, il combustibile potrebbe essere esposto a temperature variabili tra 600 e 2400 °C, come pure ad ambienti che vanno da altamente ossidanti a debolmente riducenti. L'esposizione del combustibile nucleare a questi ambienti e temperature diverse influenza le modalità di rilascio dei prodotti di fissione. Ad esempio, l'esposizione del combustibile ad ambienti ossidanti ne aumenta il potenziale in ossigeno, a seguito dell'ossidazione completa della guaina. Aumenta, di conseguenza, la stechiometria del combustibile, con modifiche delle sue proprietà termiche e meccaniche. La modifica della stechiometria influenza anche la speciazione chimica dei prodotti di fissione e, conseguentemente, delle caratteristiche di rilascio dei medesimi.

In ambienti riducenti, a seguito della bassa concentrazione di ossigeno nel refrigerante, la guaina può estrarre ossigeno da  $UO_2$ . Questo attacco chimico produce una riduzione nella stechiometria del combustibile, che a sua volta influenza le proprietà termomeccaniche del combustibile stesso e la speciazione dei prodotti di fissione.

Nella valutazione del termine sorgente ai fini del contenimento, il calcolo individuale del rilascio di circa ottocento tra attinidi e prodotti di fissione non è praticabile. Ciò è dovuto in parte al tempo che il computer impiega per una analisi completa del nocciolo. Dal momento che molti isotopi hanno caratteristiche di rilascio simili, il concetto del rilascio di gruppi di prodotti di fissione viene utilizzato nell'analisi di sicurezza da oltre vent'anni, al fine di ridurre il tempo di calcolo. Allo scopo di sviluppare il concetto del raggruppamento dei prodotti di fissione occorre comprendere i meccanismi dominanti di rilascio.

Diversi programmi sperimentali di ricerca, in-pile e out-of-pile, studiano attivamente le caratteristiche di rilascio per tutti i prodotti di fissione osservabili. Tali programmi danno le prove delle caratteristiche di rilascio di determinati prodotti di fissione e aiutano ad integrare i gruppi di rilascio. Inoltre i calcoli dell'equilibrio termodinamico rappresentano strumenti molto utili nella valutazione della speciazione chimica più probabile e, di conseguenza, nel comportamento di rilascio che ci si può attendere.

In ambienti riducenti, a seguito della bassa concentrazione di ossigeno nel refrigerante, la guaina può estrarre ossigeno dall'ossido di uranio. Questo attacco causa una diminuzione nella stechiometria del combustibile, che a sua volta influenza le proprietà termomeccaniche del combustibile stesso e la speciazione dei prodotti di fissione.

Nella valutazione del contenimento dei materiali, calcoli individuali relativi al rilascio di circa 800 prodotti di fissione non sono praticabili. Ciò è dovuto in parte al tempo necessario per lunghi calcoli al computer. Tuttavia, poiché molti isotopi presentano caratteristiche di rilascio simili tra loro, il concetto di rilascio di gruppi di prodotti di fissione è stato adottato nell'analisi di sicurezza da oltre 20 anni, al fine di ridurre i calcoli necessari. Al fine di determinare i vari raggruppamenti dei prodotti di fissione, occorre capire bene i meccanismi dominanti di rilascio degli stessi. Questi ultimi rientrano nelle due seguenti categorie generali: processi termomeccanici e processi chimici, brevemente illustrati nel seguito.

 <b>Ricerca Sistema Elettrico</b>	Sigla di identificazione	Rev.	Distrib.	Pag.	di
	ADPFISS – LP2 - 058	0	L	25	79

## 1.1 Processi termomeccanici

I processi termomeccanici che influenzano il rilascio dei prodotti di fissione, comprendono:

- scambio di calore tra il refrigerante, il combustibile e la guaina;
- deformazione termo-elastica della guaina;
- deformazione plastica della guaina;
- *creep* della guaina ad alta temperatura;
- interazione meccanica tra la guaina ed il combustibile, dovuta al collasso della guaina a seguito di una elevata pressione esterna;
- interazione chimica tra il refrigerante e la guaina;
- contatto tra vari elementi di combustibile assemblati.

## 1.2 Processi chimici

L'esposizione del combustibile nucleare ad ambienti e temperature diverse influenza le modalità di rilascio dei prodotti di fissione. Ad esempio, l'esposizione del combustibile ad ambienti ossidanti aumenta il potenziale in ossigeno del combustibile a seguito dell'ossidazione completa della guaina. Aumenta, di conseguenza, la stechiometria del combustibile, con modifiche delle sue proprietà termiche e meccaniche. La modifica della stechiometria influenza anche la speciazione chimica dei prodotti di fissione e, conseguentemente, le caratteristiche di rilascio dei medesimi.

Diversi sono i processi chimici che influenzano il rilascio. Tra questi vanno annoverati:

- Diffusione nella matrice del combustibile
- Evaporazione dei prodotti di fissione dalla superficie del combustibile
- Rilascio dei prodotti di fissione durante i transitori di temperatura
- *Stripping* della matrice (*fuel volatilization*)
- Effetti dovuti alla guaina:
  - interazione UO<sub>2</sub>/guaina
  - dissoluzione di UO<sub>2</sub> ad opera della guaina fusa
  - effetti di intrappolamento da parte della guaina
  - potenziale di ossigeno e assorbimento di idrogeno
- Fusione di UO<sub>2</sub>
- *Fuel frothing* (*fuel foaming*).

I prodotti di fissione volatili (es. Kr, Xe, I, Cs, Te), che via via si formano, rimangono inizialmente nel combustibile, dove causano dapprima separazione dei granuli e successivamente vengono rilasciati nel volume libero all'interno della barra.

La mobilità intrinseca di ciascun prodotto di fissione dipende dallo stato di carica degli atomi mentre migrano per diffusione di volume attraverso il reticolo del combustibile.

Quando raggiungono una superficie libera, gli atomi possono formare dei composti favoriti termodinamicamente e la forma chimica ottenuta determina il successivo trasporto di massa in fase gassosa (ad esempio per evaporazione).

La mobilità nel combustibile è anche determinata dalla solubilità dei prodotti di fissione nel reticolo di UO<sub>2</sub>.

Per i combustibili ad ossido vengono tipicamente distinte le seguenti categorie di stato chimico dei prodotti di fissione:

- prodotti di fissione volatili: Kr, Xe, Br, I;

- precipitati metallici (leghe): Mo, Tc, Ru, Rh, Pd, Ag, Cd, In, Sn, Sb, Te;
- precipitati ceramici (ossidi): Rb, Cs; Ba, Zr, Nb, Mo, Te;
- ossidi disciolti nel combustibile: Sr, Zr, Nb, Y, La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm.

Durante l'irraggiamento, per effetto della fissione, i gas nobili in parte entrano in soluzione all'interno del reticolo dell'ossido ed in parte precipitano all'interno di bolle tra i granuli ed entro i granuli del combustibile.

In condizioni stabili di funzionamento del reattore il rateo di rilascio dei gas nobili e dello iodio in  $UO_2$  è determinato da meccanismi di diffusione. A valori di temperatura del combustibile  $<1000$  °C la diffusione è indipendente dalla temperatura (diffusione atermica).

I coefficienti di diffusione di kripton, xenon e iodio ottenuti mediante studi sperimentali sono simili per valore e per comportamento in funzione della temperatura; i loro principali meccanismi di rilascio sono sia diffusione atermica sia diffusione attivata termicamente.

Nei reattori ad acqua, quando si creano difetti nella barra di combustibile (ad es. per effetto di transienti) si ha un aumento del rapporto ossigeno/uranio che porta all'aumento del rilascio per diffusione dei prodotti di fissione dalla matrice del combustibile. Negli esperimenti con combustibile dotato di guaina in Zircaloy rispetto a quelli con combustibile nudo, questo effetto è ridotto per la presenza di idrogeno (prodotto dalla reazione guaina-acqua), che riduce il potenziale di ossigeno, quindi l'ossidazione del combustibile e conseguentemente il rilascio di prodotti volatili.

Il controllo dell'ossigeno e la protezione delle superfici delle guaine rappresentano un problema - e comportano dei costi - anche quando si usi piombo come refrigerante.

Un rilascio di tipo diffusivo di prodotti di fissione volatili (ad es. Kr, Xe, I, Cs, Te) è stato osservato in molti esperimenti di "cottura" ad alta temperatura (*annealing tests*) di campioni di combustibile  $UO_2$  policristallino leggermente irraggiato e di campioni da combustibile spento ad alto *burn-up* di reattori commerciali. I test su combustibile spento sono stati condotti in atmosfera di idrogeno; le diffusività di I, Cs, Ba sono state trovate simili.

I gas nobili creano una rete di porosità interconnesse attraverso la quale altri prodotti di fissione, quali Cs, Te e I, possono trovare la strada verso la superficie libera del combustibile.

Per analizzare il termine sorgente sono stati sviluppati parecchi modelli empirici basati su approccio teorico di tipo diffusivo e dati sperimentali ottenuti da "*annealing tests*".

Tuttavia in molti esperimenti fuori-pila le cinetiche di rilascio sono state trovate molto più rapide di come ci si aspetterebbe sulla base della sola diffusione. E' verosimile che tale aumento della cinetica osservata durante una salita a rampe della temperatura derivi dal rilascio dei gas accumulati sulle superfici dei granuli. Infatti, dopo tale iniziale rilascio, viene osservato un comportamento più lento, di tipo diffusivo.

Quanto ai prodotti di fissione non volatili (es. Sr, Y, Zr, Nb, Mo, Tc, Ru, Rh, Pd, Ba, La, Ce, Pr, Nd), la loro fuoriuscita dalle superfici libere può risultare più difficile: la loro cinetica complessiva è controllata dai processi superficiali e di passaggio-trasporto in fase gassosa.

La curva del rateo di rilascio dei prodotti di fissione in funzione della temperatura presenta un gradino legato allo stato chimico dei prodotti di fissione che si formano alla superficie del combustibile ed al loro trasferimento di massa dalla superficie libera del combustibile al flusso di gas.

Lo stato chimico dei prodotti di fissione dipende a sua volta dalla temperatura e dal potenziale di ossigeno del gas ambiente.

La forma chimica dei prodotti di fissione può influenzare significativamente la loro volatilità. Per esempio, a basso potenziale di ossigeno, si formano gli ossidi più stabili di cerio e lantanio. Sono anche piuttosto stabili gli ossidi BaO, SrO ed  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ . Alti potenziali di ossigeno sono richiesti per la formazione di  $\text{TeO}_2$ ,  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  e  $\text{RuO}_4$ . Di conseguenza, in condizioni di incidente del reattore (alta temperatura) i prodotti di fissione La, Ce, Eu, Sr, Ba sono tipicamente trovati in forma di ossidi, mentre Te, Sb e Ru sono trovati in forma metallica.

Quando si ha liquefazione del combustibile (il diagramma di stato dipende dallo stato chimico del combustibile), la sua matrice viene distrutta ed i gas di fissione e prodotti di fissione volatili trattenuti dalla matrice vengono rilasciati. Poiché la loro pressione all'interno della matrice può essere molto elevata, se la matrice si disfa rapidamente, i prodotti di fissione possono formare bolle di grandi dimensioni, il che porta ad un grande aumento di volume del combustibile ("*fuel frothing*" o "*fuel foaming*", cioè formazione di schiuma).

Il fenomeno è stato osservato per liquefazione del combustibile, dovuta sia a fusione sia a dissoluzione del combustibile in Zircaloy fuso (fusione della guaina, 1760 °C).

Le bolle, di grandi dimensioni, sono comunque in grado di trattenere una gran quantità di gas di fissione; tuttavia, il notevole aumento di volume del combustibile può ostacolare il contatto col refrigerante (quindi l'asportazione di calore) e portare ad ulteriore aumento della temperatura (e del rilascio di gas di fissione). E' pertanto molto importante considerare questo processo nelle analisi di scenario incidentale.

Per definire la distribuzione dei prodotti di fissione nel combustibile e le quantità rilasciate, sono stati sviluppati modelli complessi, che considerano gli effetti combinati di molti fenomeni, quali: generazione di prodotti di fissione, migrazione atomica (diffusione, processi superficiali, ecc.), nucleazione, crescita e scomparsa di bolle, migrazione e coalescenza di bolle, formazione di canali sulle facce dei granuli, congiunzioni sui bordi dei granuli, microfratture, ecc.

Accurate analisi interpretative dei dati sperimentali permettono di volta in volta di identificare e descrivere i fenomeni prevalenti.

 <b>Ricerca Sistema Elettrico</b>	Sigla di identificazione	Rev.	Distrib.	Pag.	di
	ADPFISS – LP2 - 058	0	L	28	79

### 1.3 Prove sperimentali: interazione tra prodotti di fissione allo stato solido e refrigerante

A seguito della complessa serie di fenomeni che si possono verificare in condizioni incidentali, si è deciso di condurre una semplice quanto efficace serie di prove sperimentali presso i laboratori ENEA del Centro Ricerche Casaccia, finalizzata alla valutazione delle interazioni tra il refrigerante, costituito da piombo fuso, e alcune specie chimiche, con il fine ultimo di ipotizzare il comportamento dell'ossido di uranio nel caso di una rottura della guaina di contenimento del combustibile nucleare, con conseguente contatto tra quest'ultimo ed il refrigerante.

A questo riguardo sono stati inizialmente fusi, in crogioli di allumina, due "panetti" di piombo per ciascun crogiolo, portandoli alla temperatura di circa 450 °C (temp. di fusione del Pb: 327 °C), alla quale sono stati mantenuti per circa 1 ora. Dopo raffreddamento fino a temperatura ambiente, sul piombo cristallizzato sono state poste alcune pasticche di specie chimiche diverse, preparate in precedenza mediante pressa manuale.

Successivamente, i vari crogioli in allumina contenenti piombo cristallizzato e pasticche sono stati portati fino alla temperatura di 1000 °C, alla quale sono stati mantenuti per 2 ore, e lasciati successivamente raffreddare.

Tutte le esperienze sono state effettuate all'interno di una camera a guanti in atmosfera di argon, a basso tenore di umidità (200 – 300 ppm), contenente una bilancia tecnica Sartorius (precisione fino alla seconda cifra decimale), una pressa manuale, ed un fornello della Ditta Mario di Maio, all'interno del quale è collocato un crogiolo in grafite pirolitica (Figura 1). I crogiolini in allumina venivano posti all'interno del crogiolo in grafite, dopo di che il fornello veniva richiuso con il coperchio in dotazione, e la temperatura innalzata progressivamente al tasso di 10 °C/minuto. Una prima verifica del contenuto del crogiolo veniva effettuata alla temperatura di 600 °C, previo sollevamento del coperchio e controllo visivo dello stato fisico delle specie presenti. Successivamente il crogiolo veniva portato a 1000 °C (calor rosso per la grafite) per 2 ore, quindi lasciato raffreddare progressivamente (Figura 2). Al termine della prova, ciascun crogiolo veniva estratto dal fornello, portato fuori della scatola a guanti, spaccato con un martello, ed il relativo contenuto ispezionato (Figura 3).

Le specie chimiche utilizzate in queste esperienze erano: ossido di cerio, CeO<sub>2</sub> (Figura 4); cloruro di cesio, CsCl (Figura 5); antimonio metallico, Sb (Figura 6). Per le prime due specie chimiche sono state preparate pasticche mediante la pressa, partendo dalle rispettive polveri. In un altro crogiolo è stato posto ossido di cerio ridotto in granuli (Figura 7).

Successivamente sono state effettuate prove con ioduro di potassio, KI (Figura 8); ossido di stronzio, SrO (Figura 9); ossido di europio, Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Figura 10).

Per gli ossidi di stronzio ed europio sono state preparate, o meglio, si è tentato di preparare, n. 3 pasticche da 0.7 g ciascuna: data la natura polverulenta degli ossidi in genere, e di questi ultimi in particolare, con scarsissima tendenza ad aggregarsi, la preparazione delle pasticche non è riuscita, come evidenziato nelle Figure 9 e 10. Viceversa, le pasticche di ioduro di potassio sono state regolarmente preparate (Figura 8), anche se è stato necessario utilizzare 1.5 g per ciascuna, in modo da avere pellets di una certa consistenza.

Anche per queste esperienze sono stati inizialmente fusi, in crogioli di allumina, due "panetti" di piombo (peso complessivo 250 g circa) per ciascun crogiolo, portandoli alla temperatura di 450 °C (temp. di fusione del Pb: 327 °C), alla quale sono stati mantenuti per circa 1 ora. Dopo raffreddamento fino a temperatura ambiente, sul piombo cristallizzato

sono state poste le pasticche, per quanto riguarda lo ioduro di potassio, oppure i granuli di ossido di piombo o di ossido di europio.

**Figura 1 – Scatola a guanti in atmosfera di argon**



**Vista frontale**



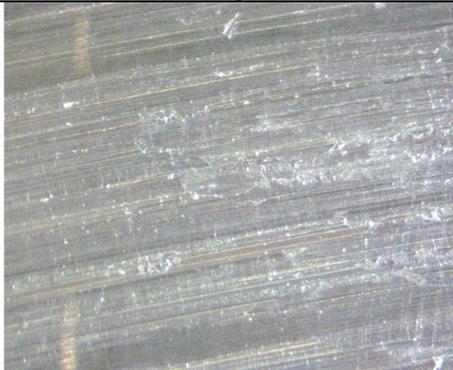
**Vista dall'alto**



**Panetto di Pb e crogiolino in allumina**



**Panetto di Pb all'interno del crogiolo**



**Superficie di Pb cristallizzato**



**Superficie di Pb cristallizzato**

**Figura 2 – Fornetto elettrico (T max: 1100°C) e crogiolo in grafite pirolitica**



**Fornetto alla temperatura di 600°C**



**Fornetto alla temperatura di 1000°C**



**Fornetto scoperchiato a 600°C**



**Fornetto scoperchiato a 1000°C**

**Figura 3 – Campioni di piombo cristallizzato al termine delle esperienze**



**Figura 4 – Esperienza con pasticche di ossido di cerio**

	
<p><b>Pasticche di CeO<sub>2</sub> sul piombo cristallizzato</b></p>	<p><b>Interno del crogiolo a 600°C</b></p>
	
<p><b>Crogiolo al termine dell'esperienza</b></p>	<p><b>Campione di piombo estratto dal crogiolo</b></p>

**Figura 5 – Esperienza con pasticche di cloruro di cesio**

	
<p><b>Pasticche di CsCl sul piombo cristallizzato</b></p>	<p><b>CsCl fuso, stratificato sul piombo liquido</b></p>
	
<p><b>Crogiolo al termine dell'esperienza</b></p>	<p><b>Campione di piombo dopo rimozione del crogiolo</b></p>

**Figura 6 – Esperienza con sfere di antimonio**

	
<p><b>Sferette di antimonio sul piombo cristallizzato</b></p>	<p><b>Antimonio fuso stratificato sul piombo liquido</b></p>
	
<p><b>Crogiolo al termine dell'esperienza</b></p>	<p><b>Campione di piombo rimosso dal crogiolo</b></p>

**Figura 7 – Esperienza con ossido di cerio in granuli**

	
<p><b>Granuli di CeO<sub>2</sub> sul piombo cristallizzato</b></p>	<p><b>Interno del crogiolo a 600°C</b></p>
	
<p><b>Crogiolo al termine dell'esperienza</b></p>	<p><b>Campione di piombo rimosso dal crogiolo</b></p>

**Figura 8 – Esperienza con pasticche di ioduro di potassio**



**Pasticche di KI appena preparate**



**Pasticche di KI sul piombo cristallizzato**



**Pasticche di KI sul piombo fuso a 550°C**



**Sviluppo di vapori violacei di I<sub>2</sub> a 750°C**



**Crogiolo al termine dell'esperienza**



**Superficie del piombo (particolare)**

**Figura 9 – Esperienza con pasticche di ossido di stronzio**

<p><b>Pellet di SrO appena estratta dalla pressa</b></p>	<p><b>Tentativo non riuscito di pellettizzare SrO</b></p>
<p><b>Piombo cristallizzato all'interno del crogiolo</b></p>	<p><b>Frammenti di SrO sul piombo fuso a 600°C</b></p>

**Figura 10 – Esperienza con pasticche di ossido di europio**

<p><b>Pellet di Eu2O3 appena estratta dalla pressa</b></p>	<p><b>Tentativo non riuscito di pellettizzare Eu2O3</b></p>
<p><b>Frammenti di Eu2O3 sul piombo cristallizzato</b></p>	<p><b>Frammenti di Eu2O3 sul piombo fuso a 600°C</b></p>

**Figura 11 – Esperienza con pasticche di ossido di lantanio**

<p><b>Pellets di <math>Al_2O_3</math> nel crogiolo di allumina</b></p>	<p><b>Pellets nel crogiolo di grafite pirolitica</b></p>
<p><b>Pellets sul piombo fuso a <math>600^\circ C</math></b></p>	<p><b>Frammenti di pellets sul piombo cristallizzato</b></p>

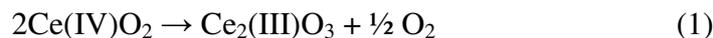
**Figura 12 – Esperienza con pasticche di nitruro di alluminio**

<p><b>Pellet di <math>AlN</math> appena estratta dalla pressa</b></p>	<p><b>Pellets di <math>AlN</math> nel crogiolo di allumina</b></p>
<p><b>Pellets sul piombo fuso a <math>600^\circ C</math></b></p>	<p><b>Frammenti di pellets sul piombo cristallizzato</b></p>

## 1.4 Risultati e Conclusioni

La caratteristica comune a tutte le esperienze effettuate riguarda l'assoluta assenza di interazione tra il piombo fuso e ciascuna delle sostanze prese in esame. In particolare:

- l'ossido di cerio, sia in pasticche che in granuli, "galleggia" sul piombo fuso, mantenendo il proprio stato fisico fino alla temperatura massima di prova, pari a 1000°C. Al termine dell'esperienza sono visibili le impronte lasciate dalle "pellets" sul piombo. Di notevole c'è soltanto il cambiamento di colore: da giallo pallido a giallo-verde, spia evidente della reazione chimica (1) in difetto di ossigeno:



- il cloruro di cesio, CsCl, è un solido cristallino bianco, che fonde a 646°C. Fino a 600°C le pasticche di CsCl rimangono inalterate e galleggiano sul piombo fuso; al termine dell'esperienza si nota uno strato di sale nella zona anulare all'interno del crogiolo, mentre l'area centrale ne è sprovvista, segno evidente di evaporazione del CsCl;
- l'antimonio fonde a 630.5°C; si forma uno strato superficiale di antimonio fuso sul piombo fuso. La leggera colorazione verde è probabilmente dovuta alla presenza di impurezze ferrose;
- lo ioduro di potassio fonde a 681°C, con formazione di vapori violetti di iodio che tendono ad allontanarsi dal fornello; al termine dell'esperienza si nota la presenza di uno strato superficiale di colore violaceo sul piombo cristallizzato;
- l'ossido di stronzio in granuli "galleggia" sul piombo fuso, mantenendo il proprio stato fisico fino alla temperatura massima di prova (1000°C). Al termine dell'esperienza non si notano particolari cambiamenti sullo strato superficiale;
- anche l'ossido di europio in granuli "galleggia" sul piombo fuso, mantenendo il proprio stato fisico fino alla temperatura massima di prova (1000°C). Anche in questo caso, non si notano particolari cambiamenti sullo strato superficiale del campione al termine dell'esperienza;
- l'ossido di lantanio in pellets "galleggia" sul piombo fuso, mantenendo il proprio stato fisico fino alla temperatura massima di prova (1000°C). Non si notano particolari cambiamenti sullo strato superficiale del campione al termine dell'esperienza;
- il nitruro di alluminio in pellets "galleggia" sul piombo fuso, mantenendo il proprio stato fisico fino alla temperatura massima di prova (1000°C). Nessun cambiamento sullo strato superficiale del campione al termine dell'esperienza.

L'aspetto probabilmente di maggior rilievo riguarda il fatto che in tutte le esperienze effettuate sono state utilizzate specie chimiche aventi una densità inferiore a quella del piombo fuso: 7.65 g/cm<sup>3</sup> per l'ossido di cerio; 3.988 g/cm<sup>3</sup> per il cloruro di cesio; 6.62 g/cm<sup>3</sup> per l'antimonio metallico; 3.12 g/cm<sup>3</sup> per lo ioduro di potassio; 5.10 g/cm<sup>3</sup> per l'ossido di

stronzio; 7.40 g/cm<sup>3</sup> per l'ossido di europio, a fronte di una densità del piombo non inferiore a 9 g/cm<sup>3</sup> fino alla temperatura di 1550 °C (Tabella 1) [2].

Di conseguenza, non essendosi verificate interazioni di natura chimica con il piombo, è naturale che tutte le specie prese in esame “galleggiasse” sul fuso.

Sulla base di tali considerazioni, qualora, come è probabile, non si avessero interazioni chimiche tra l'ossido di uranio (IV) e il piombo fuso, UO<sub>2</sub> (densità 10.97 g/cm<sup>3</sup> a temperatura ambiente) dovrebbe andare a fondo o, quantomeno, non galleggiare sulla superficie del piombo.

**Tabella 1. Densità del piombo in funzione della temperatura [2]**

Stato solido		Stato liquido			
Temperatura, °C	Densità, g/cm <sup>3</sup>	Temperatura, °C	Densità, g/cm <sup>3</sup>	Temperatura, °C	Densità, g/cm <sup>3</sup>
20	11.35	330	10.669	1100	8.646
327.40 (p.f.)	11.005	400	10.571	1200	9.534
		500	10.442	1300	9.424
		600	10.323	1400	9.370
		700	10.206	1500	9.318
		800	10.091	1550	9.264
		900	9.978		

## BIBLIOGRAFIA CAPITOLO 1

- [1] F.C. Iglesias, B.J. Lewis, P.J. Reid, P. Elder (1999), “Fission Product release mechanisms during reactor accident conditions”, Journal of Nuclear Materials 270, 21-38
- [2] A. Orzes, “Caratterizzazione del piombo”, Università degli Studi di Trento, Facoltà di Ingegneria, Corso di insegnamento di Metallurgia dei Metalli non ferrosi, dal sito web: <http://www.ing.unitn.it/~colombo/Relazione%20ORZES/CARATTERIZZAZIONE%20EL%20PIOMBO.html>
- [3] [http://www.crct.polymtl.ca/fact/documentation/SGTE/SGTE\\_Figs.htm](http://www.crct.polymtl.ca/fact/documentation/SGTE/SGTE_Figs.htm)
- [4] J.-C. Lin, K.C. Hsieh, R.C. Sharma, and Y.A. Chang, from Binary Alloy Phase Diagrams, p. 1851.

## 2. INTERAZIONE TRA PRODOTTI DI FISSIONE VOLATILI E REFRIGERANTE

### 2.1 Abbattimento degli off-gas

Lo sviluppo di prodotti di fissione volatili da impianti nucleari si verifica sia durante il normale esercizio degli impianti, sia, a maggior ragione, a seguito di incidenti nucleari causati da improvvisi e repentini innalzamenti di temperatura. Esiste tuttavia la possibilità che tali sostanze vengano “catturate” e successivamente intrappolate in modo da eliminare o almeno ridurre il loro rilascio nell’ambiente. I prodotti chimici utilizzati a tale scopo devono possedere particolari requisiti, quali la resistenza alle alte temperature, alle radiazioni, nonché un’adeguata affinità chimica. Va evidenziato che **lo studio dei sistemi di abbattimento dei prodotti di fissione volatili e più in generale degli inquinanti non può ovviamente prescindere dal monitoraggio delle specie da abbattere a monte e a valle degli stessi.**

Nel presente rapporto vengono descritti i tradizionali metodi utilizzati per l’abbattimento di tali sostanze, e viene presentato lo sviluppo delle nuove tecnologie, verso cui si stanno indirizzando gli sforzi di ricerca.

### 2.2 Tecniche di abbattimento

Nel corso degli ultimi trent’anni sono state sviluppate diverse tecnologie a vari stadi di maturità per l’abbattimento degli off-gas. Il trattamento dei prodotti di fissione volatili in un impianto di riprocessamento deve essere indirizzato verso tre principali flussi gassosi. Il primo riguarda gli off-gas dal processo testa-coda (*head-end process*), che comprende lo *shear*, il *voloxidizer* opzionale e il dissolvente. Complessivamente il sistema è denominato dissolvente degli off-gas (DOG). Il secondo è il contenitore degli off-gas (vessel off-gas, VOG), che riunisce tutte le apparecchiature di processo e l’aria strumentale impiegata nei gorgogliatori, negli scarichi, ecc. Il terzo è il ventilatore di cella, che fornisce il confinamento alla cella di processo. Ognuno di questi presenta caratteristiche uniche e peculiarità di processo, sebbene i radionuclidi da catturare possano trovarsi in uno o più di questi flussi. Ne consegue l’opportunità di esaminare separatamente le metodiche di cattura per ciascuna delle specie interessate.



Figura 1. Essiccanti di tipo 3A

### 2.2.1 Trizio

Esistono diverse tecnologie per la rimozione del trizio dagli off-gas [1]. In genere si usano essiccanti o setacci molecolari. Il solfato di calcio è uno dei possibili essiccanti. I setacci molecolari presentano un'elevata capacità di assorbire acqua: dal 10 al 20% sul peso secco di adsorbente. Gli essiccanti di tipo 3A (Figura 1) assorbono anche anidride carbonica a temperature significativamente inferiori alla temperatura ambiente. I setacci molecolari 3A si ottengono sostituendo i cationi potassio agli ioni sodio della struttura 4A, riducendo in tal modo le dimensioni effettive dei pori a  $\sim 3\text{\AA}$ , escludendo quindi i diametri  $>3\text{\AA}$ , quale, ad esempio, quello della molecola di etano.

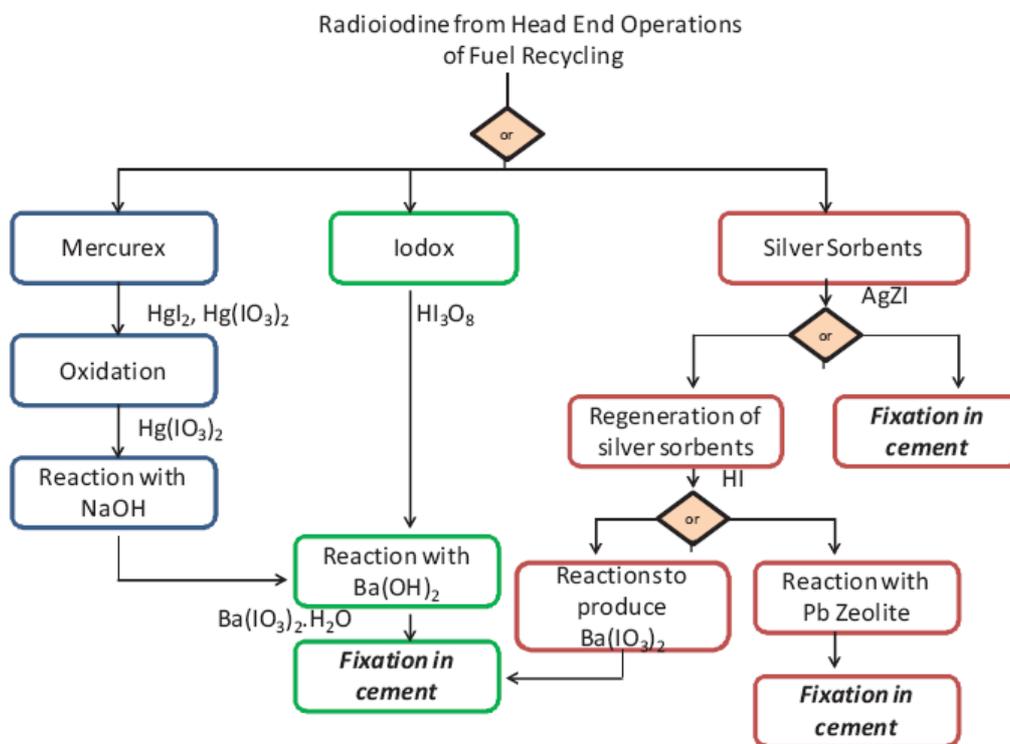


Figura 2. Tecnologie di separazione di iodio radioattivo da impianti di riprocessamento/riciclo [2]

### 2.2.2 Iodio

Numerose tecnologie sono state sviluppate per il recupero di  $^{129}\text{I}$  volatile, basate sullo scrubbing con soluzioni caustiche o acide e sull'assorbimento chimico mediante assorbitori rivestiti o impregnati con argento [2] (Figura 2). Tuttavia, al fine di raggiungere gli elevati fattori di decontaminazione (DF) richiesti dalle normative vigenti ( $>500$ ), occorre che lo iodio venga concentrato al massimo nel flusso di gas. La distribuzione di  $^{129}\text{I}$  nei gas e liquidi di processo è stata misurata nell'impianto di riprocessamento di Karlsruhe (WAK). Queste valutazioni indicano che da circa il 94 al 99% di  $^{129}\text{I}$  sta nel DOG, mentre la parte restante è distribuita nei rifiuti liquidi acquosi di alta, media e bassa attività. Mentre la

 <b>Ricerca Sistema Elettrico</b>	Sigla di identificazione	Rev.	Distrib.	Pag.	di
	ADPFISS – LP2 - 058	0	L	40	79

tecnologia di recupero primaria si applica al DOG, il VOG può richiedere un trattamento di recupero di  $^{129}\text{I}$  proveniente da altri stadi di processo e contenitori vari.

Diversi tipi di assorbitori di iodio sono stati studiati e sviluppati nel corso degli anni. Materiali porosi naturali e artificiali, quali zeolite, mordenite, allumina e gel di silice sono stati caricati con metalli (ad es., faujasite, AgX, e mordenite, AgZ) e acido silicico impregnato con argento (AC-6120).

Lo scrubbing caustico per il recupero di  $^{129}\text{I}$  è stato applicato nel Regno Unito (a Windscale e nell'impianto THORP (Thermal Oxide Reprocessing Plant) a Sellafield), in Francia (unità UP1 e UP2 a La Hague), e in Giappone (Power Reactor e Nuclear Fuel Development Corp (PNC) Tokai Reprocessing Plant).

La tecnologia IODOX (IODine OXidation) è stata sviluppata per l'applicazione al riprocessamento del combustibile del fast breedere reactor a metallo liquido (LMFBR), dove il combustibile spento sarebbe stato processato entro 180 giorni dopo la rimozione dal reattore e avrebbe richiesto elevate fattori di decontaminazione per controllare il rilascio di  $^{129}\text{I}$  ( $>10^4$ ).

Il processo MERCUREX a sua volta è stato sviluppato per il trattamento del DOG dal processamento di combustibili a breve raffreddamento, dove sono richiesti altissimi fattori di decontaminazione ( $>10^5$ ).

### 2.2.3 Carbonio-14

Si ritiene che la maggior parte del  $^{14}\text{C}$  presente nel combustibile nucleare irraggiato derivi dalla  $\text{CO}_2$  nel DOG durante la dissoluzione del combustibile. Se si utilizza la voloxidation standard, circa il 50% del  $^{14}\text{C}$  viene rilasciato nel voloxidizer. Diverse tecnologie sono state sviluppate per la rimozione della  $\text{CO}_2$ . Queste comprendono lo scrubbing caustico, l'assorbimento con setacci molecolari, nonché il co-assorbimento/concentrazione, unitamente al recupero di  $^{85}\text{Kr}$ , seguito da fissazione chimica..

### 2.2.4 Krypton

Sono stati presi in esame diversi metodi per intrappolare  $^{85}\text{Kr}$  presente negli off-gas (Figura 3). In particolare la distillazione criogenica e l'adsorbimento selettivo in solventi sono stati oggetto di numerosi studi [2]. A sua volta, l'adsorbimento su carbone attivo presenta il vantaggio di una notevole semplicità ed è ampiamente utilizzato nei reattori per consentire il decadimento degli isotopi a vita breve, mentre il Kr-85 viene scaricato nell'atmosfera. Inoltre, utilizzando due letti paralleli operanti in maniera ciclica nell'adsorbimento/desorbimento è possibile intrappolare kripton e xenon. Al tempo stesso, tuttavia, questo metodo necessita di notevoli volumi e comporta il rischio di incendio a seguito della presenza di agenti ossidanti.

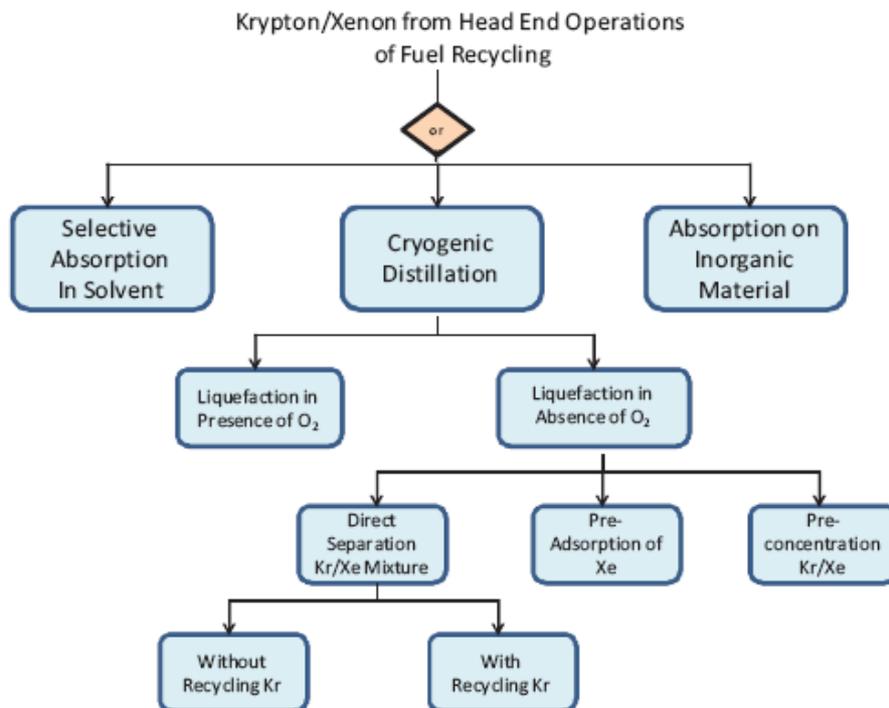


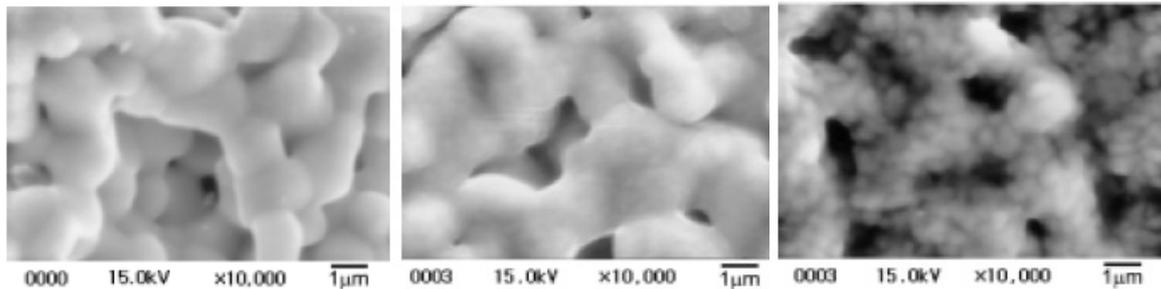
Figura 3. Tecnologie di separazione Krypton/Xenon da impianti di riprocessamento/riciclo

## 2.2.5 Composti semivolatili e particolato

Oltre alle specie gassose, un certo numero di sostanze “semivolatili” vengono rilasciate nel flusso degli off-gas. Queste comprendono ossidi di rutenio, cesio, tecnezio, tellurio e antimonio. Tra queste, quelle maggiormente studiate sono rutenio e cesio, le quali, tra l’altro, richiedono i più alti fattori di recupero. Le quantità rilasciate dipendono notevolmente dalle condizioni di processo. Ad esempio, nelle normali condizioni di voloxidation, vengono rilasciate solo frazioni trascurabili di krypton,  $^{14}\text{C}$ , e iodio. Ricerche svolte di recente negli Stati Uniti e in Korea hanno dimostrato che a temperature elevate e in condizioni ossidanti per  $\text{O}_2$  and  $\text{O}_3$  praticamente tutto  $^3\text{H}$ ,  $^{14}\text{C}$ ,  $^{85}\text{Kr}$ ,  $^{129}\text{I}$ ,  $^{99}\text{Tc}$ , rutenio e cesio vengono rilasciati negli off-gas, e che si volatilizzano anche frazioni significative di tellurio, rodio e molibdeno.

### 2.2.5.1 Rutenio

Filtri di yttria sono stati proposti per la cattura di ossidi di rutenio allo stato gassoso (Figura 4) [4]. Il composto di rutenio che si forma sul filtro a base di yttria, all’aria e al di sopra di  $900\text{ }^\circ\text{C}$  è stato determinato come  $\text{Y}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$  con struttura di ipocloro. Si ritiene che questo tipo di filtro sia in grado di offrire un materiale stabile capace di intrappolare efficacemente la volatilità del rutenio, a seguito del suo inglobamento in un reticolo di elevata stabilità nelle condizioni sopra indicate. Risultati analitici hanno dimostrato che la concentrazione del rutenio su ambedue i lati del filtro diminuisce linearmente al crescere della velocità superficiale dell’aria, e che la concentrazione nel lato retrostante del filtro è più bassa rispetto a quella frontale per circa il 30-45%. I risultati dell’analisi termogravimetrica sul rutenio intrappolato in un filtro di Yttria indicano una perdita in peso del 5.8% fino a  $1400\text{ }^\circ\text{C}$ , molto probabilmente dovuta alla formazione della fase di  $\text{Y}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$  termicamente stabile.



**Figura 4. Fotografie al microscopio elettronico di fibre di yttria prima (a sinistra), dopo intrappolamento a 950°C (nel centro), e dopo intrappolamento a 1100°C (a destra) di ossidi di rutenio [4]**

### 2.2.5.2 Cesio

La sperimentazione effettuata recentemente in Korea [5] ha permesso di determinare le caratteristiche di intrappolamento e la temperatura minima di reazione con filtri di ceneri volanti (*fly ash filters*) del cesio gassoso prodotto da diversi composti del cesio. I risultati dell'intrappolamento, da parte dei filtri, del cesio gassoso derivante da silicato di cesio, CsI e CsOH indicano la formazione di pollucite ( $CsAlSi_2O_6$ ) e Cs-nefelina ( $CsAlSiO_4$ ) come principali composti (Figura 5). La temperatura minima di reazione tra le ceneri volanti del filtro e il cesio gassoso derivante da silicato di cesio, CsI e CsOH è risultata pari a circa 600°C.



**Figura 5. Fotografie dei filtri contenenti ceneri volanti prima (a sinistra) e dopo (a destra) l'intrappolamento di cesio gassoso [5]**

### 2.2.6 Rifiuti derivanti dall'abbattimento degli off-gas

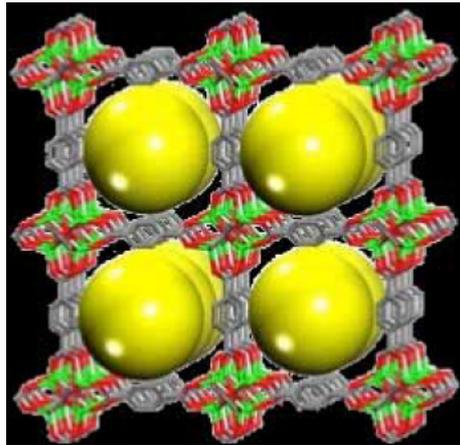
Una volta "catturati" mediante l'impiego di assorbitori di varia natura, gli off-gas danno luogo a rifiuti radioattivi che necessitano di un adeguato condizionamento (qualora la sostanza "intrappolante" non possieda caratteristiche idonee) e del successivo smaltimento. Va osservato che allo stato attuale i maggiori sforzi di ricerca si sono concentrati sui materiali derivanti dall'abbattimento dello iodio, per il trattamento dei quali la Tabella 1 presenta un'ampia sintesi. Relativamente alle altre sostanze assorbenti si ricorre generalmente al condizionamento in matrici cementizie.

**Tabella 1. Tecniche di immobilizzazione dello iodio radioattivo [6]**

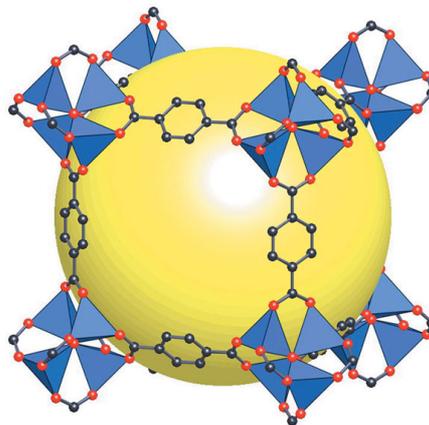
Iodine Immobilization Techniques		Chemical composition		Conceptual drawing of Iodine Confinement
		Raw material	Waste form	
A	HIP*) treatment of waste silver-adsorbent *)Hot isostatic pressing	Waste silver-adsorbent (= Silica gel/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , AgI)	SiO <sub>2</sub> (quartz), AgI (14wt%-Iodine)	
B	Low temperature vitrification with AgI	AgI : Ag <sub>4</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> =3 : 1 (mol ratio)	3AgI-2Ag <sub>2</sub> O-P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> glass (30wt%-Iodine)	
C	High performance cement solidification with iodine (IO <sub>3</sub> <sup>-</sup> )	Alumina cement/CaSO <sub>4</sub> · 2H <sub>2</sub> O=100/15.5 Liquid:NaIO <sub>3</sub> 0.4mol/L Liquid/cement=0.56	AFm:10wt% AFt :46wt% Al(OH) <sub>3</sub> :44wt% (1.85wt%-Iodine)	
D	Low temperature vitrification with BiPbO <sub>2</sub> I	• glass frit : BPI =91 : 9 (wt %) • glass frit PbO : B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : ZnO =65 : 30 : 5 (mol %)	6.5PbO-3B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -0.5ZnO glass, BiPbO <sub>2</sub> I (2wt%-Iodine)	
E	Synthesis of iodine sodalite	NaAlO <sub>2</sub> : SiO <sub>2</sub> : NaI = 3 : 3 : 1 (mol ratio)	Na <sub>8</sub> (AlSiO <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> I <sub>2</sub> (11wt%-Iodine)	

### 2.3 Prospettive future: nanomateriali

Una serie di problematiche sono state sollevate di recente circa la reale efficacia dei materiali attualmente impiegati come assorbenti. Ad esempio, sulla base di modelli di assorbimento, si è constatato che la diffusione dello iodio all'interno di particelle di zeolite è alquanto lenta, pari a soli  $2 \times 10^{-14}$  cm<sup>2</sup>/s, con conseguenti probabili limitazioni del processo di adsorbimento. Dal canto suo, la stabilità della zeolite scambiata con argento rappresenta anch'essa un problema. Ad esempio, la faujasite scambiata con argento (AgX) si decompone in presenza di NO<sub>x</sub> e vapor d'acqua. Inoltre AgX non presenta una soddisfacente stabilità termica durante la rigenerazione. E ancora, la natura fibrosa della mordenite può rappresentare un rischio da inalazione. Silice e allumina impregnate con argento catturano lo iodio con formazione di AgI sulla superficie dei granuli. L'elevato rilascio di iodio da questi materiali può rappresentare un rischio potenziale se gli stessi vengono utilizzati direttamente come materiali per lo smaltimento. Allo stato attuale non esiste alcun criterio per lo smaltimento finale degli stessi.

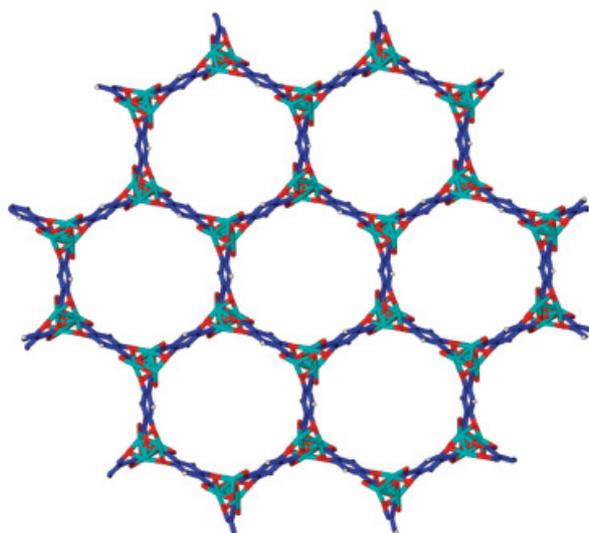


**Figura 6. Strutture metallorganiche isoreticolari per lo stoccaggio di gas [7]**



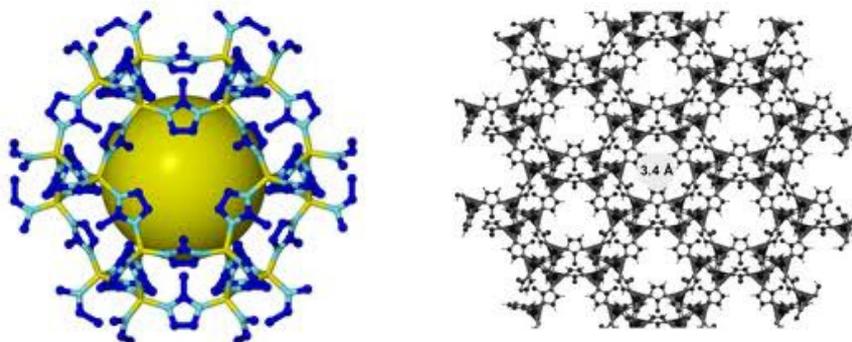
**Figura 7. La struttura del MOF-5 presentata come tetraedri di  $ZnO_4$  (poliedri di colore azzurro) uniti da legami con dicarbossilato di benzene (atomi di O in rosso e di C in nero), dando luogo ad un'ampia struttura cubica in 3D con pori interconnessi aventi un'apertura di 8 Å di larghezza e 12 Å di diametro (sfera gialla, rappresentante la sfera più grande che i pori possono occupare senza coincidere con l'ampiezza di van der Waals della struttura) [8]**

Materiali meno complessi e più facilmente sintetizzabili per la separazione e cattura dei prodotti di fissione volatili sono attualmente di grande interesse per una produzione su scala industriale. Materiali a base di carbonio, aerogeli di silice e di elementi del VI Gruppo stanno acquisendo un interesse sempre maggiore. Studi sul “come” e “perché” questi materiali nanoporosi siano particolarmente adatti alla cattura di gas di origine nucleare hanno permesso di dare risposte ai fini della commercializzazione degli stessi e all'ottimizzazione di altri materiali nanoporosi per i loro impieghi con i gas suddetti. Ciò ha portato all'esplorazione di matrici metallorganiche (MOF) per la cattura dei gas di fissione nel riprocessamento del combustibile nucleare (Figura 6).



**Figura 8. Struttura reticolare ad alveare di NiDOBDC (Sale di nickel dell'acido 2,5-dihydroxyterephthalic) [9]**

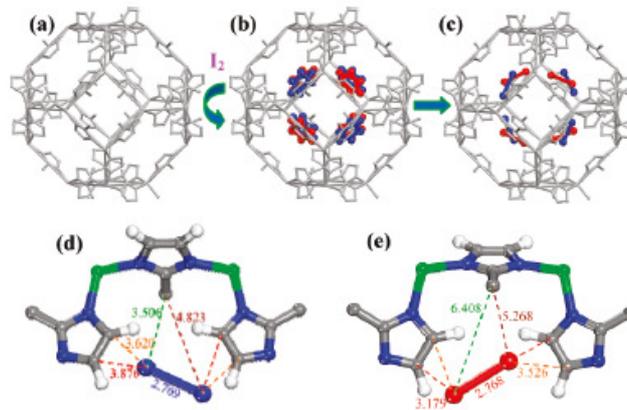
Due ben note strutture metallorganiche (MOF-5 e NiDOBDC) sono state sintetizzate e studiate per una facile cattura e separazione dello xenon. I risultati indicano che le molecole di NiDOBDC assorbono significativamente molto più xenon del MOF-5, e sono più selettive per lo xenon rispetto al kripton di quanto non avvenga per il carbone attivo.



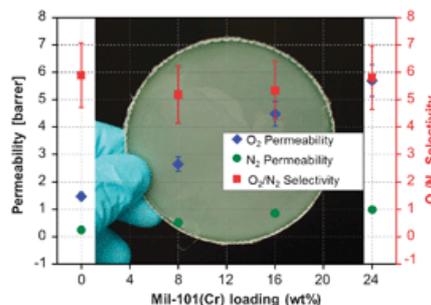
**Figura 9. Vista in 3D di ZIF-8 (a sinistra) [10] e relativa struttura calcolata sulla base di dati cristallografici (a destra) [11]**

La combinazione di modellistica avanzata e sintesi/caratterizzazione con le specie gassose ha aperto la strada dei materiali nano porosi ad applicazioni nel campo nucleare. Ad esempio, studi su ZIF-8 (una struttura zeolitica dell'imidazolo, molecola metallorganica con piccole aperture porose di tipo zeolitico, sull'ordine delle dimensioni della molecola di I<sub>2</sub> gassoso, Figura 9) rispetto allo iodio gassoso mostrano che la questa struttura possiede una resistenza strutturale per elevati assorbimenti e ritenzioni di gas (nessun desorbimento di I<sub>2</sub> [10,11]).

Studi recenti dimostrano inoltre che una pressione meccanica rende amorfa la molecola di I<sub>2</sub>-ZIF-8, ma lo iodio rimane catturato ed è trattenuto all'interno del materiale più a lungo di quanto non faccia la stessa molecola allo stato cristallino, rendendo il materiale adatto alla cattura ed allo stoccaggio dello iodio nel medesimo stadio [12].



**Figura 10. (a) Modello molecolare a sfere della struttura attivata prima dell'assorbimento di  $I_2$ . (b) Due singoli siti di assorbimento delle molecole di  $I_2$  all'interno del  $\alpha$ -cage, "Ia" (blu) e "Ib" (rosso). (c) Effettiva struttura molecolare (atomi di H tralasciati per chiarezza). (d, e) Distanze  $I_2 \cdots$  struttura a (d) sito Ia e (e) sito Ib. Gli atomi H dei gruppi  $-CH_3$  sono stati tralasciati per chiarezza. Zn, verde; C, grigio; N, blu; H, bianco [12]**

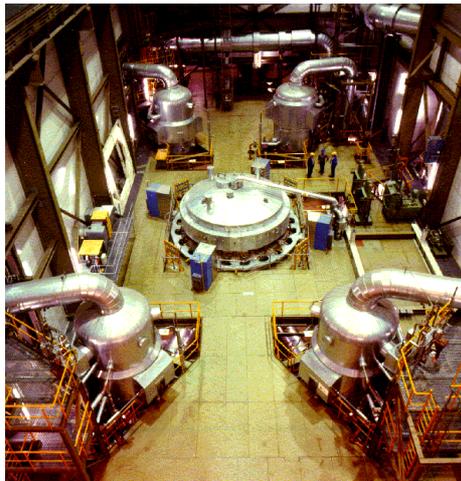


**Figura 11. Struttura del MIL-101 (Molecola metallorganica di Chromo (III) Tereftalato (a sinistra). I microcristalli MIL-101 stabili all'acqua aderiscono bene al polisolfone (PSF) e danno luogo ad una membrana molto resistente in matrice mista MIL-101-PSF per la separazione  $O_2/N_2$  con una selettività di 5–6 ed un aumento di permeabilità ad  $O_2$  di un fattore da 4 ad oltre 6 per carichi di MIL-101 del 24% (a destra) [13]**

Dati strutturali per la realizzazione di MOF su larga scala vengono attualmente utilizzati da un certo numero di ricercatori per la scelta di MOF da utilizzare nella separazione selettiva di gas radiologici [X]. In concomitanza, la formulazione di MOF basata su previsioni di assorbimento competitivo di vari gas nobili ha portato al successo degli studi sulla separazione Kr/Xe [X]. La capacità di trasferire la ricerca sui materiali nano porosi dall'industria chimica e petrolchimica alle applicazioni nel ciclo del combustibile nucleare può avvenire con successo nel campo delle membrane a matrice mista per l'accresciuta permeabilità del gas. Ad esempio, MOF ad ampia porosità sono stati inglobati con successo in membrane polimeriche per la separazione  $O_2/N_2$  [X]; l'applicazione ai prodotti di fissione volatile si presenta come il logico passaggio successivo.

Da un punto di vista generale, molecole metallorganiche hanno dimostrato un'elevata capacità di assorbimento ed applicabilità ad elementi volatili diversi. Tuttavia, il comportamento nel lungo periodo della struttura organica in un campo ad elevato calore ed alte radiazioni non è noto. Con questo obiettivo, i ricercatori dei Sandia National Laboratories hanno sviluppato una nuova generazione di materiali assorbenti per

radionuclidi con elevate prestazioni, da utilizzare nel campo del riprocessamento e smaltimento di rifiuti nucleari. Una serie di nano materiali compositi inorganici (SNL-NCP) sono stati preparati per intrappolare efficacemente vari radionuclidi, compresi  $^{129}\text{I}$  gassoso e  $^{99}\text{Tc}$  anionico [14]. Di notevole importanza il fatto che, dopo l'assorbimento dei radionuclidi questi materiali possono essere facilmente convertiti in rifiuti finali nano strutturati, con prevedibile capacità di contenere un'ampia gamma di radionuclidi con elevato carico di rifiuti (*high waste loading*) e basso tasso di lisciviazione (*low leach rate*).



**Figura 12. Foto di Upper Plenum Test Facility [15]**

Un campo estremamente interessante di sviluppo tecnologico riguarda la formulazione di materiali nanoporosi per la cattura di gas di fissione nel *plenum* di un reattore nucleare (la zona vuota al di sopra delle barre di combustibile (Figura 12)). La capacità di sviluppare un materiale di separazione meccanicamente, termicamente e radiologicamente stabile, capace di sostenere il carico radiologico in prossimità degli elementi di combustibile è di grande interesse come metodo per rimuovere efficacemente i gas di fissione all'atto della loro formazione. Un tipo di materiali alquanto promettenti è costituito dalle nano fibre nano porose di ceramica in ossido di titanio, sviluppato presso i Sandia National Laboratories [7]. In virtù della loro cristallinità, dei nanopori in scala di mesopori (interpori da 5-10 nm; intrapori da 100 nm) e della loro capacità di funzionalizzazione (zeoliti, nano particelle di Ag), questi materiali sono verosimilmente adatti per sostenere le condizioni imposte dal *plenum*.

## 2.4 Conclusioni

Quanto sommariamente descritto nel presente rapporto dimostra come nel campo degli assorbitori o abbattitori di off-gas e sostanze volatili si possa fare una distinzione tra sostanze tradizionalmente utilizzate e collaudate da decenni, e prodotti di nuova concezione e formulazione.

A questo riguardo va osservato come, dal punto di vista dello sviluppo di tecnologie di abbattimento, gli sforzi di ricerca e sviluppo vadano effettivamente indirizzati verso la preparazione di materiali nano strutturati e di superfici ed analisi sia teorica che sperimentale a livello micro strutturale; per quanto riguarda invece l'utilizzo delle tecnologie di abbattimento, oltre che acquisire lo stato dell'arte sui materiali e produttori, è necessario provare i sistemi di abbattimento in definiti range di esercizio e altrettanto

 <b>Ricerca Sistema Elettrico</b>	<b>Sigla di identificazione</b>	<b>Rev.</b>	<b>Distrib.</b>	<b>Pag.</b>	<b>di</b>
	ADPFISS – LP2 - 058	0	L	48	79

definite geometrie, misurando in ingresso ed uscita portate e concentrazioni a livelli di ppm ed anche meno.

In attività di verifica delle prestazioni, l'influenza dei parametri fisici (umidità, temperatura, velocità ecc.) costituirà parte integrante dell'attività di ricerca in termini di progetto delle campagne di prova.

## **2.5 Interazioni tra prodotti di fissione volatili e refrigerante: prove sperimentali con l'impianto OGATA (Off-GAs Treatment Apparatus)**

### **2.5.1 Introduzione**

Presso il Centro Ricerche Casaccia dell'ENEA è stato allestito un impianto pilota, denominato OGATA (Off-GAs Treatment Apparatus), per l'esecuzione di alcune prove sperimentali finalizzate allo studio dell'interazione con il piombo fuso ed alla successiva cattura di elementi volatili, individuando i parametri di prova.

L'impianto consta essenzialmente di tre fornelli: il primo, operante quale generatore di elementi e/o sostanze volatili; il secondo, nel quale viene fuso il piombo; il terzo, utilizzato quale "trappola" ad alta temperatura per la "cattura" di tali sostanze.

E' possibile, con tale impianto, eseguire esperienze su Cesio, Iodio, e Antimonio.

#### Cesio

Nel primo fornello viene posto del cesio cloruro, riscaldato alla temperatura di 900 °C; la sostanza volatile, spinta da un gas, passa attraverso un tubo in acciaio inox e raggiunge un secondo fornello contenente Zeolite 4A in pellets, mantenuta alla temperatura di 520 °C. Tale zeolite è in grado di trattenere il cesio volatile, anche se una quota parte può oltrepassarla e raggiungere una soluzione acquosa di acido nitrico 0.1M, capace di trattenere il residuo. A valle del sistema una pompa provvede a creare un vuoto che favorisce il flusso del gas.

#### Iodio

Nel primo fornello viene posto ioduro di potassio o ioduro di cesio, riscaldato alla temperatura di 900 °C; il secondo fornello contiene piombo fuso; il terzo, mantenuto a 150 °C, contiene invece una zeolite, mordenite, rivestita di argento, con cui lo iodio gassoso forma il rispettivo ioduro. A valle dell'impianto viene collegata anche in questo caso una bottiglia contenente soluzione di acido nitrico 0.1M per trattenere lo iodio residuo.

#### Antimonio

In un fornello viene posto antimonio metallico, riscaldato ad una temperatura di circa 1000 °C. A differenza degli esperimenti precedenti, la sostanza volatile, dopo gorgogliamento nel piombo fuso, raggiunge direttamente una bottiglia contenente una opportuna soluzione in grado di trattenere il metallo.

In tutte le esperienze sommariamente descritte si può utilizzare argon o aria quale gas di trasporto, al fine di valutare le eventuali differenze. Un altro parametro di interesse è il flusso del gas, come pure la temperatura del primo fornello, nonché la durata dell'esperimento (prevista fra 30 e 60 minuti).

Nelle Tabelle 1-3 sono riportate le tensioni di vapore di alcune sostanze di interesse, oltre quelle sopramenzionate, unitamente ai relativi punti di fusione ed ebollizione.

**Tabella 1 – Tensioni di vapore di iodio molecolare, sali, e alcuni ossidi**

mm Hg	Temperatura, °C					
	I <sub>2</sub> m.p. 112.9°C b.p. 183°C	CsI m.p. 621°C b.p. 1280°C	CsCl m.p. 646°C b.p. 1300°C	KI m.p. 723°C b.p. 1324°C	Sb <sub>4</sub> O <sub>6</sub> m.p. 656°C b.p. 1425°C	SrO m.p. 2530°C b.p. 3000°C
<b>0.31</b>	<b>25.0</b>					
<b>1</b>	<b>38.7</b>	<b>738</b>	<b>744</b>	<b>745</b>	<b>574</b>	<b>2068</b>
<b>5</b>	<b>62.2</b>	<b>828</b>	<b>837</b>	<b>840</b>	<b>626</b>	<b>2189</b>
<b>10</b>	<b>73.2</b>	<b>873</b>	<b>884</b>	<b>887</b>	<b>666</b>	<b>2262</b>
<b>20</b>	<b>84.7</b>	<b>923</b>	<b>934</b>	<b>938</b>	<b>729</b>	<b>2333</b>
<b>40</b>	<b>97.5</b>	<b>976</b>	<b>989</b>	<b>995</b>	<b>812</b>	<b>2410</b>
<b>60</b>	<b>105.4</b>	<b>1009</b>	<b>1023</b>	<b>1030</b>		
<b>100</b>	<b>116.5</b>	<b>1055</b>	<b>1069</b>	<b>1080</b>		
<b>200</b>	<b>137.3</b>	<b>1124</b>	<b>1139</b>	<b>1152</b>		
<b>400</b>	<b>159.8</b>	<b>1200</b>	<b>1217</b>	<b>1238</b>		
<b>760</b>	<b>183.0</b>	<b>1280</b>	<b>1300</b>	<b>1324</b>		

**Tabella 2 – Tensione di vapore del piombo**

Pb (m.p. 327.5°C; b.p. 1744°C)			
mm Hg	t, °C	mm Hg	t, °C
<b>1</b>	<b>973</b>	<b>60</b>	<b>1358</b>
<b>5</b>	<b>1099</b>	<b>100</b>	<b>1421</b>
<b>10</b>	<b>1162</b>	<b>200</b>	<b>1519</b>
<b>20</b>	<b>1234</b>	<b>400</b>	<b>1630</b>
<b>40</b>	<b>1309</b>	<b>760</b>	<b>1744</b>

**Tabella 3 – Tensioni di vapore di alcuni metalli**

mm Hg	Temperatura, °C					
	Cd m.p. 320.9°C b.p. 765°C	Te m.p. 452°C b.p. 1087°C	Sb m.p. 630.5°C b.p. 1440°C	Ag m.p. 960.5°C b.p. 2212°C	Sn m.p. 231.9°C b.p. 2602°C	Mo m.p. 2623°C b.p. 4639°C
<b>1</b>	<b>394</b>	<b>520</b>	<b>886</b>	<b>1357</b>	<b>1492</b>	<b>3102</b>
<b>5</b>	<b>455</b>	<b>605</b>	<b>984</b>	<b>1500</b>	<b>1634</b>	<b>3393</b>
<b>10</b>	<b>484</b>	<b>650</b>	<b>1033</b>	<b>1575</b>	<b>1703</b>	<b>3535</b>
<b>20</b>	<b>516</b>	<b>697</b>	<b>1084</b>	<b>1658</b>	<b>1777</b>	<b>3690</b>
<b>40</b>	<b>553</b>	<b>753</b>	<b>1141</b>	<b>1743</b>	<b>1855</b>	<b>3859</b>
<b>60</b>	<b>578</b>	<b>789</b>	<b>1176</b>	<b>1795</b>	<b>1903</b>	<b>3964</b>
<b>100</b>	<b>611</b>	<b>838</b>	<b>1223</b>	<b>1865</b>	<b>1968</b>	<b>4109</b>
<b>200</b>	<b>658</b>	<b>910</b>	<b>1288</b>	<b>1971</b>	<b>2063</b>	<b>4322</b>
<b>400</b>	<b>711</b>	<b>997</b>	<b>1364</b>	<b>2090</b>	<b>2169</b>	<b>4553</b>

 <b>Ricerca Sistema Elettrico</b>	Sigla di identificazione	Rev.	Distrib.	Pag.	di
	ADPFISS – LP2 - 058	0	L	50	79

<b>760</b>	<b>765</b>	<b>1087</b>	<b>1440</b>	<b>2212</b>	<b>2270</b>	<b>4804</b>
------------	------------	-------------	-------------	-------------	-------------	-------------

## 2.5.2 Descrizione dell'impianto

OGATA è un impianto pilota modulare utilizzato per la produzione, trasporto e cattura dei gas di fissione che hanno origine negli impianti nucleari, in condizioni incidentali e non. Alcuni dei possibili assemblaggi dei suoi componenti sono illustrati nelle Figure 1 (a-d), mentre le foto degli stessi sono riportate in Figura 2.

I principali componenti dell'impianto sono:

Reattori: realizzati in acciaio inox vengono utilizzati per generare i gas o vapori da testare, come pure per la fusione del piombo (*coolant*).

Fornetti: trattasi di forni verticali della Ditta Mario Di Maio, impiegati dagli orafi per la fusione dei metalli preziosi. Possono raggiungere 1100 e 1200 °C. Sono stati opportunamente tarati mediante termocoppie chromel-alumel.

Trappole: trattasi di contenitori in acciaio inox, all'interno dei quali si trova un crogiolo in allumina contenente sostanze (quali Zeolite 4A o Ag-mordenite) in grado di "trattenere" le sostanze volatili; sono trappole anche i contenitori in vetro contenenti soluzioni – quali, ad es., HNO<sub>3</sub> 0.1 M – per la cattura dei residui di sostanze volatili non trattenute dalle relative trappole.

Pompa da vuoto: posta a valle dell'impianto è utilizzata in particolare per rimuovere l'umidità residua dalla Zeolite 4A prima del suo impiego per la cattura del cesio volatile; può essere impiegata anche per favorire il flusso di gas.

Bombole di Argon: poste all'esterno del locale che ospita l'impianto, sono collegate a quest'ultimo mediante apposita tubazione terminante con un manometro ed un regolatore di flusso.

Pompa per insufflaggio di aria: nel caso di esperienze in atmosfera di aria, la pompa permette di inviare la stessa ad un flusso variabile; è dotata di una valvola a spillo per regolare il flusso, e di n. 2 filtri per la purificazione dell'aria (filtro per la rimozione del particolato) e per la disidratazione della stessa (filtro a zeolite).

Flussimetro: del tipo rotometro a sfera, è posto in testa all'impianto e permette di visualizzare il flusso del gas di trasporto.

Manometro: permette di controllare la pressione del gas.

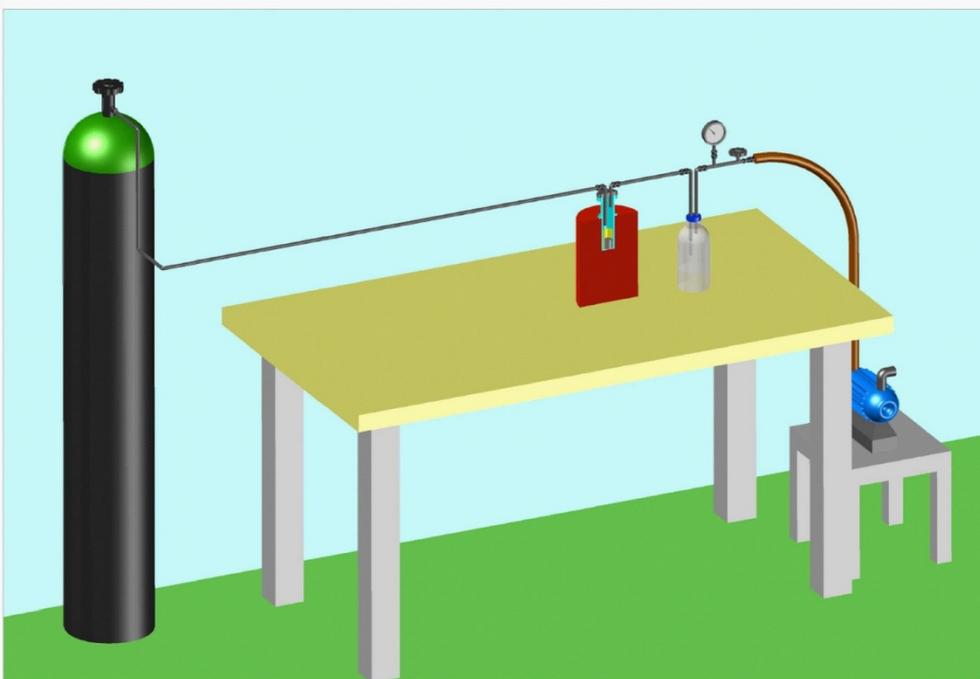
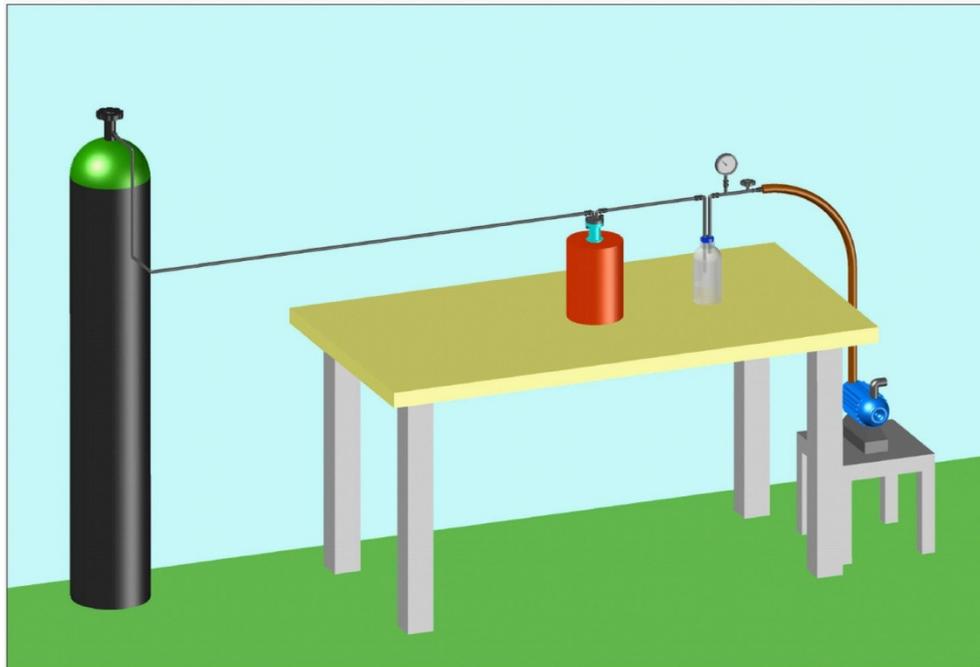
Coibenti: possono essere impiegati sia un materiale ecologico, utilizzabile fino a 800°C, temperatura oltre la quale si ha emissione di vapori, sia speciali mattoni refrattari caratterizzati da elevata lavorabilità per renderli adattabili ai vari componenti.

Valvole: di produzione SWAGELOCK, permettono il passaggio e/o l'interruzione del flusso dei gas tra i diversi componenti.

Piping: da 8 o 10 mm di diametro, in acciaio inox, collegano tra di loro i vari reattori e le trappole contenenti le soluzioni liquide.

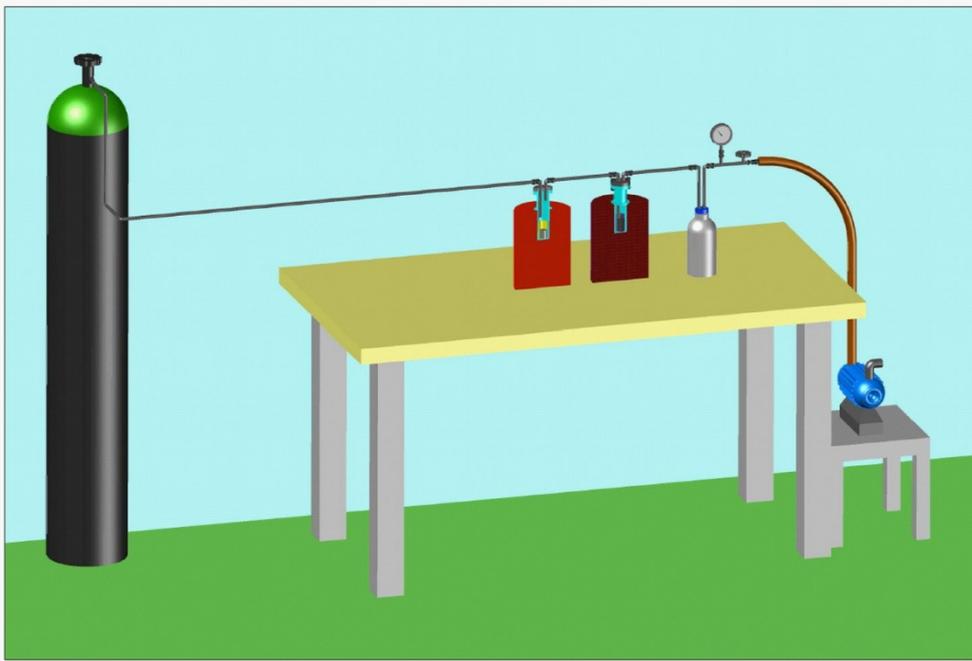
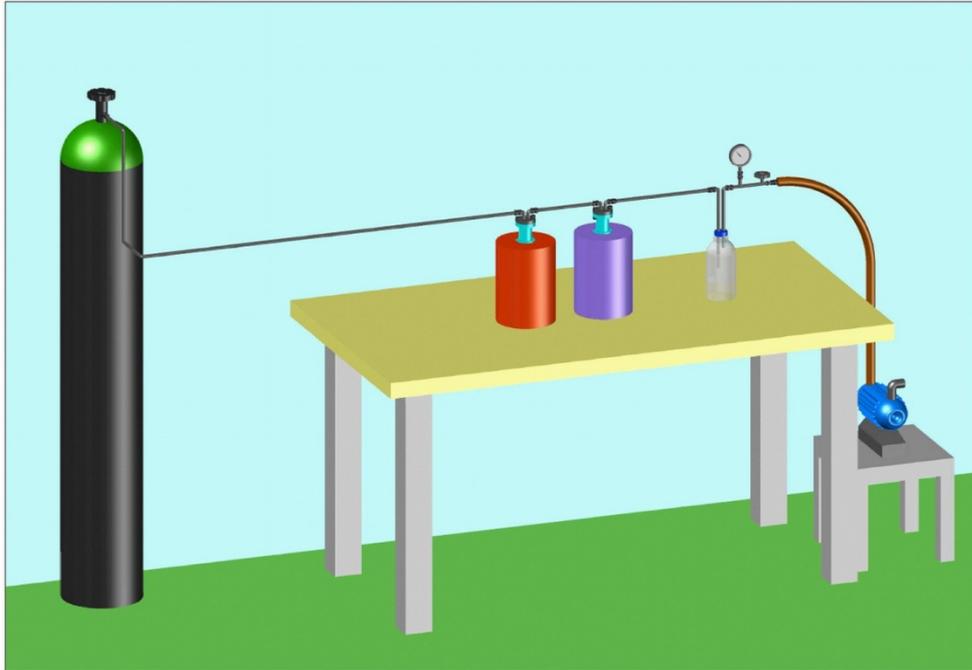
Guarnizioni: sono in rame, e permettono la chiusura ermetica dei reattori, evitando la fuoriuscita dei gas trasportati.

**Figura 1a – Possibili assemblaggi dell'impianto OGATA**



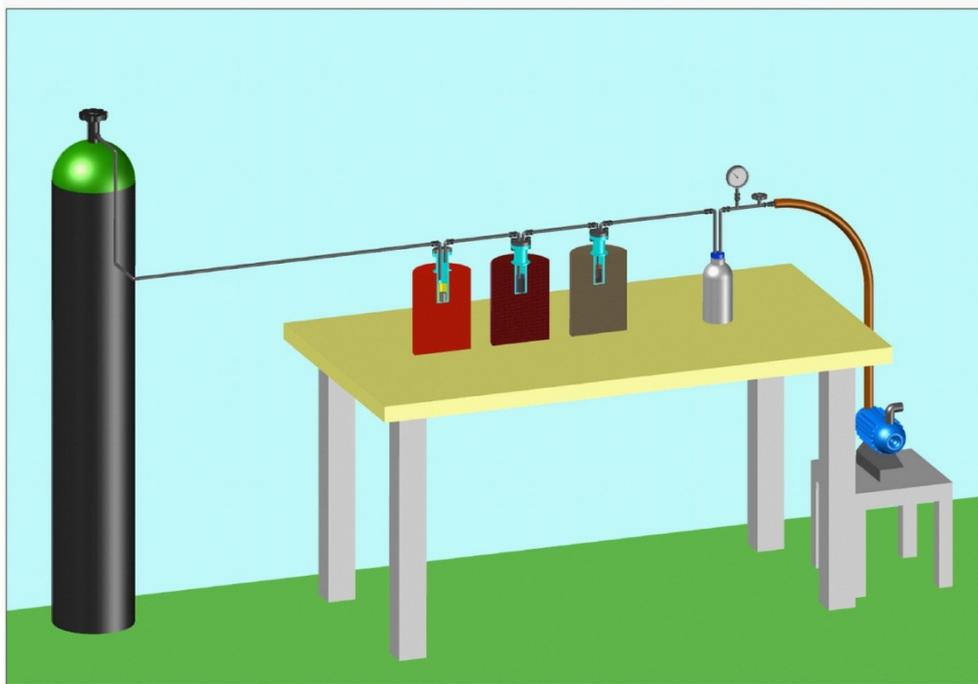
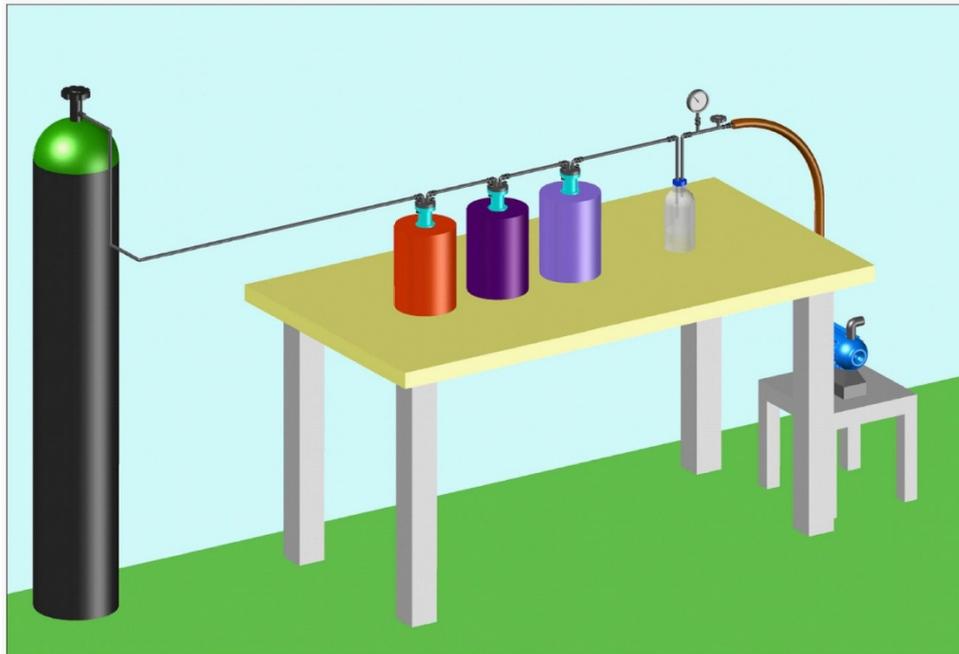
**Generatore di gas e trappola singola ad acido nitrico**  
(gas di trasporto: argon)

**Figura 1b – Possibili assemblaggi dell'impianto OGATA**



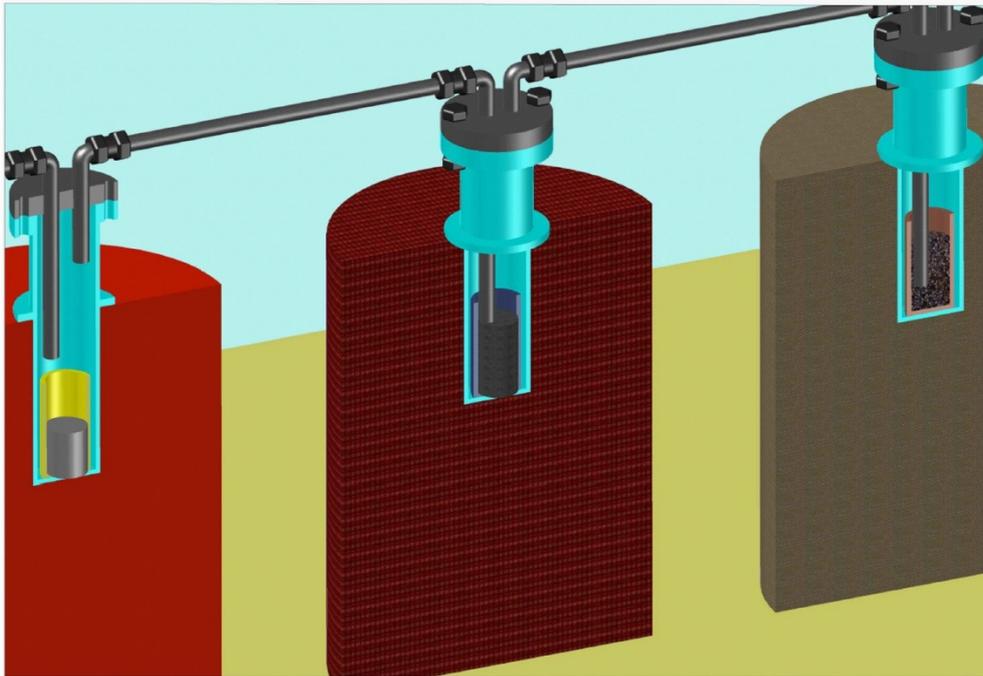
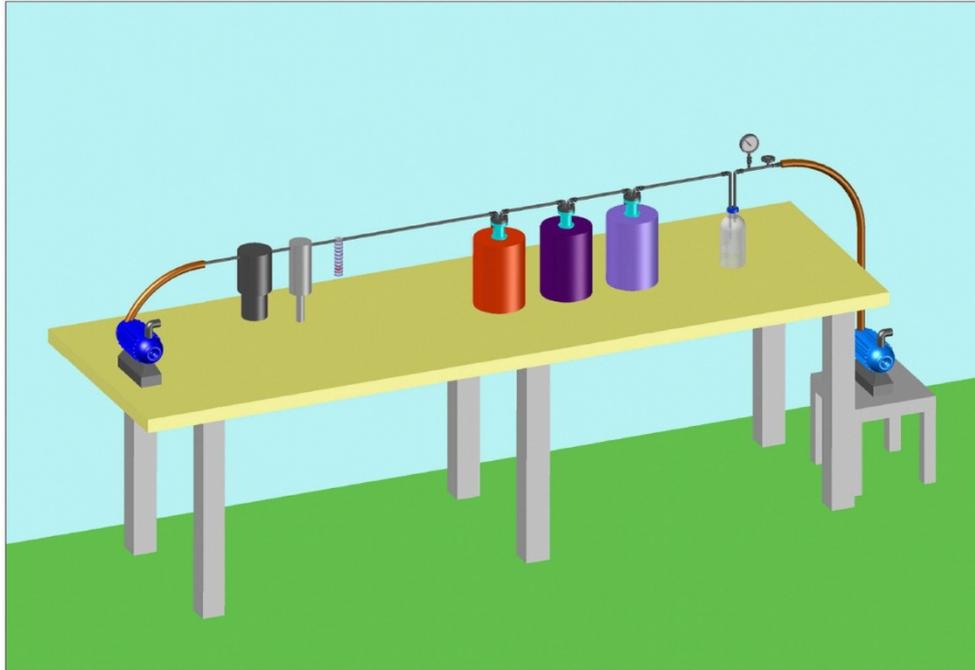
**Generatore di gas, fornello con piombo fuso e trappola singola ad acido nitrico**  
(gas di trasporto: argon)

**Figura 1c – Possibili assemblaggi dell’impianto OGATA**



**Generatore di gas, fornello per piombo fuso, trappola con zeolite a 520 C e trappola singola ad acido nitrico (gas di trasporto: argon)**

**Figura 1d – Possibili assemblaggi dell’impianto OGATA**



**Generatore di gas, fornello per piombo fuso, trappola con zeolite a 520 C e trappola singola ad acido nitrico (gas di trasporto: aria)**

**Figura 2 – Impianto OGATA e relativi componenti**



**Veduta d'insieme di uno degli assemblaggi dell'impianto OGATA**



**Parco bombole di Argon all'esterno dell'edificio che ospita l'impianto OGATA**



**Fornetto verticale operante fino a 1200°C**



**Fornetto verticale operante fino a 1100°C**



**Reattore e guarnizione in rame**



**Valvole SWAGELOCK**



**Piping**



**Reattore**



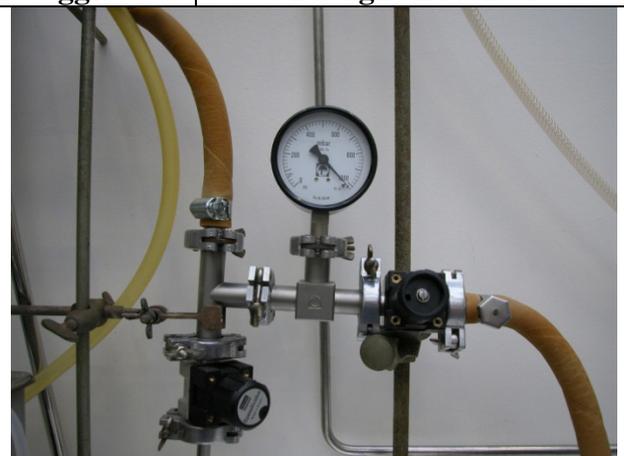
**Bottiglia di lavaggio**



**Bottiglia Drechsel**



**Pompa aspirante**



**Manometro**



**Pompa per insufflaggio d'aria con relativi filtri**



**Misuratore di flusso**



**Coibente ecologico**



**Mattoni refrattari**



**Mattoni refrattari**



**Mattone refrattario**

### 2.5.3 Esperienze con cloruro di cesio: descrizione e prime valutazioni

Le esperienze effettuate mediante cloruro di cesio sono descritte nelle Figure 3 (a-c). Le prove sono state condotte sotto un flusso di argon, per una durata di 45 minuti.

- 1) **10.0 g di CsCl in polvere, portati a 900 °C e trasferiti in soluzione 0.1M HNO<sub>3</sub>.**  
Su 10.01 g introdotti nel reattore si sono persi 0.54 g, pari al 5.39%. Analisi di Cs-1 e Cs-2 (prima e seconda bottiglia di lavaggio; 250 ml in ciascuna di 0.1M HNO<sub>3</sub>) sono in corso per verificare quanto cesio è stato trattenuto dalle soluzioni di acido nitrico.
- 2) **10.0 g di CsCl in polvere, portati a 900 °C e fatti passare attraverso 72.67 g di piombo fuso, mantenuto a 900 °C, quindi trasferiti in soluzione 0.1M HNO<sub>3</sub>.**  
Su 10.03 g si sono persi 0.21 g, pari al 2.09%. Analisi di Cs-3 e Cs-4 (prima e seconda bottiglia di lavaggio; 250 ml in ciascuna di 0.1M HNO<sub>3</sub>). Buona parte del CsCl si è condensata all'interno del reattore, prima di fuoriuscire dal medesimo.  
Di 72.67 g di Pb si sono persi 8.82 g, pari al 12.14%. Vapori di Pb hanno raggiunto le due bottiglie di lavaggio. Residui di Pb dalla prima bottiglia di lavaggio sono stati filtrati su filtro di carta e fotografati al microscopio ottico ed al SEM.
- 3) **10.0 g di CsCl in polvere, portati a 900 °C e fatti passare attraverso 10.0 g di Zeolite 4A in pellets a 520 °C, quindi trasferiti in soluzione 0.1M HNO<sub>3</sub>.**  
Su 10.01 g si sono persi 0.37 g, pari al 3.7%. Analisi di Cs-5 e Cs-6 (prima e seconda bottiglia di lavaggio; 250 ml in ciascuna di 0.1M HNO<sub>3</sub>). Buona parte del CsCl si è condensata all'interno, sia del primo che del secondo reattore, prima di fuoriuscire dai medesimi.  
Per quanto riguarda la Zeolite 4A, alcuni granuli hanno un colore biancastro anziché beige, segno evidente di "cattura" del cloruro di cesio. E' indispensabile eseguire lo spettro XRD delle polveri ottenute dalla triturazione.
- 4) **10.0 g di CsCl in polvere, portati a 900 °C e fatti passare attraverso 72.96 g di piombo fuso a 400 °C, quindi trasferiti in soluzione 0.1M HNO<sub>3</sub>.**  
Su 10.0 g di cesio cloruro si sono persi 0.25 g, pari al 2.5%. Dal piombo sono stati prelevati 2.0 g in trucioli, mediante trapano; il piombo è stato fatto fondere di nuovo nel fornello dell'impianto OGATA, facendolo attraversare da un leggero flusso di argon, in modo da valutare l'eventuale allontanamento del cesio in esso depositato. Al termine di questo trattamento sono stati prelevati altri 2.0 g in trucioli. I due campioni di piombo e la soluzione contenuta nella trappola di 0.1M HNO<sub>3</sub> sono stati sottoposti ad analisi mediante ICP-MS.

Sulla base delle evidenze derivanti dagli esperimenti eseguiti, si possono trarre, cautelativamente, le seguenti conclusioni:

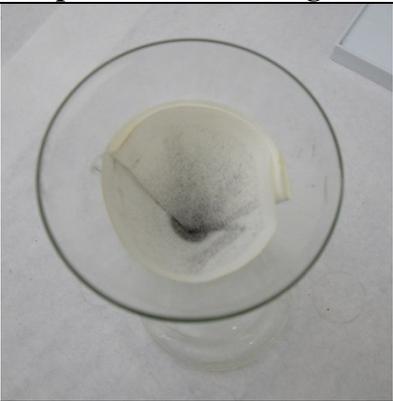
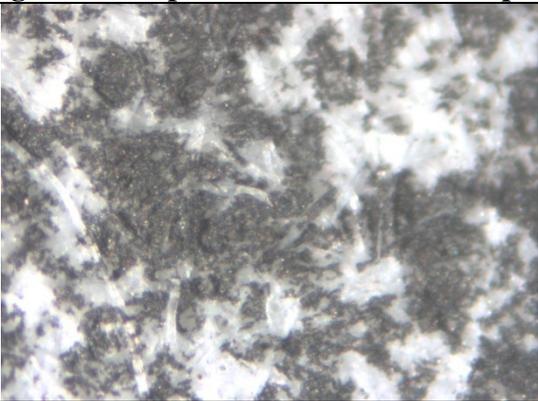
- A. Alla temperatura di 900 °C il cloruro di cesio è particolarmente volatile. Buona parte dei vapori condensano all'interno del reattore, mentre un residuo viene verosimilmente trattenuto dalle soluzioni di acido nitrico.
- B. Quando il cloruro di cesio volatile gorgoglia attraverso piombo fuso, mantenuto a 900 °C, non interagisce con quest'ultimo, ma condensa parzialmente all'interno del

 <b>Ricerca Sistema Elettrico</b>	<b>Sigla di identificazione</b>	<b>Rev.</b>	<b>Distrib.</b>	<b>Pag.</b>	<b>di</b>
	ADPFISS – LP2 - 058	0	L	59	79

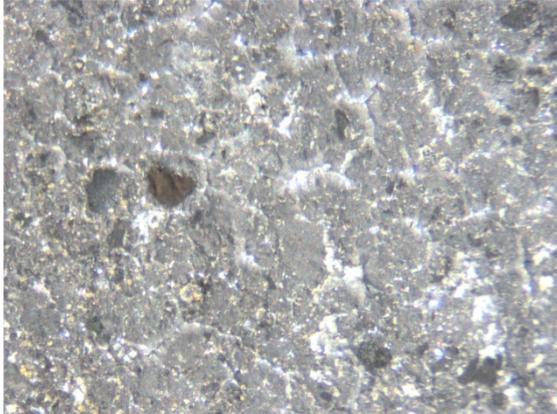
reattore. L'aliquota che fuoriesce dallo stesso viene "catturata" nelle bottiglie di lavaggio.

- C. La quota parte di cesio cloruro che raggiunge la trappola di Zeolite 4A, mantenuta alla temperatura di 520 °C, interagisce, anche se solo in parte, con la zeolite, sulla quale si deposita verosimilmente per adsorbimento superficiale (assai improbabile lo scambio ionico). L'entità dell'interazione tra il cesio cloruro e la zeolite dipende, molto probabilmente, dal flusso di gas, dall'altezza della colonna di zeolite e dall'impaccamento della stessa: tutti parametri che andrebbero ottimizzati.

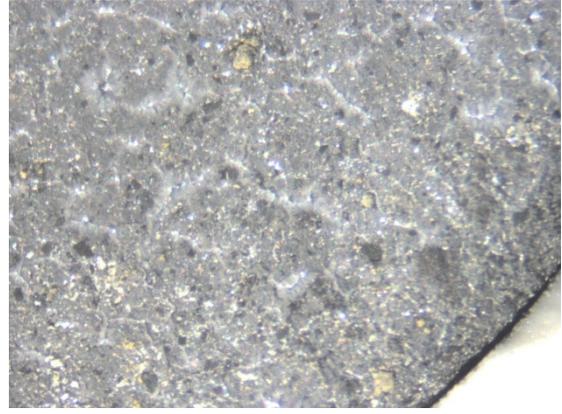
**Figura 3a – Esperimenti con CsCl**

	
<p><b>Fornetti impostati a 900°C</b></p>	<p><b>Sferette di piombo prima della fusione</b></p>
	
<p><b>Residui di piombo nella bottiglia Drechsel</b></p>	<p><b>Crogiolo con il piombo al termine della prova</b></p>
	
<p><b>Particelle di piombo sul filtro</b></p>	<p><b>Particelle di piombo sul filtro viste al microscopio (70 X)</b></p>
	
<p><b>CsCl condensato all'interno del reattore</b></p>	<p><b>Residuo di CsCl nel crogiolo</b></p>

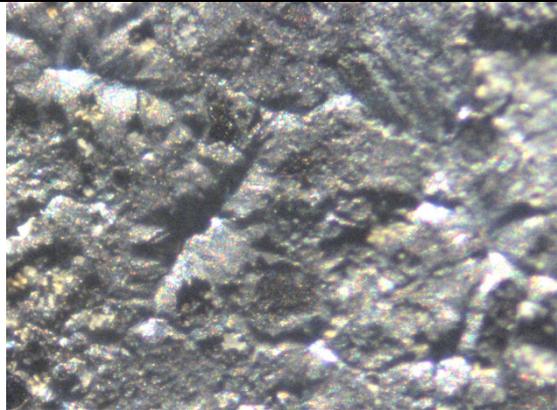
**Figura 3b – Superficie superiore e interna del piombo dopo esperimento con CsCl  
(Foto al microscopio ottico ed al SEM)**



**Superficie superiore (15 X)**



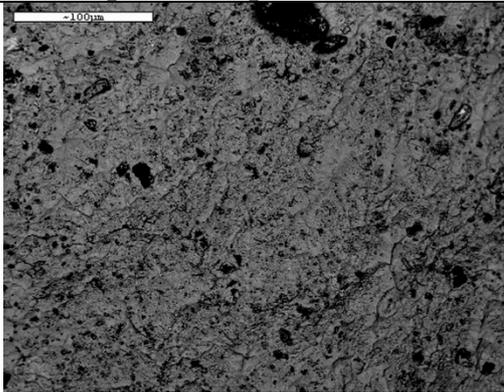
**Superficie superiore (15 X)**



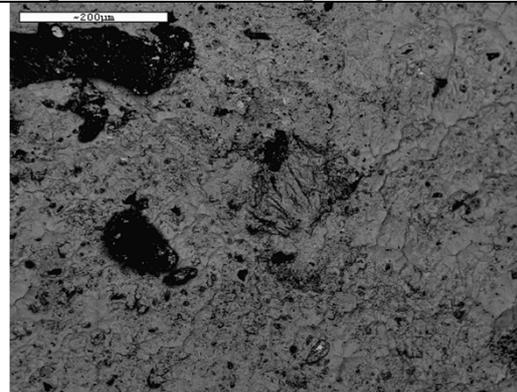
**Superficie superiore (30 X)**



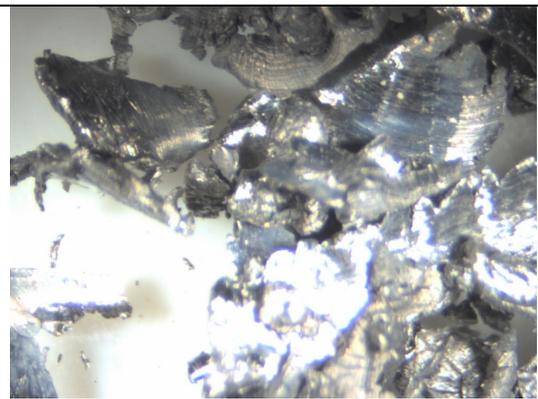
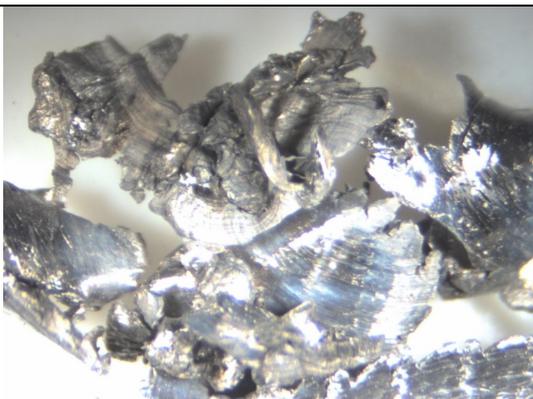
**Superficie interna dopo taglio (30 X)**



**Foto al SEM**



**Foto al SEM**



Sfridi di piombo prelevati con il trapano

Sfridi di piombo prelevati con il trapano

Figura 3c – Esperimenti con CsCl



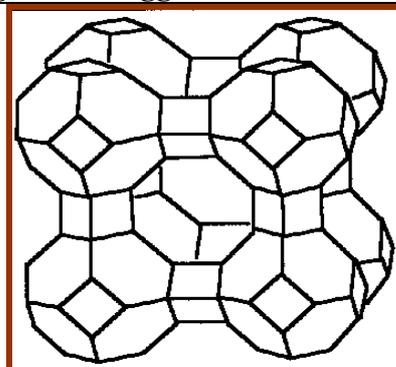
Fornetti impostati a 900 e 520°C



Bottiglie di lavaggio 1 e 2 con HNO<sub>3</sub> 0.1M



Granuli di Zeolite 4A



Reticolo cristallino di Zeolite 4A

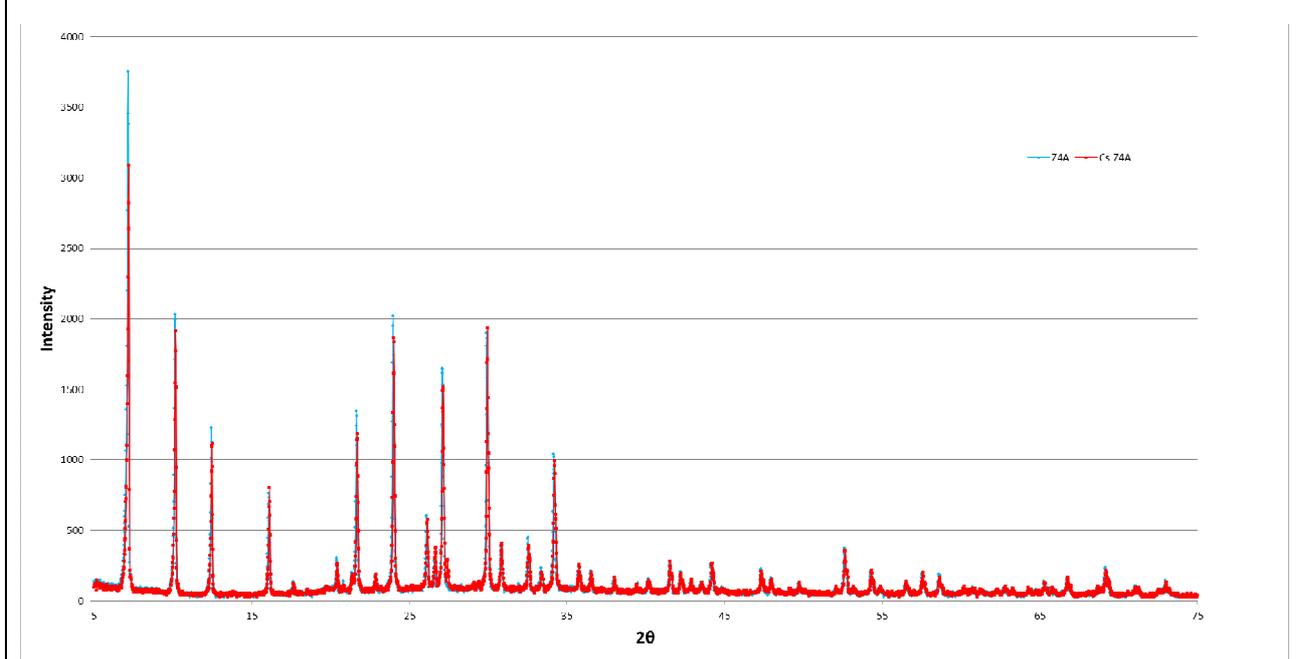


Residuo di CsCl nel crogiolo



Granuli di Z4A nel crogiolo al termine dell'esperienza

**Figura 3d – Spettri XRD della Zeolite-4A**



**Spettri XRD di Zeolite-4A prima e dopo la “cattura” del cesio volatile**

### 2.5.4 Esperienze con ioduro di potassio: descrizione e prime valutazioni

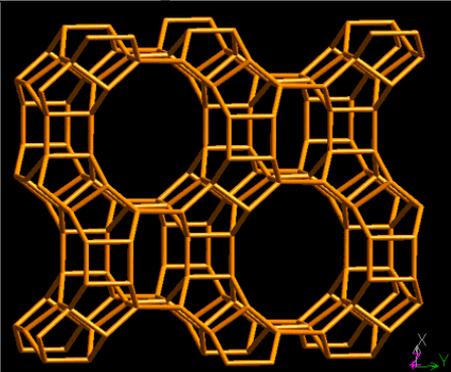
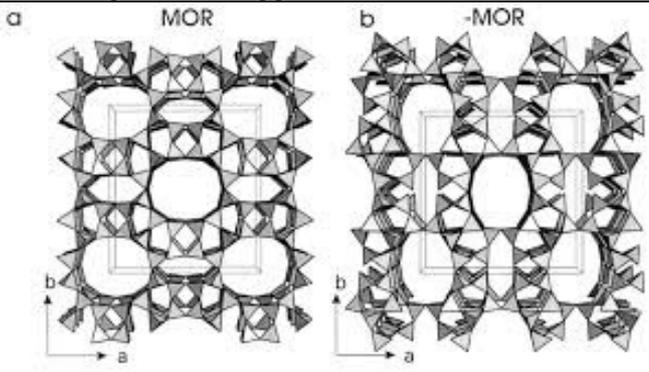
Le esperienze effettuate mediante ioduro di potassio sono descritte in Figura 4. Le prove sono state condotte sotto un flusso di argon, per una durata di 60 minuti.

G 10.01 di mordenite rivestita con argento (Ag.MOR) sono stati posti in un crogiolino di allumina, introdotto in uno dei fornetti dell'impianto OGATA. La zeolite è stata preventivamente disidratata, mediante riscaldamento alla temperatura di 300°C sotto flusso costante di argon. Il procedimento è durato 4 ore.

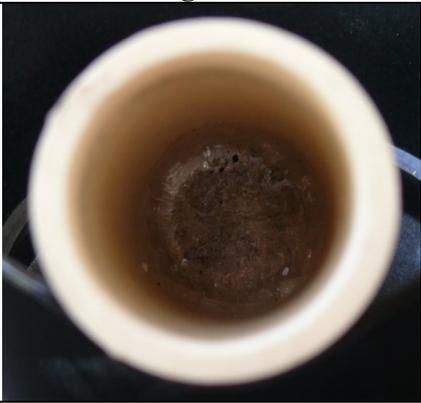
Al termine, il primo fornello contenente 10.0 g di ioduro di potassio è stato portato a 900°C, e i vapori di ioduro sono stati trasferiti, sotto costante flusso di argon, al secondo fornello, contenente Ag.MOR, mantenuto alla temperatura di 150°C.

Al termine dell'esperienza, durata 1 ora, e dopo raffreddamento, i crogiolini sono stati rimossi dai rispettivi fornetti. Lo ioduro di potassio aveva subito una perdita in peso di 0.71 g, pari al 7.09%.

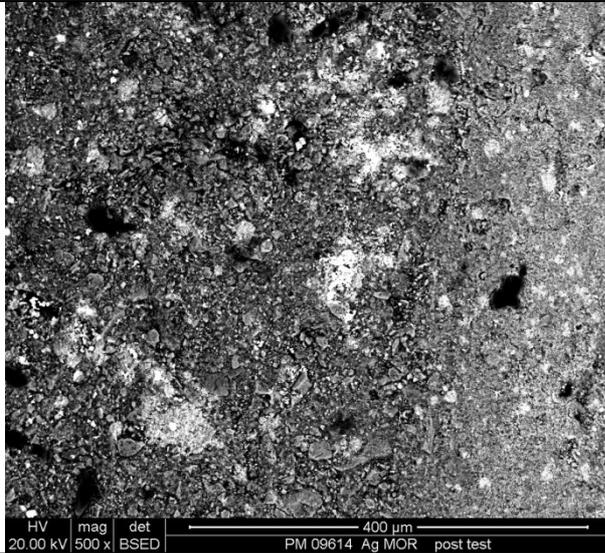
**Figura 4 – Esperimenti con KI**

	
<p><b>Fornetti impostati a 900 e 520°C</b></p>	<p><b>Bottiglie di lavaggio 1 e 2 con HNO<sub>3</sub> 0.1M</b></p>
	
<p><b>Reticolo cristallino della MORDENITE</b></p>	<p><b>Reticolo cristallino della MORDENITE</b></p>

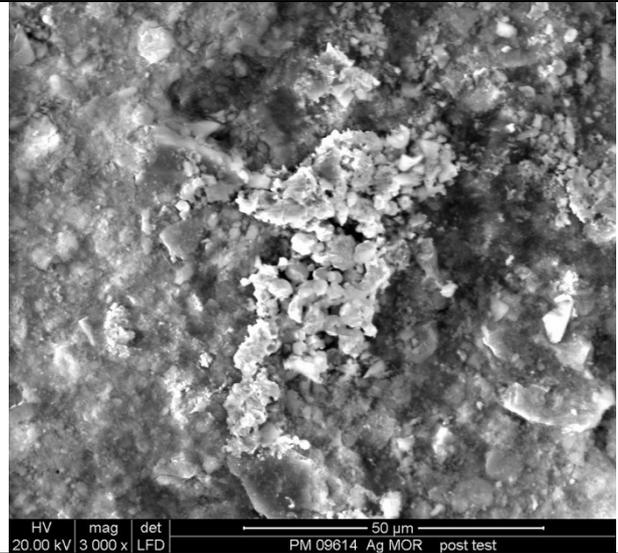
**Figura 4 – Esperimenti con KI (continua)**

	
<p><b>Granuli di Ag.MORDENITE</b></p>	<p><b>Granuli di AgI.MORDENITE al termine del test</b></p>
	
<p><b>Granuli di Ag.MORDENITE</b></p>	<p><b>Granuli di AgI.MORDENITE</b></p>
	
<p><b>Polvere di KI all'inizio del test</b></p>	<p><b>Residuo di KI nel crogiolo</b></p>

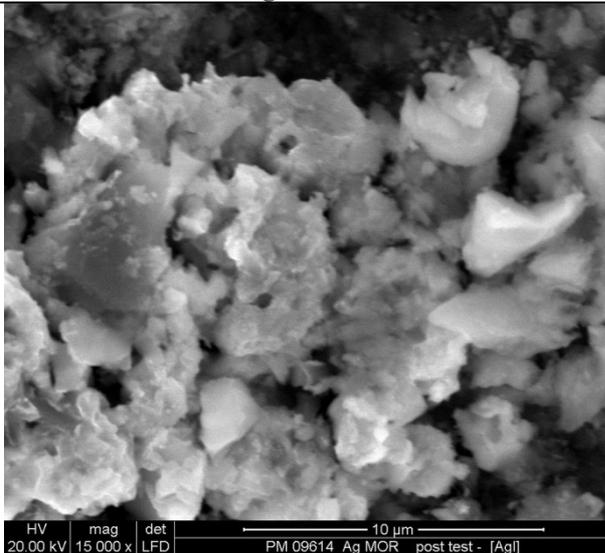
**Figura 4a – Analisi SEM-EDS di AgI.MORDENITE**



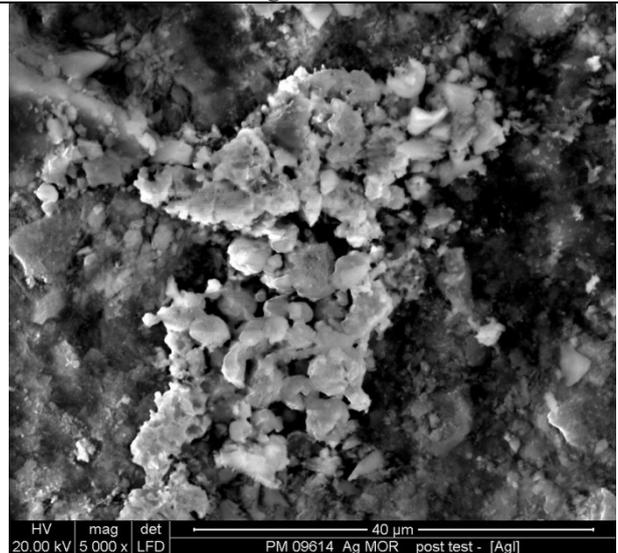
**AgI.MOR**



**AgI.MOR**

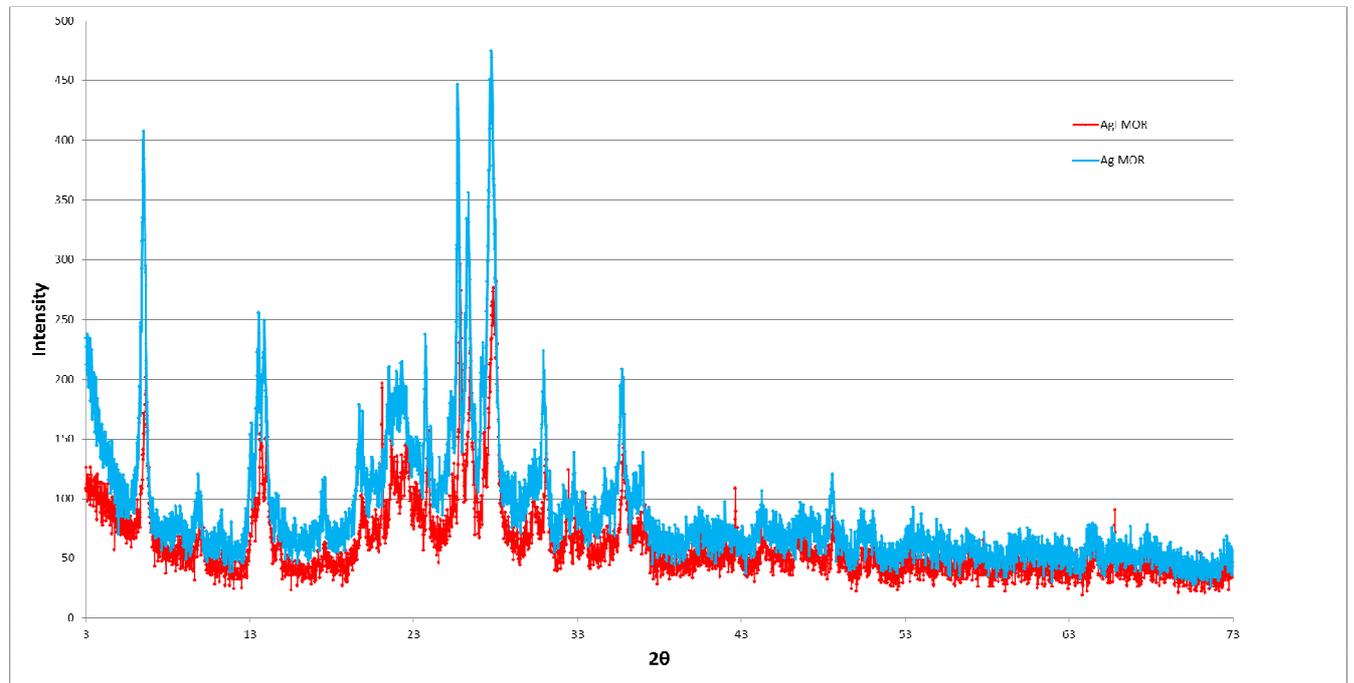


**AgI.MOR**



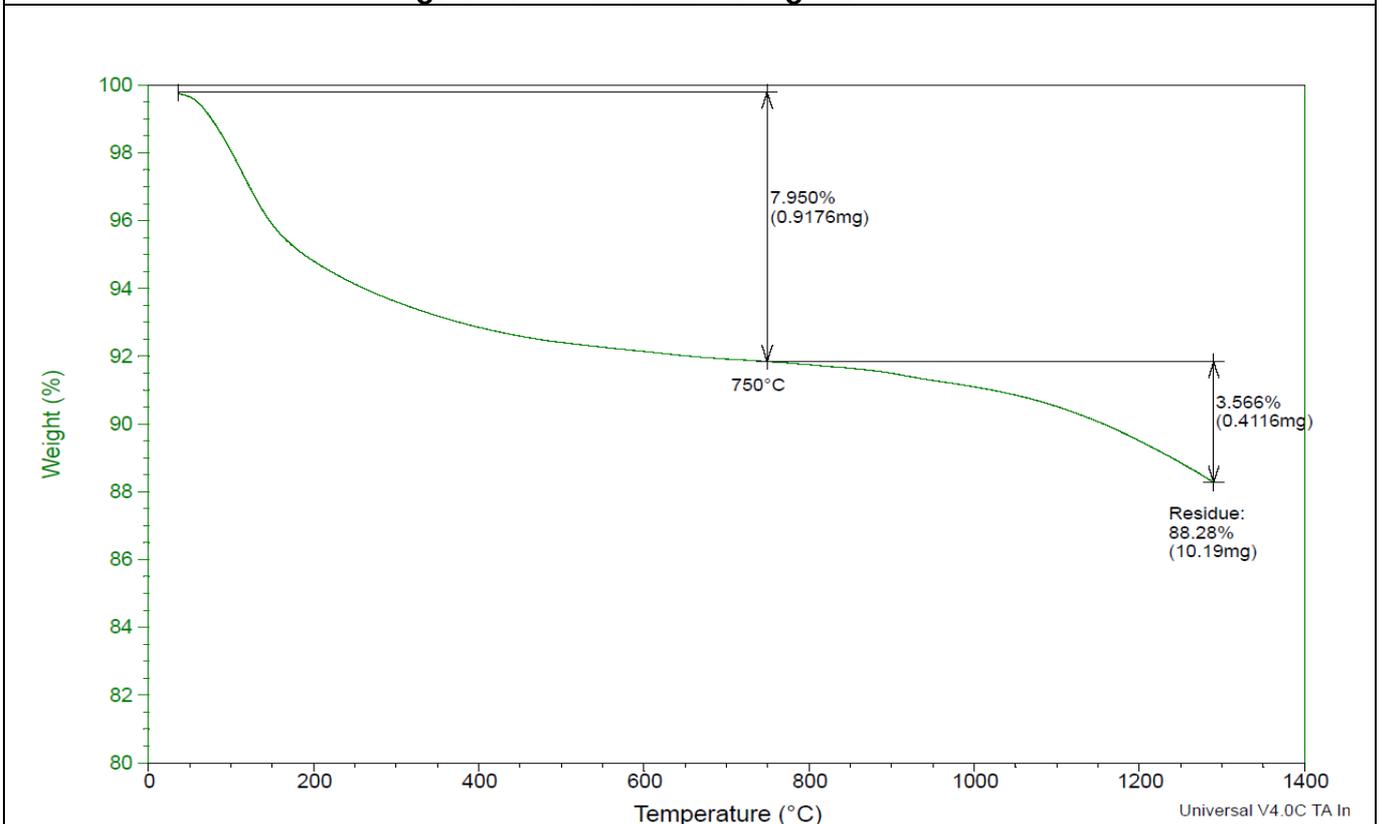
**AgI.MOR**

**Figura 4b – Spettri XRD di Ag-MORDENITE**



**Spettri XRD di Ag-MORDENITE prima e dopo la “cattura” dello iodio volatile**

**Figura 4c – Analisi TGA di Ag-MORDENITE**



 <b>Ricerca Sistema Elettrico</b>	Sigla di identificazione	Rev.	Distrib.	Pag.	di
	ADPFISS – LP2 - 058	0	L	68	79

### Analisi termogravimetrica di Ag-MORDENITE dopo la “cattura” dello iodio volatile

#### **2.6 Nuovi materiali per la “cattura” di prodotti di fissione volatili: sintesi e caratterizzazione del MOF-5**

Il MOF-5 (*Metal Organic Framework*, formula chimica:  $Zn_4O(C_8H_4O_4)_3$ ) è stato preparato secondo uno dei metodi descritti in letteratura [16], operando sotto cappa chimica a temperatura ambiente (Figura 5).

A questo scopo, 2.4 g di zinco nitrato esaidrato e 0.67 g di acido tereftalico sono stati sciolti in una soluzione contenente 80 ml di N,N'-dimetilformammide (DMF), e 5 ml di clorobenzene, sotto costante agitazione.

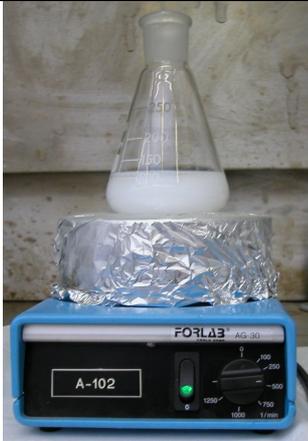
Sono stati quindi aggiunti 4.4 ml di trietilammina (TEA) e 7-8 gocce di acqua ossigenata a 30 volumi. Si è formato immediatamente un precipitato bianco lattiginoso, che è stato tenuto sotto costante agitazione per 1 ora. Il precipitato è stato quindi filtrato sotto aspirazione, lavato sul filtro con 30 ml circa di DMF e immerso in circa 35 ml di cloroformio per 24 ore, in modo da scambiare la soluzione di DMF. Il prodotto ottenuto è stato nuovamente filtrato, quindi essiccato in forno sotto vuoto alla temperatura di 120 °C per 2 ore, ed infine stoccato in un essiccatore mantenuto sotto vuoto.

Al termine delle operazioni sopra descritte si sono ottenuti 1.15 g di prodotto.

Ai fini di una completa caratterizzazione, sono state eseguite le seguenti analisi: SEM-EDS, spettro XRD, spettro RAMAN, termogravimetria.

I risultati delle suddette analisi sono in linea con quanto riportato in letteratura.

**Figura 5 – Sintesi di MOF-5**



**Formazione di un precipitato lattiginoso sotto costante agitazione**



**Filtrazione del precipitato sotto aspirazione**



**Precipitato sul filtro**



**Precipitato sotto cloroformio per 24 ore**



**Essiccazione del precipitato a 120°C in stufa da vuoto per 2 ore**



**Conservazione del precipitato in essiccatore sotto vuoto**

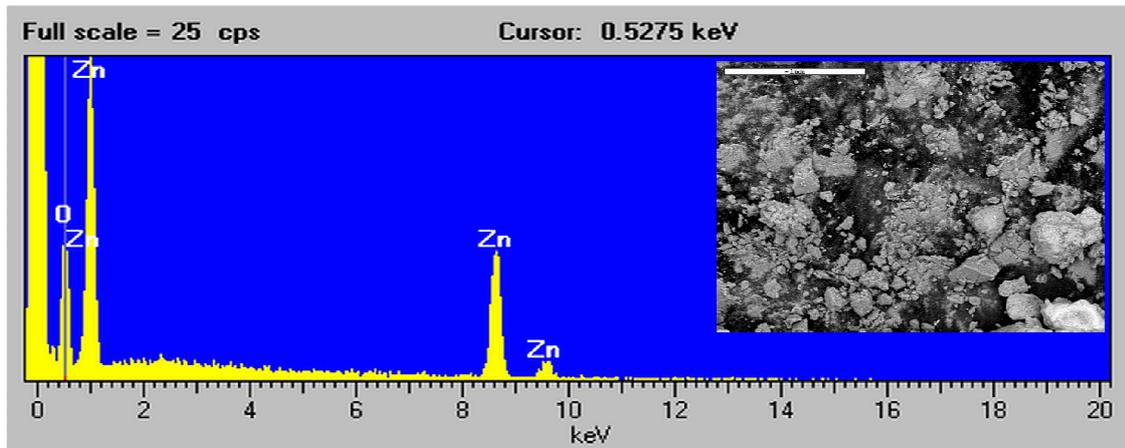


Figura 6. Analisi SEM-EDS di MOF-5

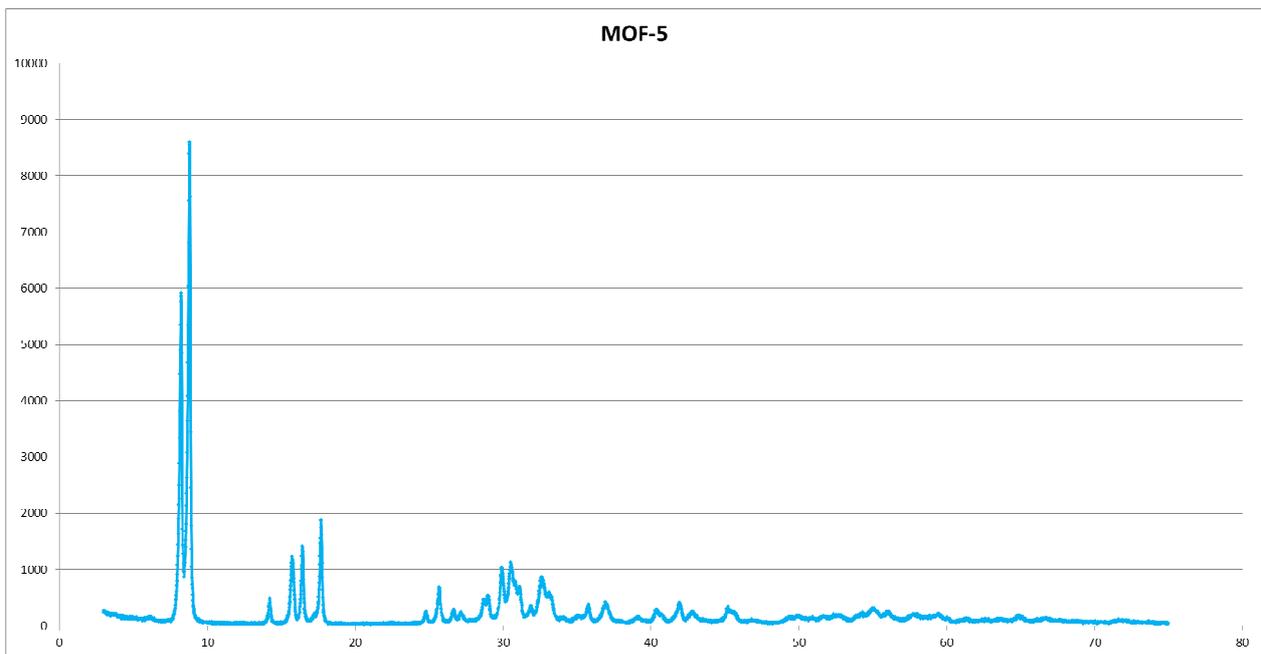
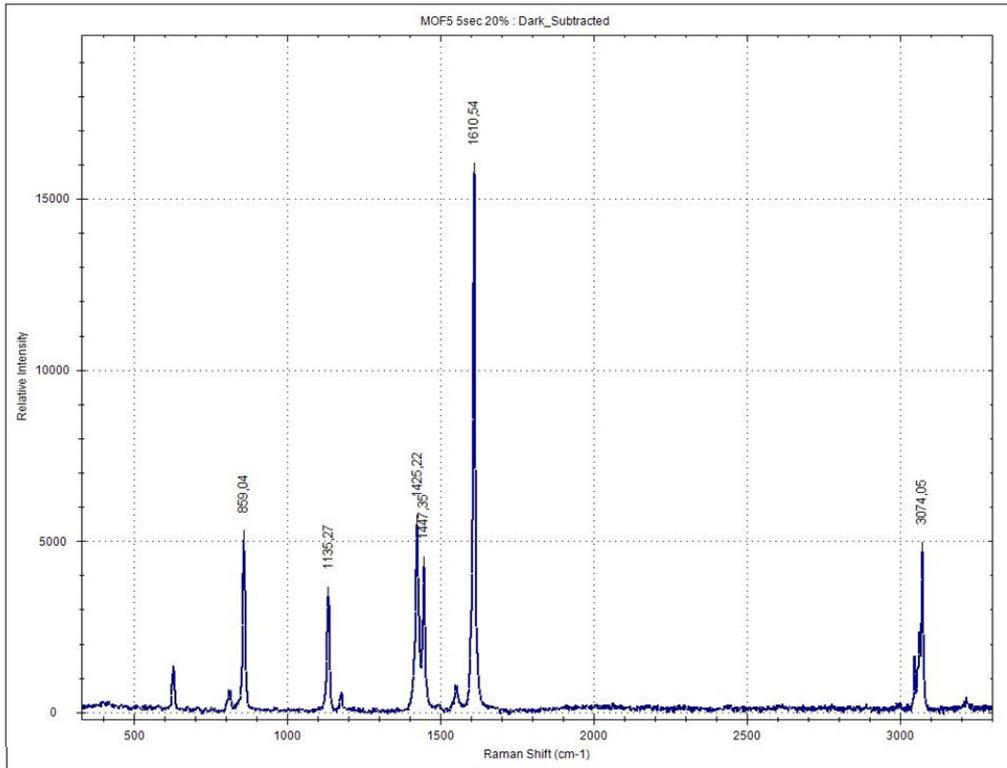
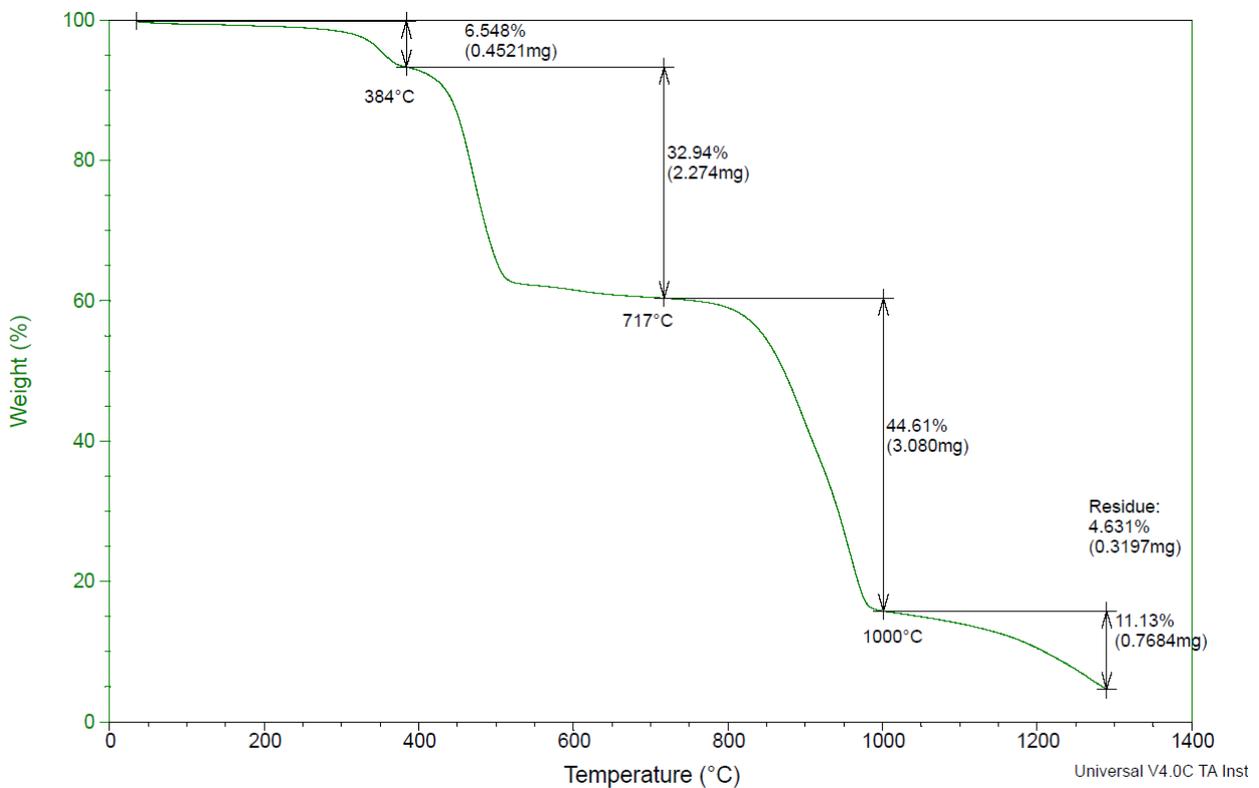


Figura 7. Spettro XRD di MOF-5



**Figura 8. Spettro RAMAN di MOF-5**



**Figura 9. Analisi termogravimetrica di MOF-5**

 <b>Ricerca Sistema Elettrico</b>	Sigla di identificazione	Rev.	Distrib.	Pag.	di
	ADPFISS – LP2 - 058	0	L	72	79

## BIBLIOGRAFIA CAPITOLO 2

1. “Technologies for Mitigating Tritium Releases to the Environment”, *LLE Review, Volume 103* ([http://www.lle.rochester.edu/media/publications/lle\\_review/documents/v103/103\\_05Technol.pdf](http://www.lle.rochester.edu/media/publications/lle_review/documents/v103/103_05Technol.pdf))
2. P. Paviet-Hartmann, W. Kerlin, and S. Bakhtiar, “Treatment of Gaseous Effluents Issued from Recycling – A Review of the Current Practices and Prospective Improvements”, 11th Actinide and Fission Product Partitioning and Transmutation Exchange Meeting, November 2010, INL/CON-10-19961
3. D.R. Haefner, and T.J. Tranter, “A Methods of Gas Phase Capture of Iodine from Fuel Reprocessing Off-Gas: A Literature Survey”, INL-EXT-07-12299, February 2007
4. “Optimization of Off-gas Trapping Capabilities for Pyroprocessing at KAERI”, KAERI/TR-3884/2009 (<http://library.sinap.ac.cn/db/yuanjian201103/%E5%85%A8%E6%96%87/41070517.pdf>)
5. J.J. Park, J.M. Shin, M.S. Yang, K.S. Chun, and H.S. Park, DUPIC Fuel Development Team, Korea Atomic Energy Research Institute, “Trapping characteristics for gaseous cesium generated from different cesium compounds by fly ash filters”, IAEA-SM-357/71
6. T. Nishimura, T. Sakuragi, Y. Nasu, H. Asano, and H. Tanabe, “Development of immobilization techniques of radioactive iodine for geological disposal”, Mobile Fission and Activation Products in Nuclear Waste Disposal (<http://mofap07.in2p3.fr/17janvier/Mofap07%20OHP%20T.pdf>)
7. <http://www.tms.org/meetings/2012/nanonuclear/pdfs/2012GaithersburgNanoNuclearWorkshopFinalReport.pdf>
8. [http://en.wikipedia.org/wiki/Metal-organic\\_framework](http://en.wikipedia.org/wiki/Metal-organic_framework)
9. [http://techportal.eere.energy.gov/techpdfs/Thallapally\\_2012%20Chem%20Comm.pdf](http://techportal.eere.energy.gov/techpdfs/Thallapally_2012%20Chem%20Comm.pdf)
10. <http://science.energy.gov/news/in-focus/2010/06-17-10-s/>
11. Ma. Josephine C. Ordonez, Kenneth J. Balkus Jr., John P. Ferraris, Inga H. Musselman, “Molecular sieving realized with ZIF-8/Matrimid mixed-matrix membranes”, *Journal of Membrane Science* 361 (2010) 28-37.
12. Chapman K.W., Chupas P.J., and Nenoff T.M., “Radioactive Iodine Capture in Silver-Containing Mordenites through Nanoscale Silver Iodide Formation”, *J. Am. Chem. Soc.*, 2010, 132, pp. 8897-8899
13. Harold B. Tanh Jeazet, Claudia Staudt and Christoph Janiak, “A method for increasing permeability in O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> separation with mixed-matrix membranes made of water-stable MIL-101 and polysulfone”, *Chem. Commun.*, 2012, 48, 2140-2142, DOI: 10.1039/C2CC16628C, Received 25 Oct 2011, Accepted 23 Dec 2011, First published on the web 04 Jan 2012
14. Y. Wang, H. Gao, A. Miller and P. Pohl (2012), “A New Generation of Adsorbent Materials for Entrapping and Immobilizing Highly Mobile Radionuclides. Municipal and Industrial Waste Disposal”, Dr. Xiao-Ying Yu (Ed.), ISBN: 978-953-51-5, InTech ([http://cdn.intechopen.com/pdfs/35156/InTech\\_A\\_new\\_generation\\_of\\_adsorbent\\_materials\\_for\\_entrapping\\_and\\_immobilizing\\_highly\\_mobile\\_radionuclides.pdf](http://cdn.intechopen.com/pdfs/35156/InTech_A_new_generation_of_adsorbent_materials_for_entrapping_and_immobilizing_highly_mobile_radionuclides.pdf))
15. [http://asa2.jrc.it/stresa\\_framatome\\_anp/specific/uptf/uptffac.htm](http://asa2.jrc.it/stresa_framatome_anp/specific/uptf/uptffac.htm)
16. N. Iswarya, M.G. Kumar, K.S. Rajan and R.J.B. Balaguru, “Synthesis, Characterization and Adsorption Capability of MOF-5”, *Asian Journal of Scientific Research* 5 (4): 247-254, 2012.

## APPENDICE: LEGHE DEL PIOMBO

Vengono di seguito riportati i diagrammi di fase delle leghe che il piombo forma con alcuni metalli (Figure 11-17), unitamente a brevi note.

### Leghe piombo-argento

Per leghe con più dello 0.026% di argento si hanno effetti di indurimento per invecchiamento; l'argento, oltre a conferire maggiori doti di resistenza alla trazione, conferisce un elevato aumento di resistenza al *creep*. Leghe con 1.5% di argento e 1% di stagno sono usate nelle saldature.

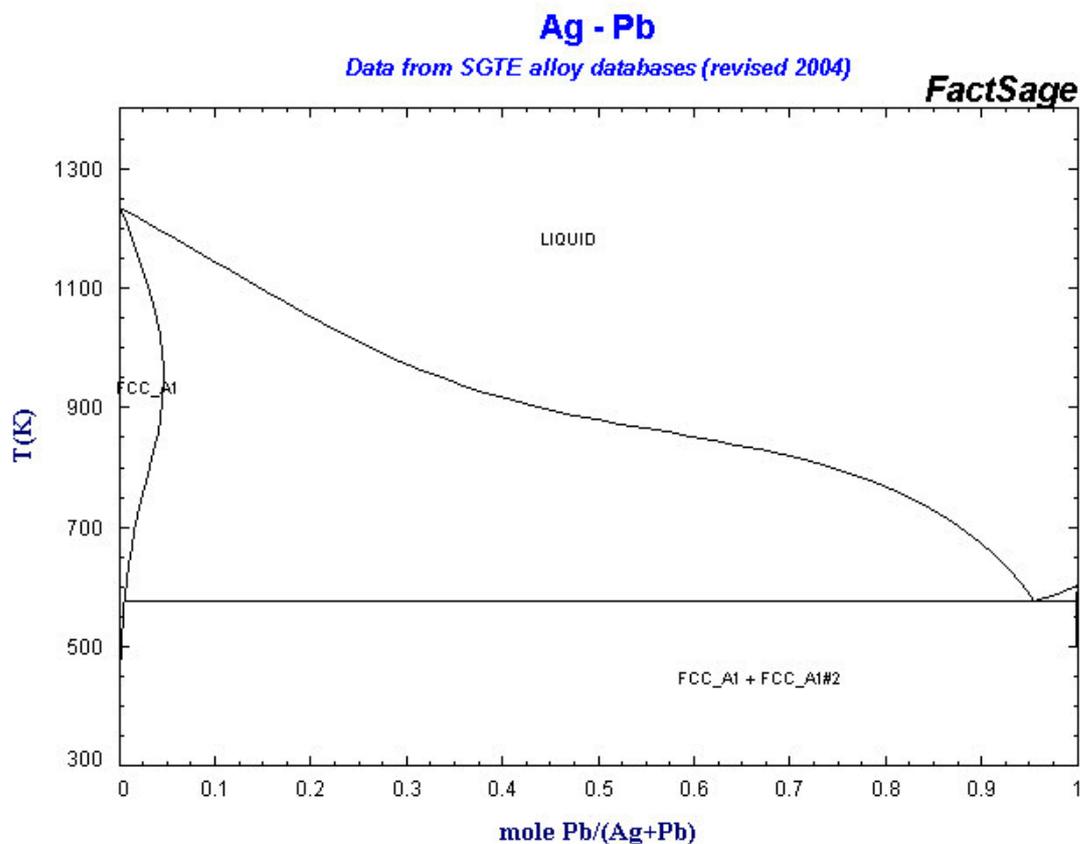
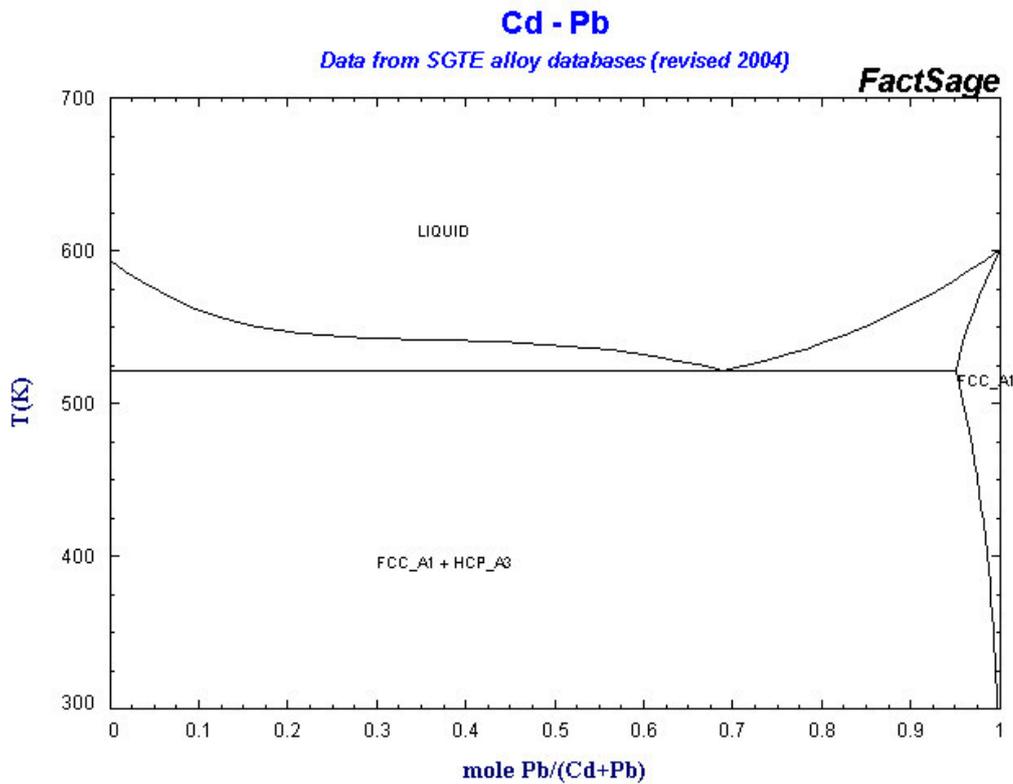


Figura 11. Diagramma di fase binario Pb-Ag [3]

Lega piombo-cadmio

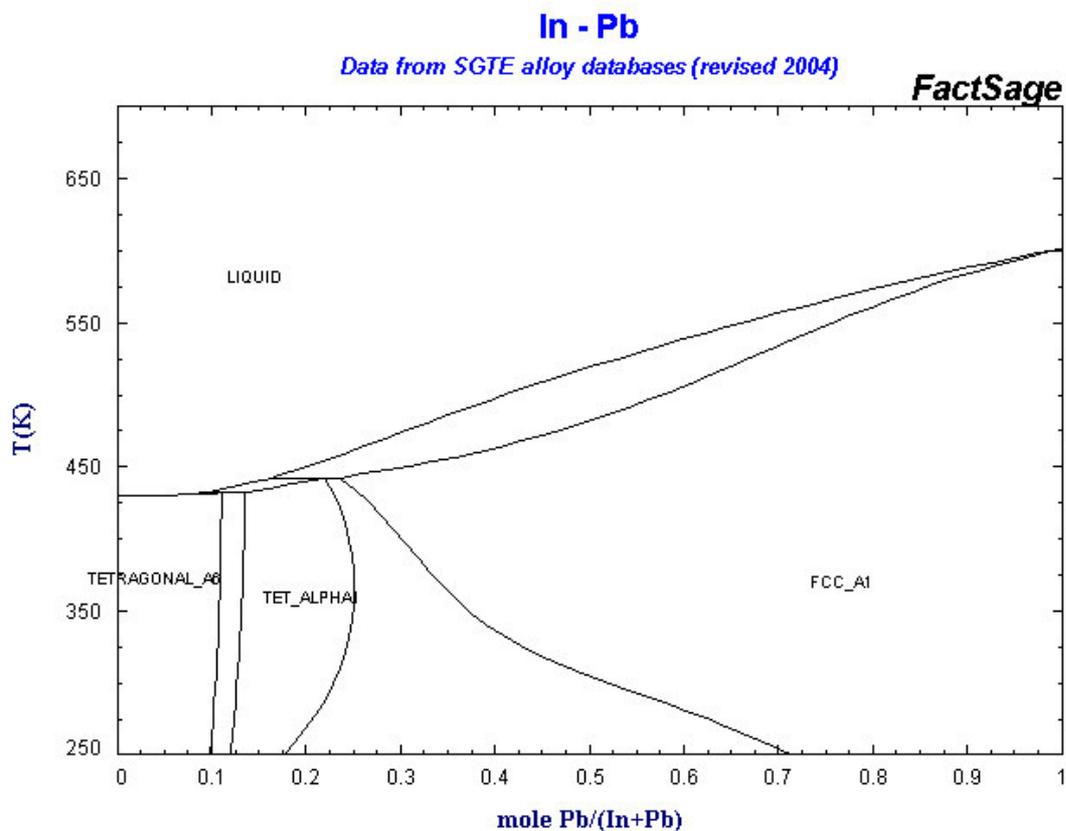
Si nota l'eutettico alla temperatura di 248°C e al 17.5% di Cd. Inoltre la solubilità del cadmio nel piombo alla composizione eutettica è del 3.3%, che decresce a circa un decimo per temperature attorno ai 100°C. Ciò comporta un aumento delle proprietà meccaniche dovuto al fenomeno di invecchiamento generato dalla precipitazione di particelle ricche di cadmio.



**Figura 12. Diagramma di fase binario Pb-Cd [3]**

### Lega piombo-indio

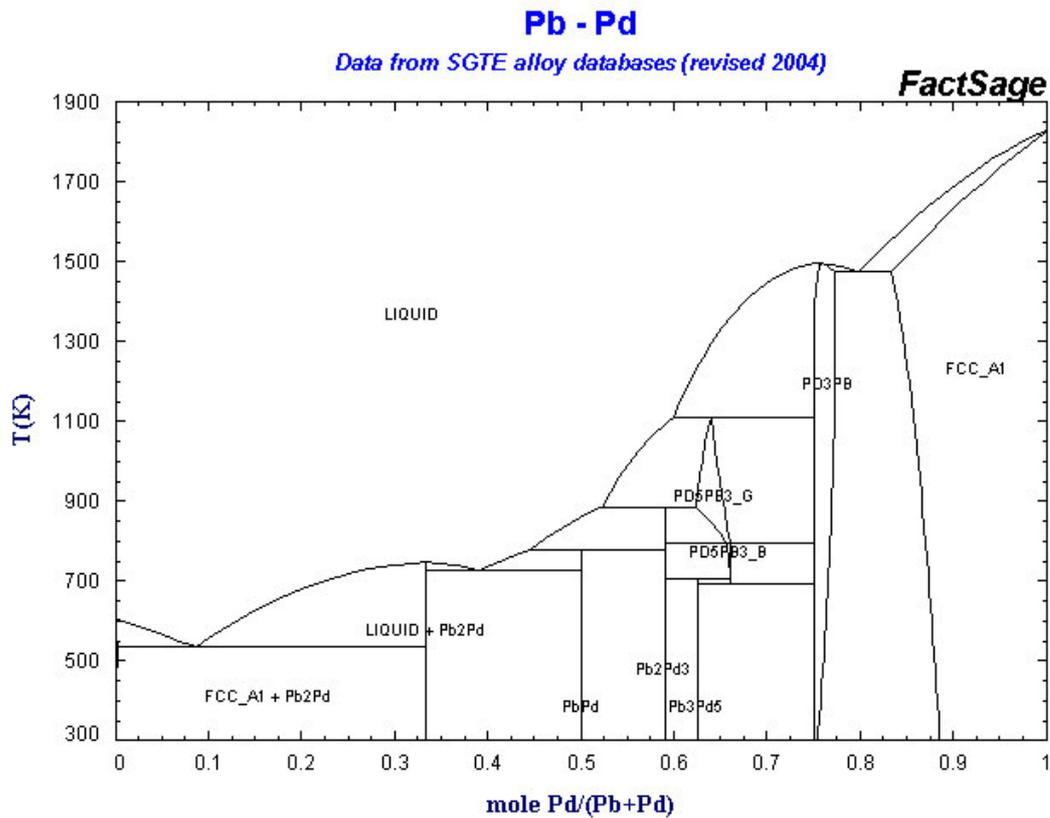
L'indio è completamente miscibile nel piombo, il che origina una soluzione solida senza formazione di composti. Si noti la regione in cui è presente una struttura tetragonale, cioè beta. Queste leghe vengono utilizzate per rivestimenti dei cuscinetti, oppure l'indio viene applicato con impianto ionico sulla superficie, e poi diffuso al fine di conferire elevate proprietà di resistenza a fatica e a corrosione a contatto con lubrificanti. Queste leghe vengono utilizzate anche per la saldatura dei vetri.



**Figura 13. Diagramma di fase binario Pb-In [3]**

Lega piombo-palladio

E' caratterizzata da numerosi composti intermetallici (Pb<sub>2</sub>Pd; PbPd; Pb<sub>2</sub>Pd<sub>3</sub>; Pb<sub>3</sub>Pd<sub>5</sub>; Pd<sub>3</sub>Pb), l'ultimo dei quali è stabile fino a 1230 °C.



**Figura 14. Diagramma di fase binario Pb-Pd [3]**

Lega piombo-antimonio

E' la più importante tra le leghe del piombo. I due metalli formano un eutettico all'11.1% di antimonio, alla temperatura di 252°C. L'antimonio conferisce un incremento delle caratteristiche meccaniche a scapito di un leggero abbassamento della resistenza all'usura.

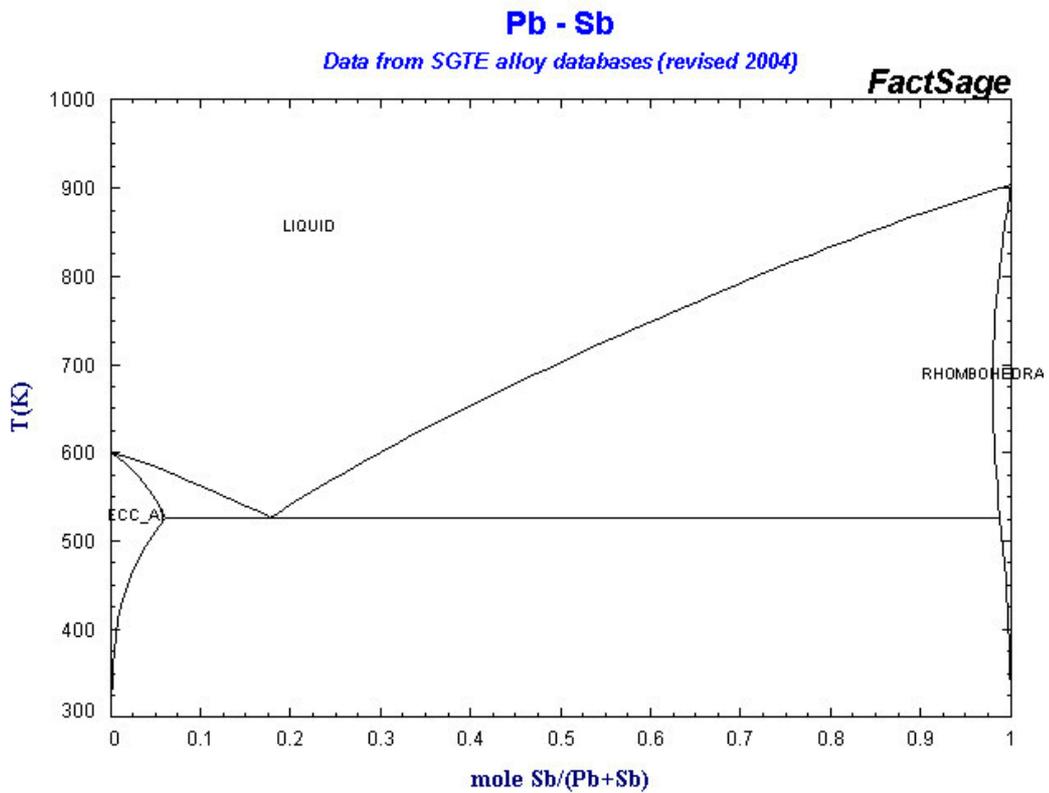
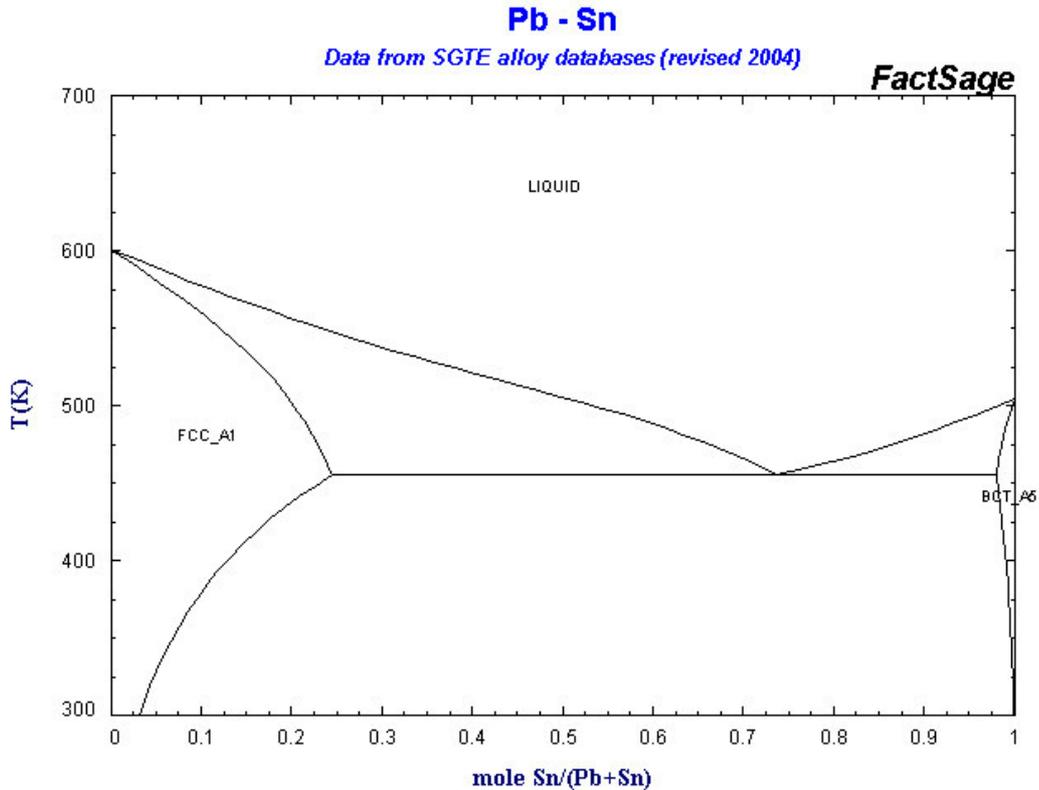


Figura 15. Diagramma di fase binario Pb-Sb [3]

Lega piombo-stagno

Si nota la presenza dell'eutettico alla temperatura di 183°C, con una composizione del 63% di Sn. Lo stagno nel diagramma esiste come fase beta; infatti l'aggiunta di piombo fa sì che non si presenti l'altra fase allotropica alfa, che non è di interesse metallurgico. Le leghe Pb-Sn sono utilizzate nelle brasature per la loro bassa tensione superficiale a vantaggio della bagnabilità. Leghe eutettiche sono utilizzate nei circuiti elettronici.



**Figura 16. Diagramma di fase binario Pb-Sn [3]**

Lega piombo-tellurio

Queste leghe hanno buone proprietà di resistenza a fatica. Aggiunte di rame tra lo 0.03 e lo 0.05% prevengono la crescita dei grani. La caratteristica principale è la presenza del composto intermetallico PbTe, stabile fino a 924.0°C. Le leghe utilizzate sono quelle a basso contenuto di tellurio, cioè con lo 0.05%, che conferisce durezza e resistenza meccanica, caratteristiche che tuttavia tendono a decrescere nel tempo.

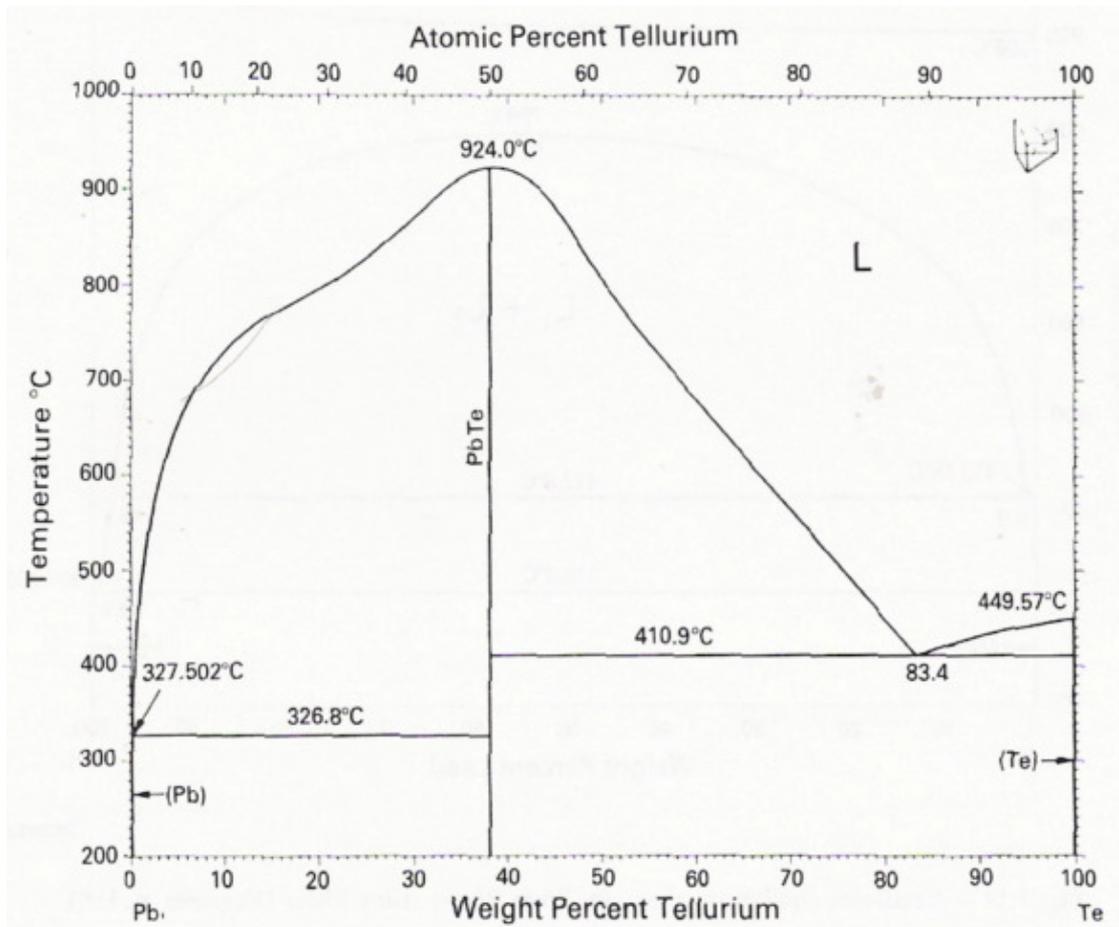


Figura 17. Diagramma di fase binario Pb-Te [4]