



## Ricerca di Sistema elettrico

# Studio delle tecniche di abbattimento degli off-gas in un reattore LFR

*G. De Angelis, C. Fedeli, M. Capone, G.A. Marzo, G. Tiranti,  
M. De Salve*



## STUDIO DELLE TECNICHE DI ABBATTIMENTO DEGLI OFF-GAS IN UN REATTORE LFR

G. De Angelis, C. Fedeli, M. Capone, G.A. Marzo, G. Tiranti (ENEA), M. De Salve (POLITO)

Settembre 2013

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

Piano Annuale di Realizzazione 2012

Area: Produzione di energia elettrica e protezione dell'ambiente

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

Obiettivo: Sviluppo competenze scientifiche nel campo della sicurezza nucleare

Responsabile del Progetto: Mariano Tarantino, ENEA

Il presente documento descrive le attività di ricerca svolte all'interno dell'Accordo di collaborazione "Sviluppo competenze scientifiche nel campo della sicurezza nucleare e collaborazione ai programmi internazionali per il nucleare di IV generazione"

Responsabile scientifico ENEA: Mariano Tarantino

Responsabile scientifico CIRTEN: Giuseppe Forasassi

**Titolo**

## Studio delle tecniche di abbattimento degli off-gas in un reattore LFR

**Descrittori**

**Tipologia del documento:** Rapporto Tecnico  
**Collocazione contrattuale:** Accordo di programma ENEA-MSE su sicurezza nucleare e reattori di IV generazione  
**Argomenti trattati:** Generation IV reactors  
 Impatto ambientale dei reattori nucleari

**Sommario**

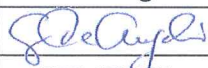
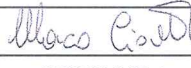
Lo sviluppo di prodotti di fissione volatili da impianti nucleari si verifica sia durante il normale esercizio degli impianti, sia, a maggior ragione, a seguito di incidenti nucleari causati da improvvisi e repentini innalzamenti di temperatura. Esiste tuttavia la possibilità che tali sostanze vengano “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 ed alle radiazioni, nonché un’adeguata affinità chimica con gli elementi volatili. 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.



**Note:**

Lavoro eseguito in collaborazione con Politecnico di Torino (POLITO)

**Autori:**


G. De Angelis, C. Fedeli, M. Capone, G. A. Marzo, G. Tiranti (ENEA)  
 M. De Salve (POLITO)

2			NOME			
			FIRMA			
1			NOME			
			FIRMA			
0	EMISSIONE	19/09/2013	NOME	G. De Angelis	M. Ciotti	M. Tarantino
			FIRMA			
REV.	DESCRIZIONE	DATA	REDAZIONE	CONVALIDA	APPROVAZIONE	

 <b>Ricerca Sistema Elettrico</b>	<b>Sigla di identificazione</b>	<b>Rev.</b>	<b>Distrib.</b>	<b>Pag.</b>	<b>di</b>
	NNFISS – LP2 – 003	0	R	2	14

## INDICE

<b>1. INTRODUZIONE</b>	<b>3</b>
<b>2. ABBATTIMENTO DEGLI OFF-GAS</b>	<b>4</b>
2.1 Trizio	4
2.2 Iodio	4
2.3 Carbonio-14	5
2.4 Krypton	6
2.5 Composti semivolatili e particolato	6
2.5.1 Rutenio	7
2.5.2 Cesio	7
<b>3. RIFIUTI DERIVANTI DALL'ABBATTIMENTO DEGLI OFF-GAS</b>	<b>8</b>
<b>4. PROSPETTIVE FUTURE: NANOMATERIALI</b>	<b>9</b>
<b>5. CONCLUSIONI</b>	<b>13</b>
<b>6. DIFFUSIONE DEI RISULTATI</b>	<b>13</b>
<b>BIBLIOGRAFIA</b>	<b>14</b>

 <b>Ricerca Sistema Elettrico</b>	<b>Sigla di identificazione</b>	<b>Rev.</b>	<b>Distrib.</b>	<b>Pag.</b>	<b>di</b>
	NNFISS – LP2 – 003	0	R	3	14

## 1. INTRODUZIONE

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. Abbattimento degli off-gas

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.

### 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 assorbente. 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 1. Essiccanti di tipo 3A

### 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

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 ( $>10^5$ ).

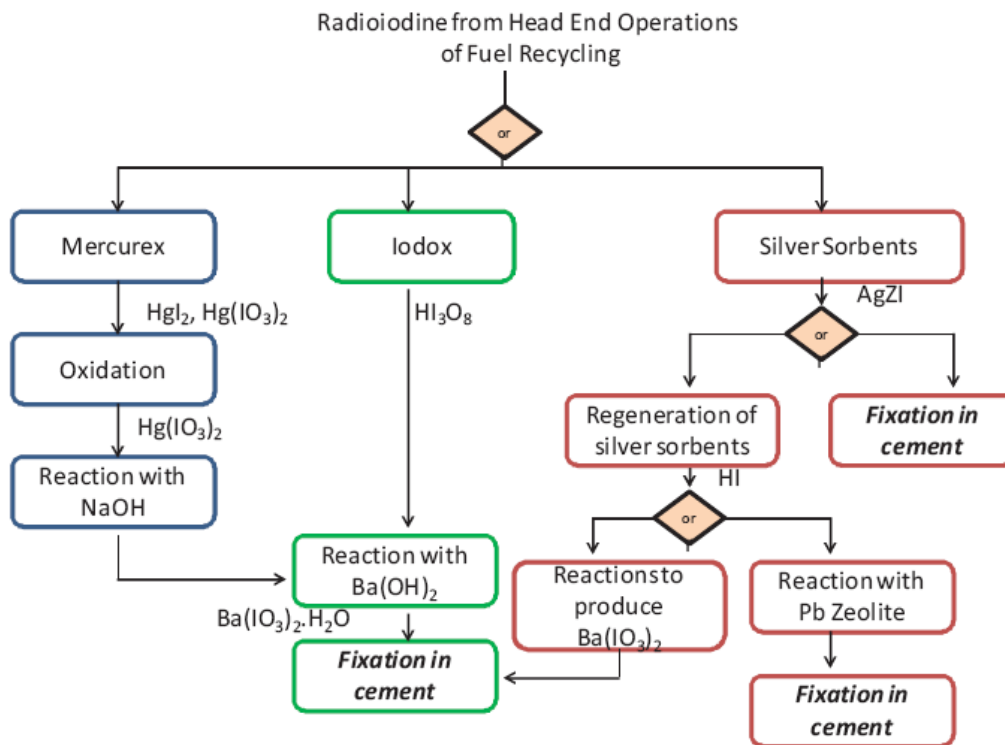


Figura 2. Tecnologie di separazione di iodio radioattivo da impianti di riprocessamento/riciclo [2]

### 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 CO<sub>2</sub>. Queste comprendono lo scrubbing caustico, l'assorbimento con setacci molecolari, nonché il co-assorbimento/concentrazione, unitamente al recupero di <sup>85</sup>Kr, seguito da fissazione chimica..

## 2.4 Krypton

Sono stati presi in esame diversi metodi per intrappolare <sup>85</sup>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 krypton 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.

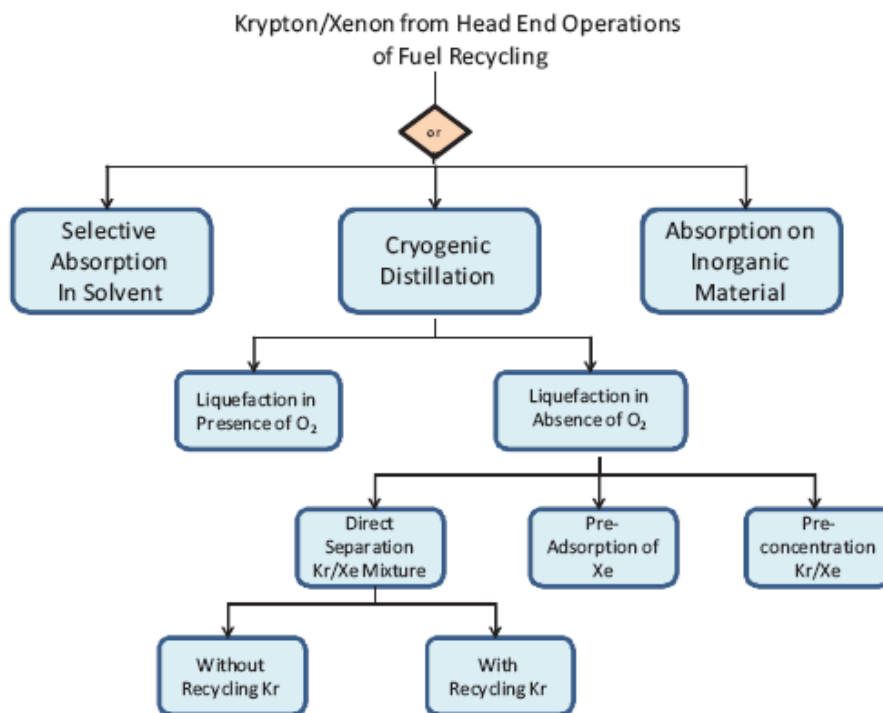


Figura 3. Tecnologie di separazione Krypton/Xenon da impianti di riprocessamento/riciclo

## 2.5 Composti semivolatili e particolato

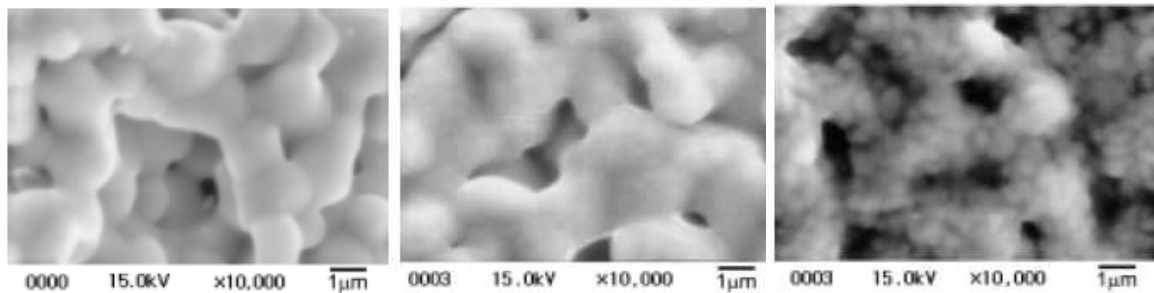
Oltre alle specie gassose, un certo numero di sostanze “semivolatili” vengono rilasciate nel flusso degli off-gas. Queste comprendono ossidi di rutenio, cesio, tecnezio, tellurio e antimonio. Tra queste, quelle maggiormente studiate sono rutenio e cesio, le quali, tra l'altro, richiedono i più alti fattori 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, <sup>14</sup>C, e iodio. Ricerche



svolte di recente negli Stati Uniti e in Korea hanno dimostrato che a temperature elevate e in condizioni ossidanti per  $O_2$  and  $O_3$  praticamente tutto  $^3H$ ,  $^{14}C$ ,  $^{85}Kr$ ,  $^{129}I$ ,  $^{99}Tc$ , rutenio e cesio vengono rilasciati negli off-gas, e che si volatilizzano anche frazioni significative di tellurio, rodio e molibdeno.

### 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  $900^\circ C$  è stato determinato come  $Y_2Ru_2O_7$  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  $1400^\circ C$ , molto probabilmente dovuta alla formazione della fase di  $Y_2Ru_2O_7$  termicamente stabile.



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

### 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  $600^\circ C$ .



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

### 3. 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 possiede 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)	Quartz/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> AgI
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)	Ag <sup>+</sup> I <sup>-</sup> PO <sub>4</sub>
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)	AFm or IO <sub>3</sub> -AFm AFt or IO <sub>3</sub> -AFt
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)	homogeneous glass matrix
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)	Na Si Al I

## 4. 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.

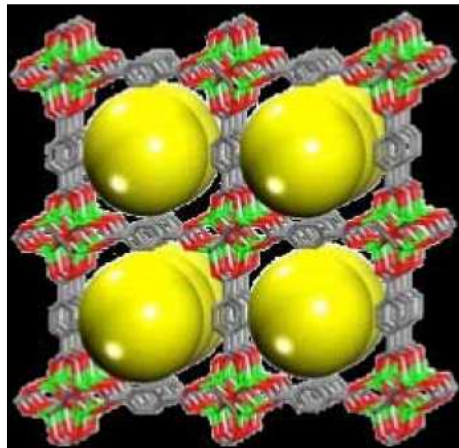


Figura 6. Strutture metallorganiche isoreticolari per lo stoccaggio di gas [7]

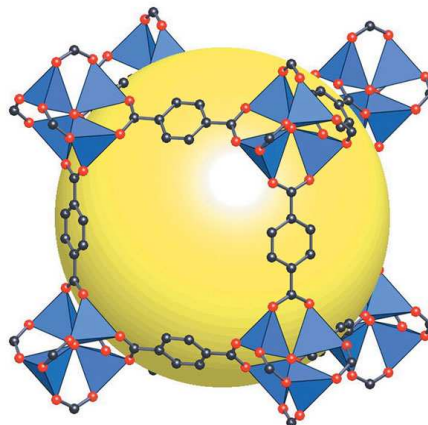
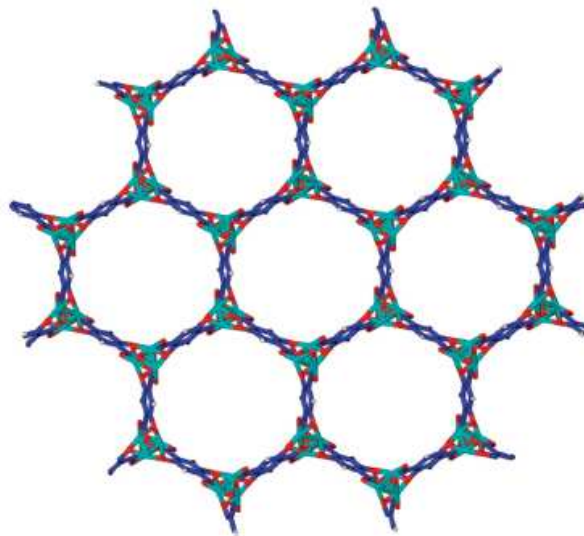


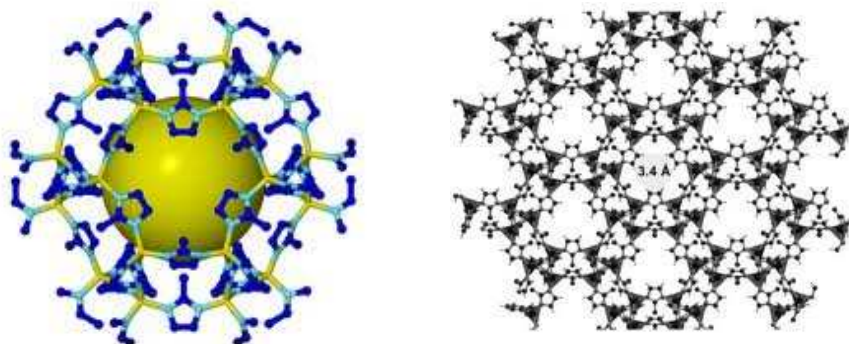
Figura 7. La struttura del MOF-5 presentata come tetraedri di ZnO<sub>4</sub> (poliedri di colore azzurro) uniti da legami con dicarbossilato di benzene (atomi di O in rosso e di C in nero), dando luogo ad un'ampia struttura cubica in 3D con pori interconnessi aventi un'apertura di 8 Å di larghezza e 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].

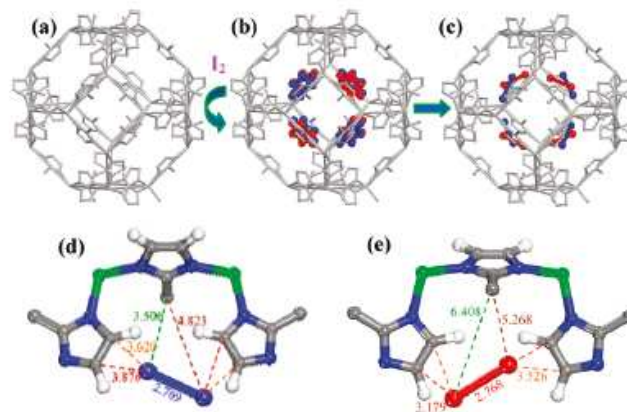


Figura 10. (a) Modello molecolare a sfere della struttura attivata prima dell'assorbimento di I<sub>2</sub>. (b) Due singoli siti di assorbimento delle molecole di I<sub>2</sub> all'interno del □-cage, "I<sub>a</sub>" (blu) e "I<sub>b</sub>" (rosso). (c) Effettiva struttura molecolare (atomi di H tralasciati per chiarezza). (d, e) Distanze I<sub>2</sub> struttura a (d) sito I<sub>a</sub> e (e) sito I<sub>b</sub>. Gli atomi H dei gruppi -CH<sub>3</sub> sono stati tralasciati per chiarezza. Zn, verde; C, grigio; N, blu; H, bianco [12]

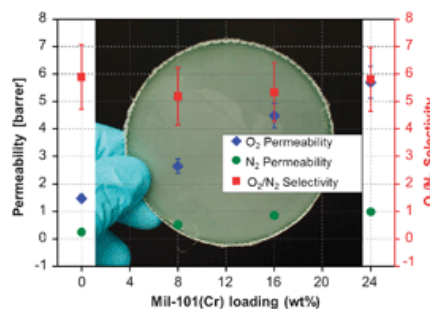
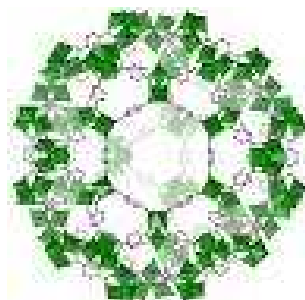
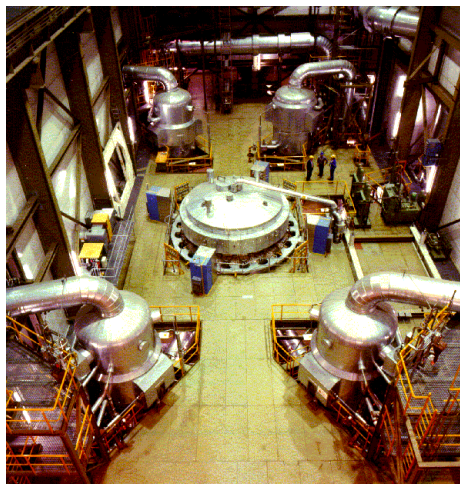


Figura 11. Struttura del MIL-101 (Molecola metallorganica di Chromo (III) Tereftalato (a sinistra). I microcristalli MIL-101 stabili all'acqua aderiscono bene al polisolfone (PSF) e danno luogo ad una membrana molto resistente in matrice mista MIL-101-PSF per la separazione O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> con una selettività di 5–6 ed un aumento di permeabilità ad O<sub>2</sub> 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<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> [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 <sup>129</sup>I gassoso e <sup>99</sup>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

 <b>Ricerca Sistema Elettrico</b>	<b>Sigla di identificazione</b>	<b>Rev.</b>	<b>Distrib.</b>	<b>Pag.</b>	<b>di</b>
	NNFISS – LP2 – 003	0	R	13	14

[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*.

## 5. 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 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.

## 6. Diffusione dei risultati

C'è un notevole interesse, in ambito NEA/OECD, per quanto riguarda le ricerche, a livello internazionale, sulla formulazione e sintesi di nuove molecole, con particolare riguardo ai materiali nanoporosi per la cattura di gas di fissione nel *plenum* di un reattore nucleare. Quanto sopra esposto verrà presentato dal Dr. Giorgio De Angelis alla prossima riunione dell'*Expert Group on Fuel Recycling Chemistry*, che fa parte del *Working Party on Scientific Issues of the Fuel Cycle*, prevista per fine ottobre 2013.

## Bibliografia

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)