



Ricerca di Sistema elettrico

## Processo di pirometallurgia mediante l'impianto pilota Pyrel III

*G. De Angelis, C. Fedeli, G. Tiranti, E. Baicchi*

## PROCESSO DI PIROMETALLURGIA MEDIANTE L'IMPIANTO PILOTA PYREL III

G. De Angelis, C. Fedeli, G. Tiranti, E. Baicchi (ENEA)

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

**Titolo**

## Processo di pirometallurgia mediante l'impianto pilota Pyrel III

**Descrittori**

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


**Sommario**

La pirometallurgia nel campo nucleare è stata sviluppata allo scopo di mettere a punto un processo economicamente conveniente, in grado di contribuire alla non proliferazione di armamenti nucleari, e dotato di un'elevata operatività, associata ad una bassa produzione di rifiuti. Il recupero di radionuclidi a lunga vita viene incontro, per quanto possibile, all'esigenza di evitare lo smaltimento dei rifiuti ad alta attività in strati geologici profondi, che sta incontrando la crescente opposizione dell'opinione pubblica. La possibilità di applicare la pirometallurgia al riprocessamento di diverse tipologie di combustibile nucleare (metallico, ad ossidi misti, a nitruri, ad alto "burn-up", ecc.), consente il recupero dei radionuclidi a lunga vita ed il loro riciclo in diversi tipi di reattori ai fini della trasmutazione. Inoltre, per i combustibili previsti per i reattori di IV generazione (UO<sub>2</sub>, MOX, a carburi, a nitruri, ecc.), rappresenta l'unica effettiva possibilità di trattamento, non essendo applicabili, o risultando di difficile applicazione in questi casi i più comuni e collaudati metodi di idrometallurgia. Al fine di verificare la fattibilità del processo pirometallurgico è stato realizzato l'impianto pilota Pyrel III, operante "a freddo" sia con combustibile metallico (simulato), sia con ossidi o con nitruri metallici. Nel presente rapporto vengono presentati gli ultimi componenti di impianto realizzati e vengono illustrati alcuni importanti aspetti ingegneristici degli impianti pirometallurgici, quali il rivestimento del crogiolo con materiali protettivi, la rimozione dei gas formati nel corso degli esperimenti di elettrorefinazione e riduzione elettrolitica, come pure le modalità di trasferimento e purificazione dei sali fusi.

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

G. De Angelis, C. Fedeli, G. Tiranti, E. Baicchi (ENEA)

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 - 005	0	L	2	41

## INDICE

<b>1. INTRODUZIONE</b>	<b>3</b>
<b>2. RIPROCESSAMENTO DEL COMBUSTIBILE ESAUSTO MEDIANTE PIROMETALLURGIA</b>	<b>5</b>
<b>3. ASPETTI INGEGNERISTICI DEGLI IMPIANTI PIROMETALLURGICI</b>	<b>9</b>
<b>3.1 Sistemi di protezione dalla corrosione</b>	<b>10</b>
3.1.1 Protezione del crogiolo in acciaio ferritico utilizzato nell'impianto pilota Pyrel II mediante <i>Powder Injection Plasma Spraying Process (PIPSP)</i> , seguito da <i>Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition (PECVD)</i>	10
3.1.2 Metodi proposti da IGCAR (Indira Gandhi Center for Atomic Research), India	18
<b>3.2 Trasferimento di sali e metalli fusi</b>	<b>21</b>
<b>3.3 Rimozione dei gas dall'elettroraffinatore</b>	<b>30</b>
<b>4. L'IMPIANTO PILOTA PYREL III</b>	<b>34</b>
<b>5. DIFFUSIONE DEI RISULTATI</b>	<b>35</b>
<b>BIBLIOGRAFIA</b>	<b>41</b>



## 1. INTRODUZIONE

Sotto il termine *processo pirometallurgico* è compresa una serie di operazioni finalizzate al recupero di attinidi dal combustibile esaurito, ed al loro riciclo nel reattore come materiali per nuovi elementi di combustibile (Figura 1).

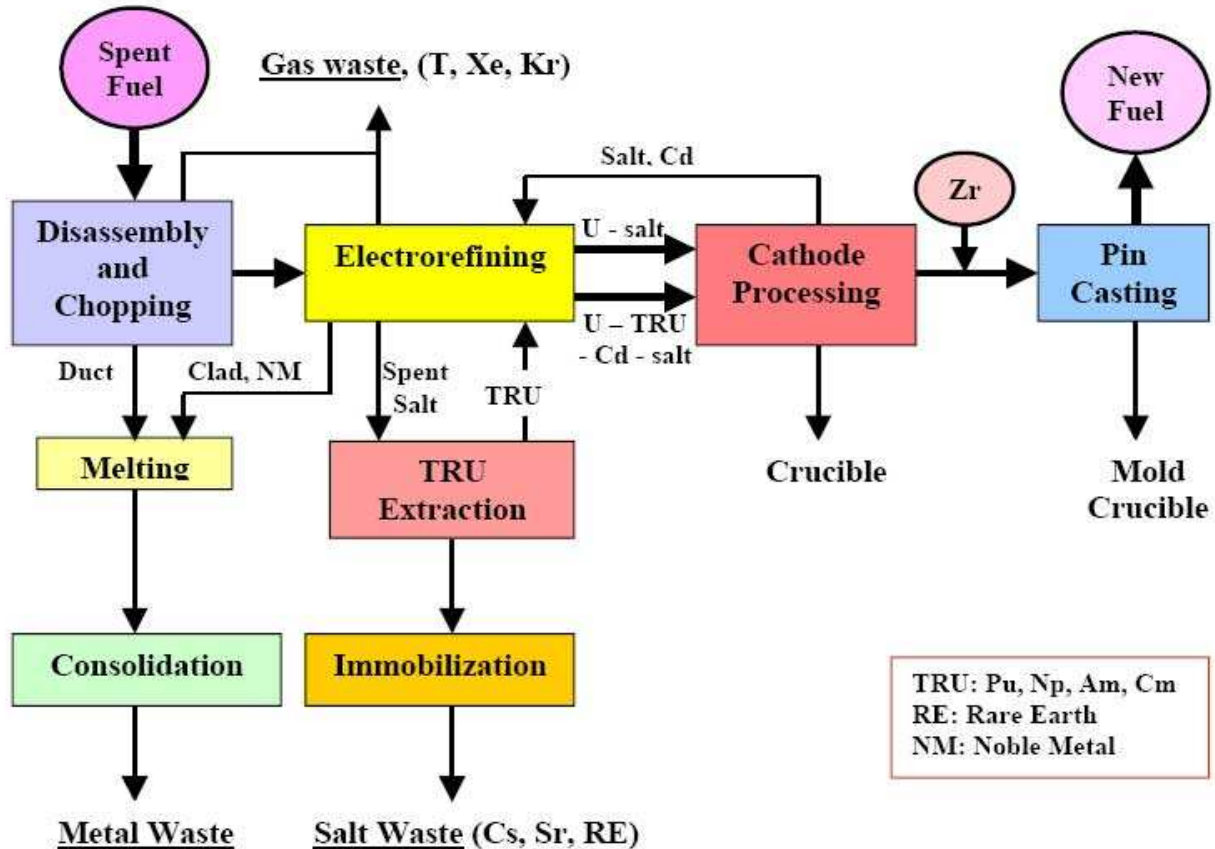
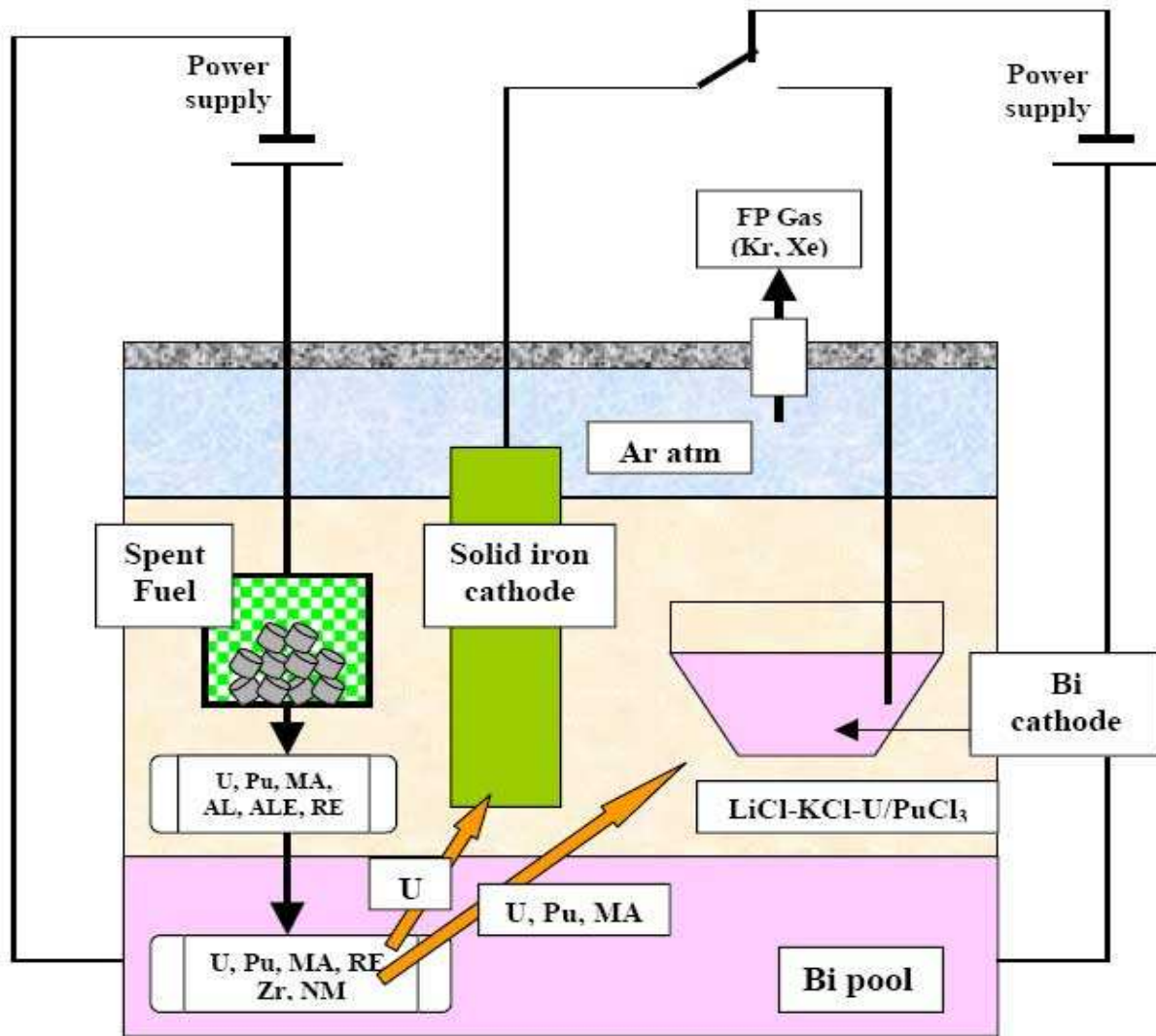


Figura 1 – Schema a blocchi del processo pirometallurgico

Si tratta di un processo a più stadi, che inizia con lo smantellamento ed il sezionamento degli elementi di combustibile irradiato, i quali vengono ridotti a dimensioni di circa 6-7 cm, per essere poi caricati in un cestello d'acciaio, che viene quindi immerso in un *elettrorefinatore*. Quest'ultimo (Figura 2) ha il compito di separare gli attinidi dai prodotti di fissione presenti nel combustibile esaurito [1, 2]. Trattasi dello stesso processo di elettrorefinazione impiegato per molti anni nell'industria mineraria: un metallo impuro, che costituisce l'anodo, viene depositato al catodo in condizioni di maggiore purezza mediante trasporto elettrico attraverso un adatto elettrolita. Nel caso in questione, uranio puro è raccolto ad un catodo solido, mentre una miscela di plutonio, americio, nettunio, curio, uranio, ed alcuni prodotti di fissione delle terre rare vanno a depositarsi ad un catodo di cadmio (o bismuto) liquido, sospeso nell'elettrolita salino (miscela eutettica cloruro di litio - cloruro di potassio). I rimanenti prodotti di fissione si raccolgono nel sale e nello strato di cadmio sottostante il sale stesso. Il sistema opera alla temperatura di 500 °C.



MA: Minor Actinides  
AM: Alkaline Metals

RE: Rare Earths  
AEM: Alkaline Earth Metals

NM: Noble Metals

**Figura 2 – Diagramma schematico del processo di elettrorefinazione**

I depositi catodici vengono recuperati e processati in una fase successiva, allo scopo di realizzare nuovi elementi di combustibile. Il processo genera rifiuti gassosi (3H, He, Kr), rifiuti metallici (metalli nobili recuperati dalla distillazione del cadmio), e rifiuti salini (essenzialmente metalli alcalini, alcalino-terrosi e terre rare rimaste nell'elettrolita salino) [3].

Il processo pirometallurgico, descritto genericamente per il combustibile metallico, non soltanto può essere applicato ad altri tipi di combustibile, ma, per i combustibili previsti per i reattori di IV generazione (UO<sub>2</sub>, MOX, a carburi, a nitruri, ecc.), rappresenta l'unica effettiva possibilità di trattamento, non essendo applicabili in questi casi i più comuni e collaudati metodi di idrometallurgia.

## 2. RIPROCESSAMENTO DEL COMBUSTIBILE ESAUSTO MEDIANTE PIROMETALLURGIA

Presso l'Idaho National Laboratory (INL) è stato sviluppato un processo di riduzione elettrochimica come parte di un processo integrato per il trattamento pirometallurgico di combustibile ad ossido esausto [4]. Mediante la conversione a metallo di un combustibile ad ossido il processo di riduzione elettrolitica produce un combustibile che può essere sottoposto alle comuni tecnologie di elettrorefinazione adottate per l'uranio e per la separazione ed il recupero degli attinidi. Con il metodo applicato presso INL, il tasso di conversione di  $UO_2$  a uranio metallico si è rivelato superiore al 98%.

Il processo pirometallurgico di riduzione dell'uranio dal suo ossido può essere integrato da un processo *head-end* di *voloxidation* che facilita la rimozione di  $UO_2$  esausto dalla sua guaina. Tale processo è stato denominato DEOX (*Decladding by Oxidation Process*). In questo processo, sezioni di guaina vengono sottoposte ad alte temperature ( $> 450^\circ C$ ) e ad atmosfere di ossigeno al fine di convertire il combustibile  $UO_2$  a  $U_3O_8$ . Tale conversione determina un'espansione volumetrica del 30% nel composto dell'uranio, polverizzando la matrice del combustibile e fornendo uno strumento per rimuovere il combustibile dalla propria guaina. I processi di riduzione elettrolitica e di *voloxidation* sono stati sviluppati anche presso il *Korea Atomic Energy Research Institute* (KAERI), per il trattamento del combustibile ad ossido. KAERI ha dimostrato la validità dei processi nel caso di combustibile non irraggiato, su una scala di 10 kg. Il comune interesse di INL e KAERI per la riduzione elettrolitica e la *voloxidation* ha dato luogo all'avvio di un progetto denominato *International Nuclear Energy Research Initiative* (INERI). Tra gli scopi del progetto figurano lo studio della riduzione dell'ossido di uranio e la valutazione delle proprietà dei materiali di contenimento utilizzati nella riduzione elettrolitica. In particolare, INL ha studiato il comportamento dei cestelli in acciaio inox e in acciaio inox sinterizzato, mentre KAERI ha valutato le caratteristiche della magnesia porosa.

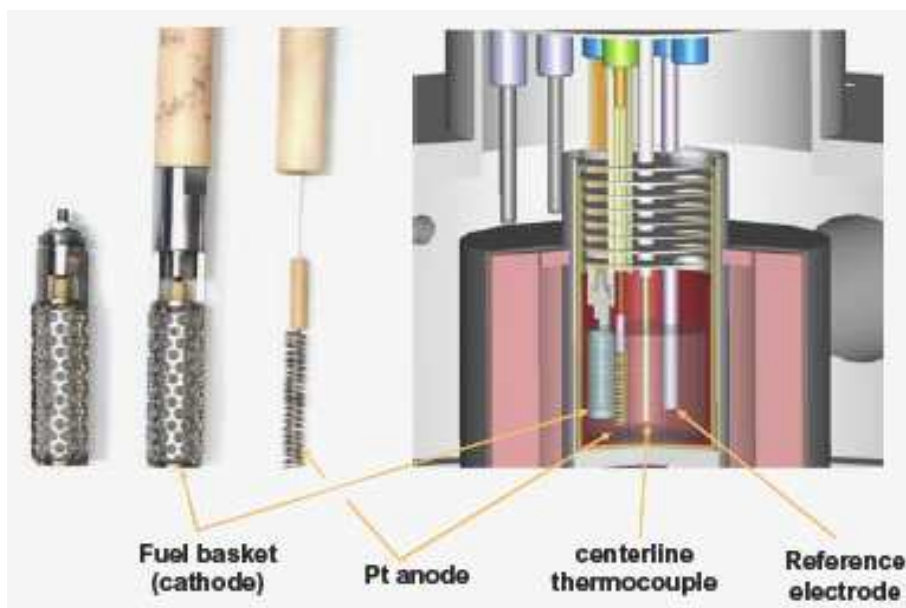


Figura 3. Dettagli dell'elettrolizzatore per combustibile MOX

Una cella calda in atmosfera di argon, denominata *Hot Fuel Dissolution Apparatus* (HFDA) è stata utilizzata presso INL per prove in *batch*. Il crogiolo ed elettrodi specifici per le prove di riduzione elettrochimica sono stati realizzati e configurati in HFDA come illustrato in Figura 3. IL sistema è costituito da un crogiolo cilindrico in acciaio, inserito in un forno tubolare con alimentazione elettrica, termicamente schermato nella parte superiore. Quest'ultima prevede cinque accessi, quattro dei quali utilizzati per le operazioni di elettrolisi, come mostrato in Figura 3, mentre il quinto è utilizzato per periodiche aggiunte di reagenti e per il prelievo di campioni di sale. Un contenitore in magnesia è posto all'interno del crogiolo in acciaio, con all'incirca 500 ml di sale fuso.

Cestelli di tre diversi materiali sono stati utilizzati per contenere il particolato del combustibile nei test di riduzione elettrolitica: acciaio inossidabile; acciaio inossidabile sinterizzato; magnesia porosa (Figura 4). I due cestelli in acciaio sono stati entrambi saldati ad una armatura superiore capace di tenere sospeso un *lead* centrale, anch'esso in acciaio inossidabile elettricamente isolato. I cestelli in magnesia porosa erano configurati in maniera analoga. Il diametro esterno dei tre cestelli era di 1.9 cm; la loro altezza era di 5.7 cm (cestello in acciaio inossidabile), 5.4 cm (acciaio sinterizzato) e 5.1 cm (magnesia porosa).



**Figura 4. Cestelli catodici in acciaio (a sinistra), acciaio sinterizzato (al centro) e magnesia porosa (a destra)**

Gli esperimenti di riduzione elettrolitica sono stati effettuati con combustibile di reattore LWR (reattore belga BR3). Il combustibile conteneva in origine pellets di UO<sub>2</sub> arricchite all'8.3% in U-235 in guaina di Zircaloy-4. Il combustibile era irraggiato ad un *burn-up* specifico medio di 42 GWd/t ed era decaduto da circa 26 anni. Un elemento di combustibile, sezionato in parti di 2.5-5.0 cm di lunghezza, è stato esposto alla temperatura di 450°C e ad una atmosfera ossidante (dal 20 al 100% di ossigeno in argon). Il particolato polverizzato è stato separato dalla guaina e sottoposto a diverse analisi. Circa 200 g di prodotto sono stati acquisiti per prove di elettroriduzione, setacciandolo e suddividendolo in particelle maggiori e minori di 0.45 µm. Parti del combustibile sono state separate e sottoposte ad analisi chimica e radiochimica.

La riduzione elettrolitica è stata effettuata riempiendo il cestello che funge da catodo con una determinata quantità di combustibile ad ossido BR3 frantumato. Il cestello è stato quindi collegato ad una bacchetta metallica, inserito nel sale fuso, e connesso ai

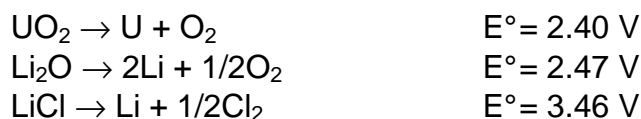


generatori di corrente primaria e secondaria. L'anodo è stato realizzato con un filo di platino, del diametro di 1.0 mm, lavorato in modo da ottenere un'elica di 0.6 cm di diametro per 5.0 cm di altezza. L'anodo è stato introdotto nel sale (50 cm di platino erano in contatto col sale), collegato al generatore di corrente primaria, dopo di che si è dato il via all'esperimento. La corrente primaria ( $I_{pri}$ ) era controllata al fine di mantenere il potenziale del centro del cestello ( $V_{CL}$ ) al di sotto del potenziale di formazione del litio, e il potenziale dell'anodo di platino ( $V_{Pt}$ ) al di sotto del potenziale che porterebbe alla dissoluzione del platino stesso, predeterminato mediante voltammetria ciclica (CV). La corrente secondaria ( $I_{sec}$ ) era attivata una volta che il potenziale sulla parete del cestello ( $V_{BW}$ ) segnalava la presenza di litio metallico.

Al termine di un esperimento di riduzione elettrolitica, l'anodo di platino e il cestello di combustibile erano rimossi dal bagno. Il cestello era sezionato e campionato, ed il suo contenuto sottoposto a successivi test di elettrorefinazione per verificare la separazione ed il recupero degli attinidi dai prodotti di fissione, secondo le tecniche elettrometallurgiche utilizzate per il combustibile metallico. Il sale veniva campionato all'inizio e al termine dell'esperimento e sottoposto ad analisi chimica e radiochimica.

Le analisi dei campioni richiedevano la separazione del metallo dall'ossido. A tale scopo un campione del combustibile veniva disciolto con bromo elementare in soluzione di acetato di etile. Il bromo scioglieva i metalli e lasciava gli ossidi nella fase solida. Quest'ultima veniva separata dalla soluzione di acetato di etile con una ripetuta serie di centrifugazioni, decantazioni e lavaggi. La fase solida separata era disciolta in acido per le successive analisi. La tecnica descritta, utilizzata per separare U da  $UO_2$ , dovrebbe risultare valida anche per transuranici, metalli nobili e terre rare.

I potenziali standard ( $E^\circ$ ) per le principali reazioni del processo di riduzione elettrolitica sono i seguenti:



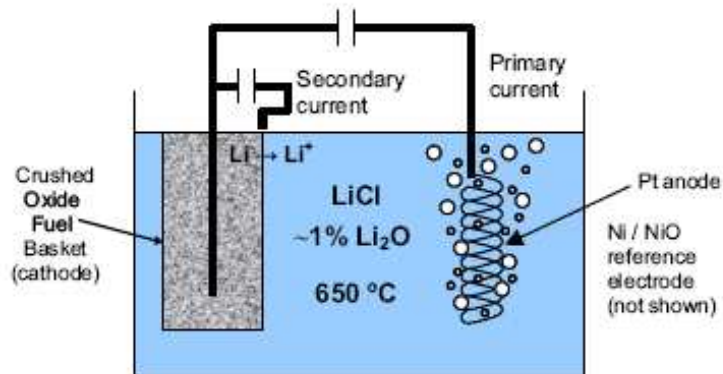
I potenziali standard di  $UO_2$  e  $Li_2O$  differiscono di circa 70 mV. Anche se il sistema salino ( $LiCl - 1\% Li_2O$ ) non si trova nelle condizioni standard, la differenza di potenziale tra  $UO_2$  e  $Li_2O$  è sufficientemente piccola da rendere difficile la sola riduzione di ossido di uranio. Di conseguenza gli esperimenti sono stati condotti in modo da avere la contemporanea riduzione catodica di uranio e litio. Un vantaggio derivante dalla generazione di litio metallico nel sito in cui si trova l'ossido di uranio consiste nella reazione riduttiva sotto riportata:



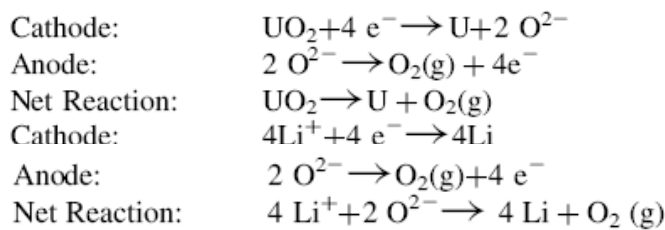
dove  $\Delta G$  è l'energia libera di Gibbs.

Uno svantaggio nella produzione di litio metallico è la sua capacità di diffondere nel sale e di attaccare l'anodo di platino. Per mitigare questo attacco, la cella di riduzione elettrolitica è configurata con un ulteriore sistema di alimentazione, come mostrato in Figura 5. La corrente primaria viene controllata allo scopo di effettuare la riduzione dell'ossido di uranio e dell'ossido di litio, prevenendo la dissoluzione anodica del platino. La corrente secondaria è controllata per mitigare la diffusione del litio metallico al di fuori del cestello catodico, ossidando il litio metallico a  $Li^+$  per contatto con la parete del cestello. Le

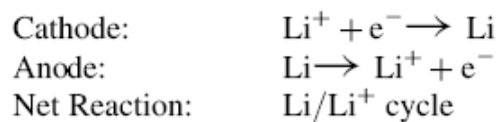
reazioni complessive che si verificano nel sistema descritto sono illustrate nella stessa Figura 5.



**Primary Power Supply:**



**Secondary Power Supply:**




**Figura 5. Schema del processo di elettroreduzione**

La distribuzione dei costituenti del combustibile tra la fase salina e la fase combustibile era quella che ci si poteva attendere, vale a dire: i prodotti di fissione solubili in fase salina, come cesio, bario, stronzio e iodio, diffondevano e si accumulavano in quest'ultima; rubidio, tellurio ed europio, anch'essi separabili dal combustibile e attesi nella fase salina, vi finivano tuttavia a concentrazioni decisamente inferiori; le terre rare rimanevano nel cestello, insieme con l'uranio e i transuranici; i metalli nobili erano riscontrati soprattutto nella fase metallica, per cui rimanevano nel cestello; lo zirconio era ridotto parzialmente e rimaneva anch'esso nel cestello. La riduzione degli ossidi metallici nel cestello catodico avveniva con ottime rese, in particolare: 99.7% per l'uranio (Figura 6), 97.8% per il plutonio, >98.8% per il nettunio e 90.2% per l'americio. L'efficienza di cella variava fra il 33 e il 45%.



**Figura 6. Sezione del cestello catodico al termine dell'elettroreduzione di  $UO_2$**

 <b>Ricerca Sistema Elettrico</b>	<b>Sigla di identificazione</b>	<b>Rev.</b>	<b>Distrib.</b>	<b>Pag.</b>	<b>di</b>
	NNFISS – LP2 - 005	0	L	9	41

### **3. ASPETTI INGEGNERISTICI DEGLI IMPIANTI PIROMETALLURGICI**

I processi pirometallurgici comportano una serie di problematiche e di aspetti di natura ingegneristica, sui quali è stato maggiormente posto l'accento in tempi recentissimi.

In particolare, la protezione dei vari componenti, e soprattutto del crogiolo dell'elettrorefinatore, dalla corrosione, dal momento che si opera in ambienti di sali fusi, a temperature che vanno dai 460 ai 650°C. A questo riguardo, nel paragrafo seguente viene descritto il modo in cui questo problema è stato affrontato, con riferimento al dismesso impianto Pyrel II, utilizzato in passato per varie campagne sperimentali con l'eutettico LiCl-KCl.

Non meno importante è il trasferimento dei materiali fusi (sali e metalli, soprattutto cadmio), ai fini della purificazione e del recupero degli stessi: vari metodi di trasferimento sono stati proposti, con relativi vantaggi e svantaggi.

Infine, ancor più recentemente, si è posto l'accento sulla formazione e trasferimento dei vari gas che si formano, o si possono formare, a seguito dei processi elettrolitici: cloro, ossigeno, azoto, ossido di carbonio e anidride carbonica. Tali gas devono essere intercettati, monitorati e trasferiti all'esterno della scatola a guanti dell'impianto, sia per evitare, o quanto meno ridurre, la loro azione corrosiva sulle parti meccaniche, sia per avere un ulteriore parametro, oltre naturalmente ai potenziali elettrochimici, che consenta di seguire l'andamento dei processi elettrolitici. La realizzazione di un sistema di "gas trapping" assume pertanto particolare rilevanza nel contesto della pirometallurgia.

### 3.1 Sistemi di protezione dalla corrosione

#### 3.1.1 Protezione del crogiolo in acciaio ferritico utilizzato nell'impianto pilota Pyrel II mediante *Powder Injection Plasma Spraying Process* (PIPSP), seguito da *Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition* (PECVD)

##### 3.1.1.1 Rivestimento interno del crogiolo mediante *Powder Injection Plasma Spraying Process* (PIPSP)

Si tratta di una tecnologia sviluppata per la deposizione di rivestimenti funzionali di un certo spessore, e si basa sulla seguente procedura: il material di rivestimento viene fuso per mezzo di una sorgente di calore e inviato a pressione contro la superficie da rivestire (Figura 7), dove le particelle del materiale impattano, si stratificano e solidificano (Figura 8).

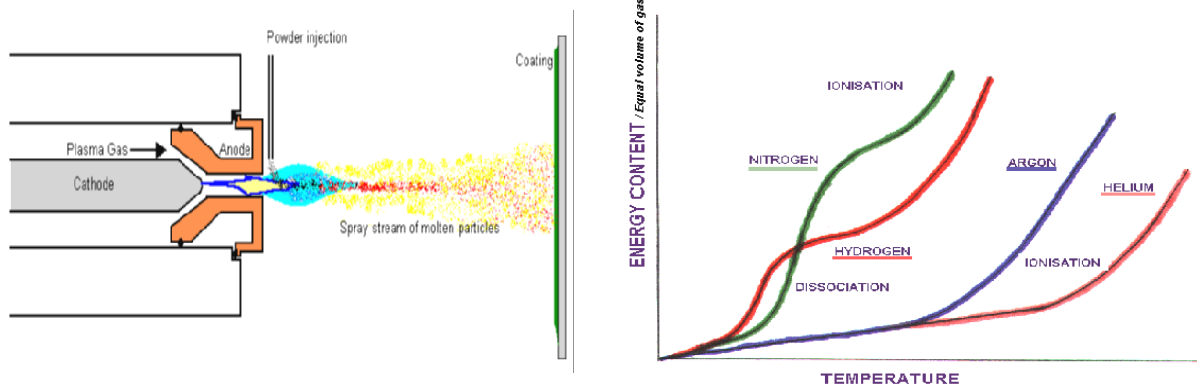


Figura 7 – Schematizzazione del processo di Plasma-spraying (a sinistra) ed effetti della composizione del gas del plasma (a destra)

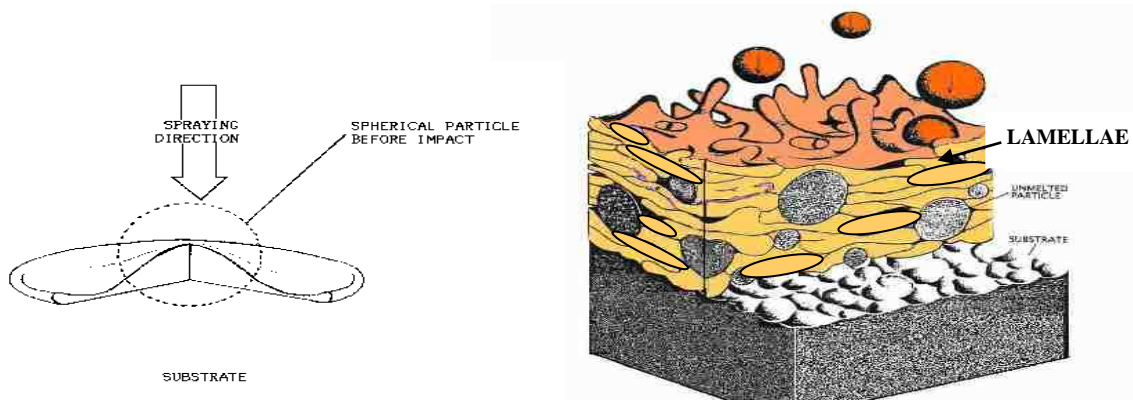


Figura 8 – Processo di Plasma-spraying: deposizione del rivestimento di allumina sul substrato

Questo principio è comune a tutte le tecniche di *spraying* termico. Più specificamente, per il metodo consistente nello spruzzare polvere mediante arcoplasma, i gas (Figura 7) vengono alimentati in una zona dove il plasma viene prodotto e mantenuto per mezzo di una scarica elettrica continua. La transizione dei gas precursori allo stato di plasma è accompagnata da un notevole aumento di temperatura e pressione, che facilita una rapida



espansione del plasma attraverso una fessura (*nozzle*) (Figura 9). La temperatura del plasma può raggiungere anche i 1700 K. Al di fuori della fessura le particelle in polvere vengono iniettate radialmente nella torcia al plasma, dove le stesse fondono e, a causa della notevole velocità del plasma, vengono anche accelerate verso la superficie da rivestire. La velocità di impatto delle particella può variare notevolmente tra 200 e 1200 m/s. Non appena le particelle fuse impattano sul substrato, si stratificano e solidificano in modo tale da formare una superficie protettiva. Le particelle stratificate, lamellari, sono comunemente denominate *splats*. Un rivestimento si forma depositando sul substrato diversi strati di tali particelle lamellari.

Un'ampia varietà di materiali possono essere depositati come *coatings* mediante la tecnologia di *spray* termico. Tutti i metalli, polimeri e materiali ceramici capaci di formare fasi liquide stabili a seguito di riscaldamento, che presentano una differenza significativa tra temperatura di fusione e temperature di ebollizione, possono essere depositati. Ad esempio, l'allumina è un materiale adatto per questi scopi, avendo un p.f. pari a 2054 °C ed un p.e. di 3000 °C.

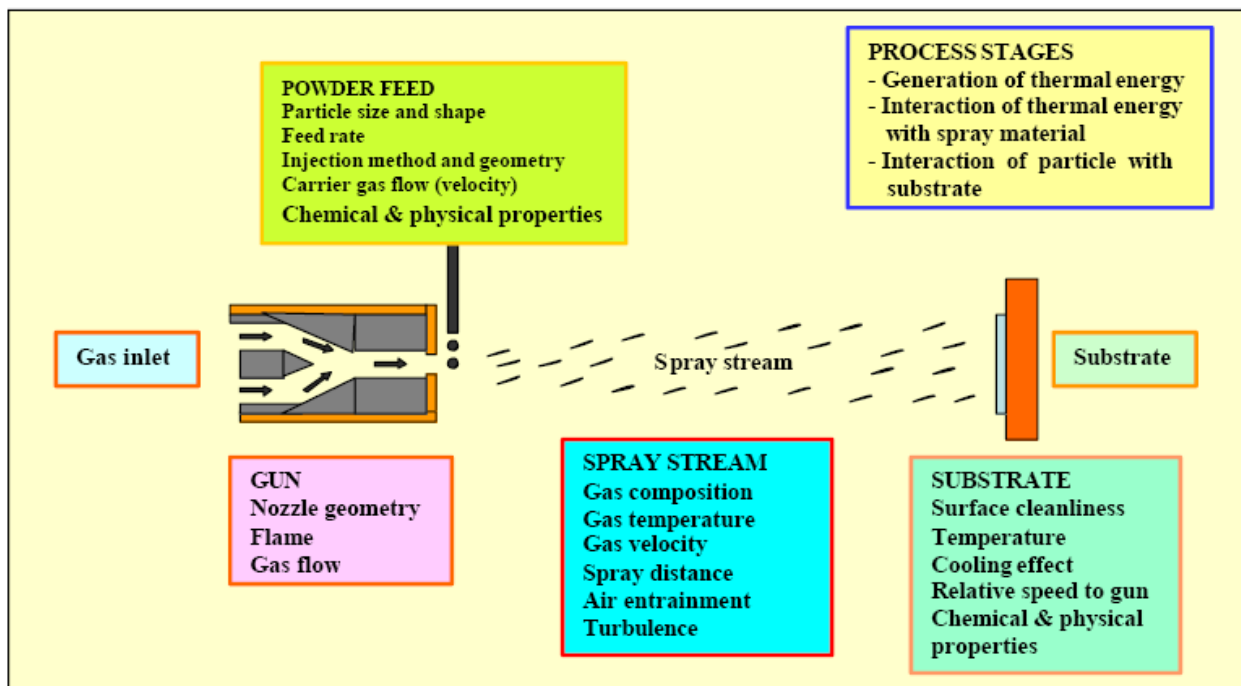
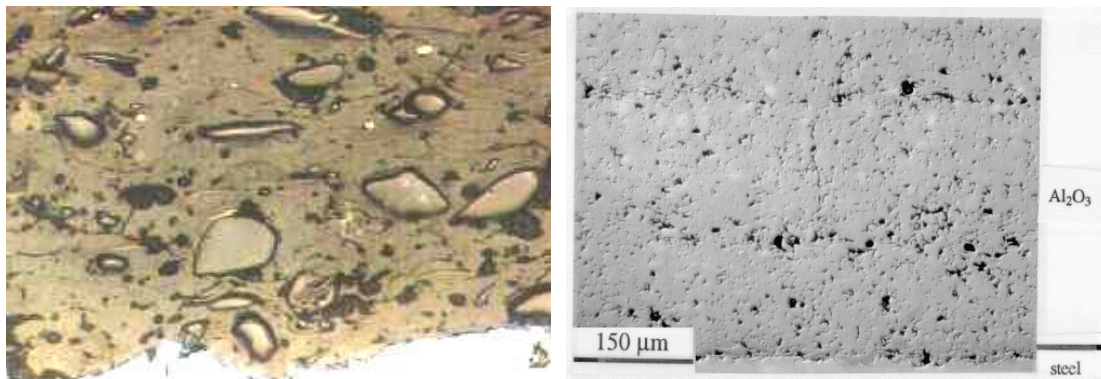


Figura 9 – Schematizzazione del processo di plasma-spraying, con i parametri che influenzano le fasi principali del processo

### **Microstruttura e proprietà caratteristiche dei rivestimenti in allumina**

Sebbene il rivestimento in allumina realizzato a spruzzo sia costituito da particelle ceramiche, la microstruttura che ne deriva non ha nulla a che vedere con una ceramica monolitica densa derivante da un processo di sinterizzazione con lo stesso materiale, dal momento che il rivestimento è avvenuto a seguito della sovrapposizione di diversi strati di *splat* lamellari.



**Figura 10 – Microstruttura del rivestimento in allumina applicato mediante plasma spraying (a sinistra) e foto al SEM di un rivestimento su acciaio, che evidenzia vuoti e microfessurazioni (a destra)**

A seguito del processo di formazione del rivestimento, quest'ultimo è caratterizzato da pori inter-lamellari ( $< 0.1$  microns), formati da aria intrappolata tra le singole lamelle. E' presente inoltre una porosità su larga scala (1 – 10 microns) dovuta, ad esempio, alla copertura delle cavità da parte degli splat, o da una fusione incompleta della polvere del materiale precursore (Figura 10). La porosità può essere influenzata dai parametri di spruzzo, quali la distribuzione granulometrica della polvere del materiale precursore, la composizione della miscela di gas utilizzati, come pure la distanza tra il substrato e la *spray gun*. Inoltre si formano numerose crepe, specialmente per rivestimenti fragili in ceramica in seguito allo stress da rilassamento causato dal raffreddamento di particelle appena depositate. Tali crepe attraversano gli splat in modo tale da formare una vera e propria rete, e insieme con i pori tra gli splat formano una rete di vuoti tridimensionali interconnessi. Anche una differenza nei coefficienti di espansione termica tra il substrato ed il rivestimento può dar luogo ad ampie crepe che si estendono per l'intero spessore del deposito. Gli splat di per sé sono costituiti da granuli a forma di colonne, orientati nella direzione del flusso di calore nel corso del raffreddamento. In aggiunta, il rapido tasso di raffreddamento ( $105 - 106$  K/s) può dar luogo alla formazione di fasi meta-stabili nel deposito, delle quali la più conosciuta è la fase gamma dell'allumina, che si ritiene possiede proprietà meccaniche inferiori a quelle della fase alfa, più stabile.

### **Adesione al substrato**

Una proprietà molto importante dei rivestimenti spruzzati termicamente è l'aderenza con il substrato. Spesso, diffusione e formazione di un legame chimico tra il substrato ed il rivestimento non si verificano. Viceversa, l'adesione è soprattutto di natura meccanica, ed i singoli splat vanno ad impattare sulle protrusioni alla superficie sulla quale si sono stratificati, offrendo di conseguenza un "aggancio" meccanico al substrato stesso ed agli splat successivi. Di conseguenza, spesso i rivestimenti spruzzati aderiscono meglio ad una superficie rugosa, irregolare, piuttosto che ad una superficie liscia. La deposizione di strati metallici che incrementano l'aderenza, cosiddetti "rivestimenti leganti", al di sotto del rivestimento principale, viene usata di frequente per sistemi di rivestimento sia metallici, che ceramici. Ciò consente sia di migliorare l'aderenza al substrato, sia di mitigare la differenza nel coefficiente di espansione termica tra l'allumina ed il substrato di acciaio (Figura 11).

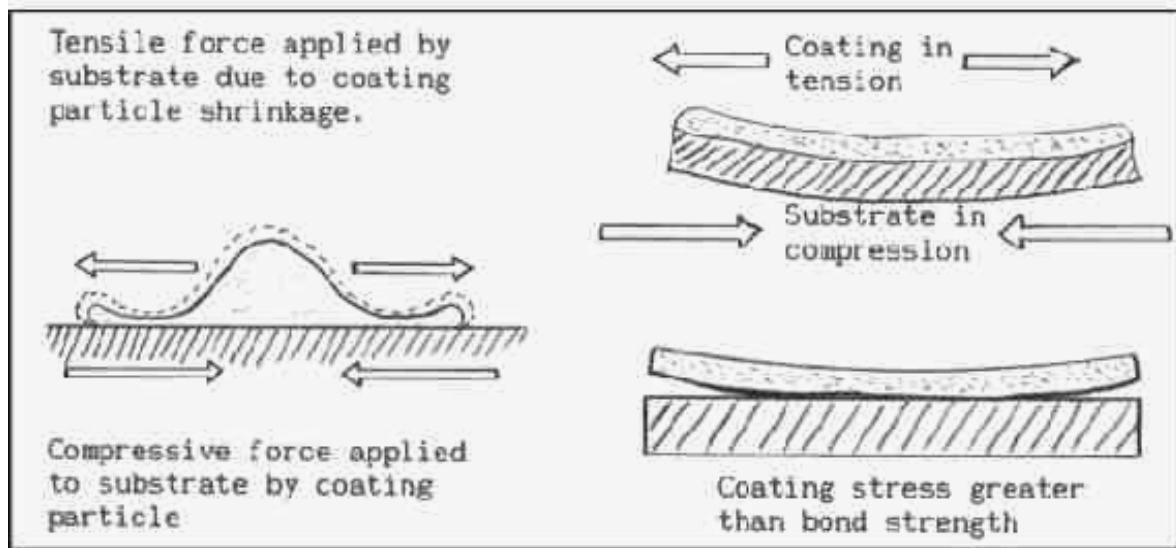


Figura 11 – Forze meccaniche applicate a e da un substrato rivestito; la presenza di un “rivestimento di legame” permette di ridurre lo stress

### **Occlusione dei rivestimenti applicati mediante spruzzo termico**

A causa della porosità relativamente elevata e del contatto imperfetto tra le lamelle, come pure, per quanto riguarda l'allumina, anche della presenza della fase gamma, la durezza ed il modulo di Young sono più bassi rispetto a quelli di un denso monolito dello stesso materiale. Inoltre, molti ricercatori hanno trovato che questi difetti incidono negativamente sulla resistenza ad un uso prolungato. Inoltre, la rete di pori generatisi consente la penetrazione di sostanze corrosive fino a permettere alle stesse di raggiungere il substrato, determinando il distacco dell'intero rivestimento.

In genere, una fusione completa delle particelle nel corso della deposizione aumenta l'entità dei legami effettivi tra le lamelle e riduce la porosità dei rivestimenti. Ciò è favorito dall'ottimizzazione della composizione del gas utilizzato per il plasma (spesso costituita da miscela argon-idrogeno), migliorando in tal modo la fusione delle particelle di polvere e incrementando l'energia termica delle particelle stesse. E' anche considerata utile un'elevata velocità d'impatto delle particelle che vanno a depositarsi sul substrato. La velocità di una particella, e di conseguenza il tempo di esposizione di quest'ultima al calore del plasma, è influenzata anche dal modo in cui è stata progettata e realizzata la fenditura del sistema (*spray nozzle*). Poiché i pori e le crepe influenzano negativamente quasi tutte le proprietà delle ceramiche spruzzate, notevoli sforzi sono stati fatti per ridurre il numero e le dimensioni, attraverso un'ottimizzazione dei parametri di deposizione. Tuttavia non è possibile ottenere una piena densificazione per questa via, per cui le ricerche sono state indirizzate verso le modalità di occlusione dei rivestimenti a spruzzo.

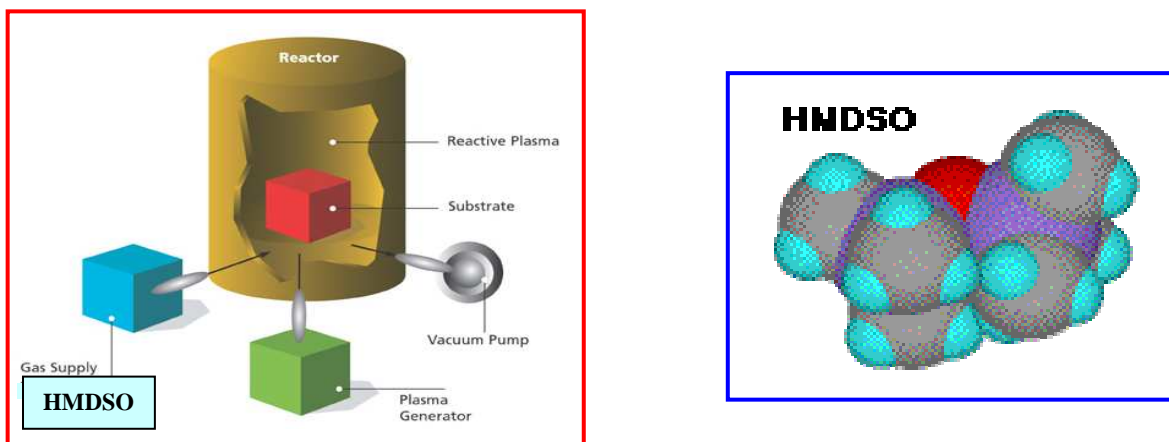
Per definizione, l'occlusione è un trattamento che fa seguito allo spraying, e consiste nel riempire o chiudere i pori e le crepe di superficie. A questo riguardo sono stati sviluppati diversi metodi, il più promettente dei quali è il Chemical Vapour Deposition (CVD). E' questo un termine generico per un gruppo di processi che riguardano la deposizione di un materiale solido da una fase gassosa, ed è simile, per certi aspetti, al Physical Vapour Deposition (PVD). Quest'ultimo differisce dal precedente in quanto i precursori sono solidi, con il materiale da depositare che viene fatto evaporare da una base solida, per essere poi depositato sul substrato. In un processo CVD, precursori gassosi vengono miscelati e riscaldati in un camera sotto vuoto, non appena si avvicinano alla superficie da ricoprire.

Le molecole precursori diffondono e vengono assorbite sulla superficie del substrato, dove reagiscono per formare il materiale depositato. Coprodotti di reazione volatili vengono poi desorbiti e rimossi. I metodi CVD forniscono ottime pellicole di rivestimento su superfici irregolari. Le fasi principali del procedimento sono le seguenti:

- Trasporto delle molecole del precursore in fase gassosa nella camera di reazione
- Diffusione delle molecole sulla superficie del substrato (riscaldato a 700 – 900 °C)
- Assorbimento delle molecole del precursore da parte del substrato
- Deposizione del precursore sulla superficie e inglobamento in pellicole solide
- Ricombinazione di coprodotti molecolari e desorbimento in fase gassosa.

### 3.1.1.2 Processo di Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition (PECVD)

Il Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition (PECVD), noto anche come Plasma Assisted Chemical Vapour Deposition (PACVD) è un processo in cui elettroni ad alta energia spezzano i legami molecolari: in tal modo la deposizione si verifica a temperature inferiori (250-350 °C, anziché 700-900 °C). I gas precursori che contengono il materiale da depositare (spesso diluito con un gas di trasporto, quale elio) sono inviati in una camera di reazione a temperatura pressoché uguale alla temperatura ambiente. Non appena vengono a contatto con il substrato riscaldato, reagiscono o si decompongono formando uno strato sottile (5 – 6 micron) di una fase solida che va a depositarsi sul substrato (Figura 12).



**Figure 12 – Schematizzazione di un apparato per PECVD (a sinistra); modello molecolare di esametildisilossano [(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>SiOSi(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] impiegato come gas precursore per la deposizione di silice sul substrato**

Il PECVD può essere utilizzato per depositare un'ampia gamma di pellicole sottili (Diamond-Like Carbon, SiO<sub>2</sub>, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>), silicio amorfo e nano-cristallino, TiN, che presentano un vasto range di proprietà chimiche e fisiche. La tecnica comprende l'impiego di un plasma per attivare chimicamente il gas o i gas di processo prima della loro condensazione su di un substrato. Il PECVD viene correntemente impiegato nella produzione di un'ampia gamma di prodotti diversi, comprese lampade a bassa energia ed alta efficienza, maniglie delle porte capaci di mantenere la propria lucentezza metallica anche dopo molti anni di uso prolungato, componenti per auto che richiedono scarsa o



nulla lubrificazione, strumenti di precisione per impieghi continui, nonché apparecchi e strumenti medicali biocompatibili e resistenti alla corrosione.

Un metodo tradizionale utilizza del plasma a  $\text{SiH}_4/\text{N}_2\text{O}$  per depositare silice all'interno di reattori.  $\text{N}_2\text{O}$  viene impiegato come ossidante; l'ossigeno puro è comunemente considerato troppo reattivo e può dar luogo ad un eccesso di polveri. Tipiche condizioni applicative sono: pressione compresa tra 0.2 Torr e pochi Torr; temperatura tra 200 e 400 °C; flusso di gas variabile da pochi centimetri cubi a uno o due litri al secondo, generalmente con un elevato rapporto ossidante/silano.

Plasma ad ossigeno/tetraetossisilano ( $\text{O}_2/\text{TEOS}$ ) sono stati usati per ottenere una deposizione di silice sul substrato. Studi sulla composizione del plasma, condotti sia mediante tecniche di spettroscopia ottica ad emissione, sia con spettrometria di massa a ionizzazione, hanno dimostrato che la stessa è una funzione della radiofrequenza del plasma: a bassa radiofrequenza si osservano molecole di TEOS e composti organici come gli idrocarburi ( $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_2$ ), gli alcoli ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ ), e molecole quali  $\text{H}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{CO}_2$ ; ad alta radiofrequenza le molecole di TEOS e  $\text{O}_2$  sono completamente o quasi completamente scomparse, la presenza di idrocarburi diminuisce, mentre  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ , acqua e idrogeno diventano la parte essenziale della fase gassosa. Il prodotto derivante dal processo PECVD con TEOS è antigraffio, resistente all'uso prolungato, con una durezza di 800 Hv, ed è anche resistente alla corrosione e ad attacchi chimici, in grado di operare fino a 600 °C.

### 3.1.1.3 Rivestimento del crogiolo dell'impianto Pyrel II

La sottostante Tabella 1 riassume i trattamenti sequenziali utilizzati per proteggere il crogiolo dell'impianto Pyrel II dalla corrosione.

**Tabella 1 – Applicazione sequenziale di rivestimenti protettivi all'elettrorefinatore**

Materiale	Funzione	Processo applicativo
Polvere metallica	Migliorare l'adesione dell'allumina al substrato	PIPSP
Allumina	Proteggere il substrato dalla corrosione	PIPSP
Silice	Chiudere i pori e le crepe nel rivestimento in allumina	PECVD

Come riportato in Tabella 1, l'elettrorefinatore è stato rivestito con tre strati di materiali differenti. La protezione è assicurata dallo strato di allumina, che, a sua volta, richiede sia un rivestimento metallico legante, sia una sigillatura finale dei pori: il primo è stato applicato al di sotto del rivestimento principale, allo scopo di migliorare l'aderenza con il substrato e di ridurre il gap relativo al coefficiente di espansione termica tra l'allumina ed il

substrato metallico; la seconda, che è l'applicazione di uno strato sigillante, ha consentito di occludere i pori e le crepe presenti nello strato di allumina depositato (avente uno spessore di (150-300 micron).

Il processo di *Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition* ha avuto infine lo scopo di depositare uno strato di silice (pari a 6-7 micron) sull'allumina (Figura 13).



**Figura 13 – Protezione del crogiolo del Pyrel II mediante rivestimento protettivo interno: le foto mostrano il crogiolo in acciaio ferritico prima (sopra) e dopo (sotto) l'applicazione del rivestimento**

Il rivestimento adottato ha consentito di utilizzare il crogiolo nell'ambito di due campagne sperimentali di 14 giorni ciascuna, diversamente da quanto accaduto in passato, con il crogiolo che presentava estesa corrosione interna (dovuta ai Sali fusi) ed esterna (conseguente alle alte temperature) (Figura 14).

**Figura 14: Crogiolo del Pyrel II al termine di una campagna sperimentale**



**Crogiolo contenente sale eutettico al termine di una campagna sperimentale**



**Sale parzialmente rimosso dopo lavaggio con acqua calda**



**Sale parzialmente rimosso dopo lavaggio con acqua calda**



**Sale parzialmente rimosso dopo lavaggio con acqua calda**



**Crogiolo rimosso dall'impianto**



**Dettaglio della corrosione esterna**



**Crogiolo pulito esternamente**



**Crogiolo pulito esternamente**



### 3.1.2 Metodi proposti da IGCAR (Indira Gandhi Center for Atomic Research), India

Nel Centro di Kalpakkam sono stati studiati dei metodi per proteggere dalla corrosione l'acciaio a contatto con i sali fusi (eutettico LiCl-KCl). Nel presente paragrafo viene data una sintesi delle relative ricerche.

E' stato anzitutto osservato che in tali sistemi i componenti principali dell'acciaio sottoposto ad esame, cromo, ferro, e nickel, venivano attaccati dai sali (Figura 15).

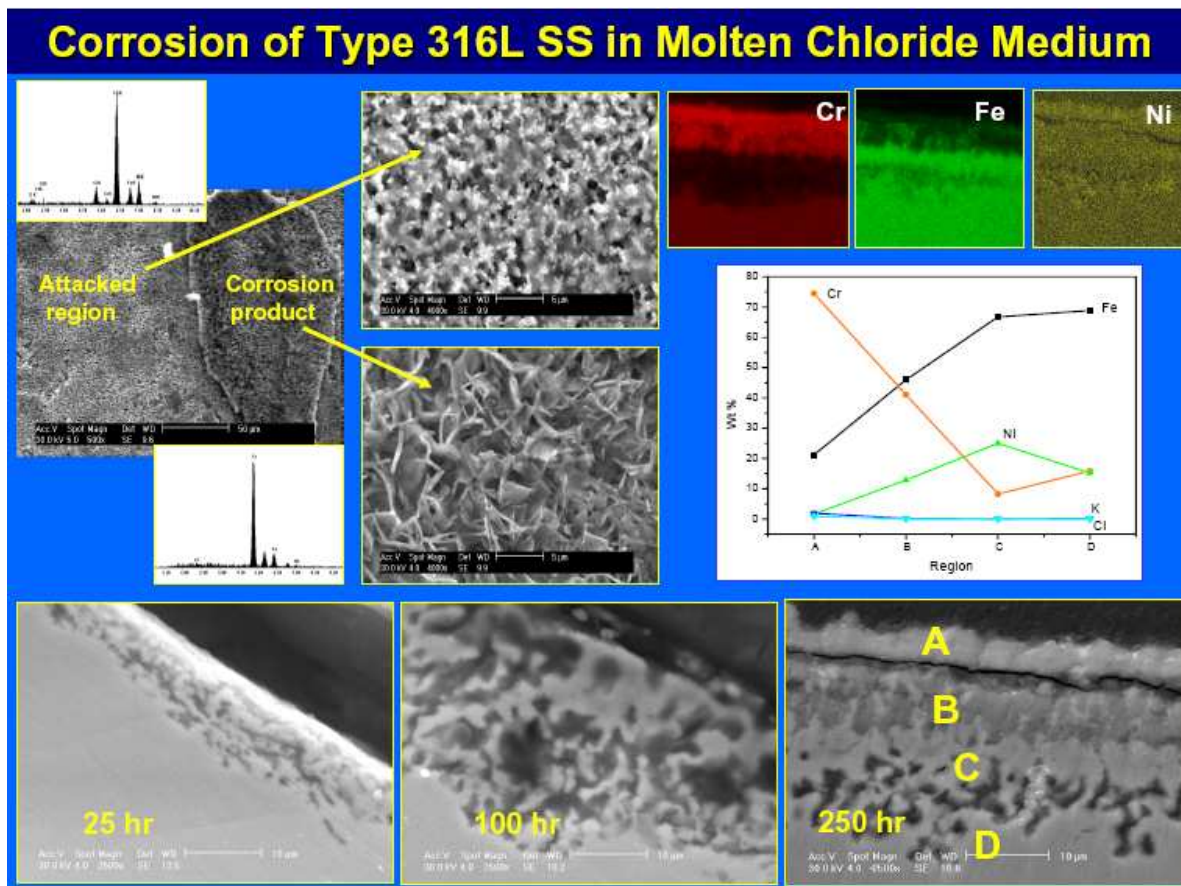


Figura 15. Effetti corrosivi dell'acciaio a contatto con cloruri fusi

A fini di protezione dalla corrosione è stata effettuata un'applicazione mediante plasma-spraying di zirconia stabilizzata con yttria. Uno strato sottile di NiCrNiY fungeva da legante tra l'acciaio da proteggere e lo strato protettivo di zirconia (Figura 16).



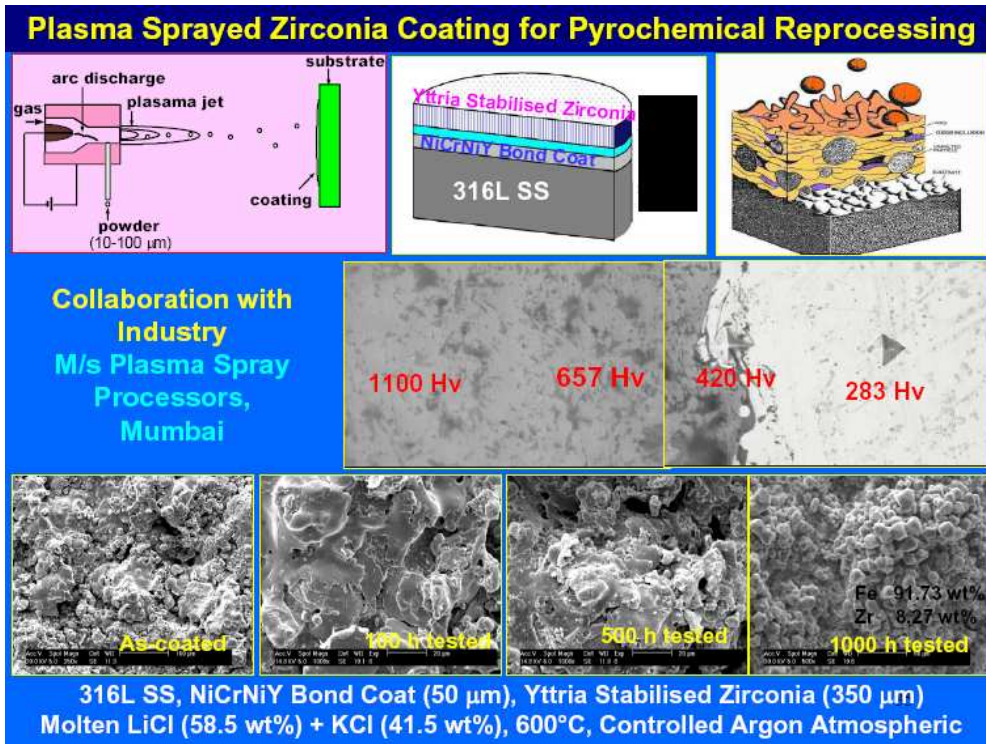


Figura 16. Applicazione di uno strato di zirconia sull'acciaio

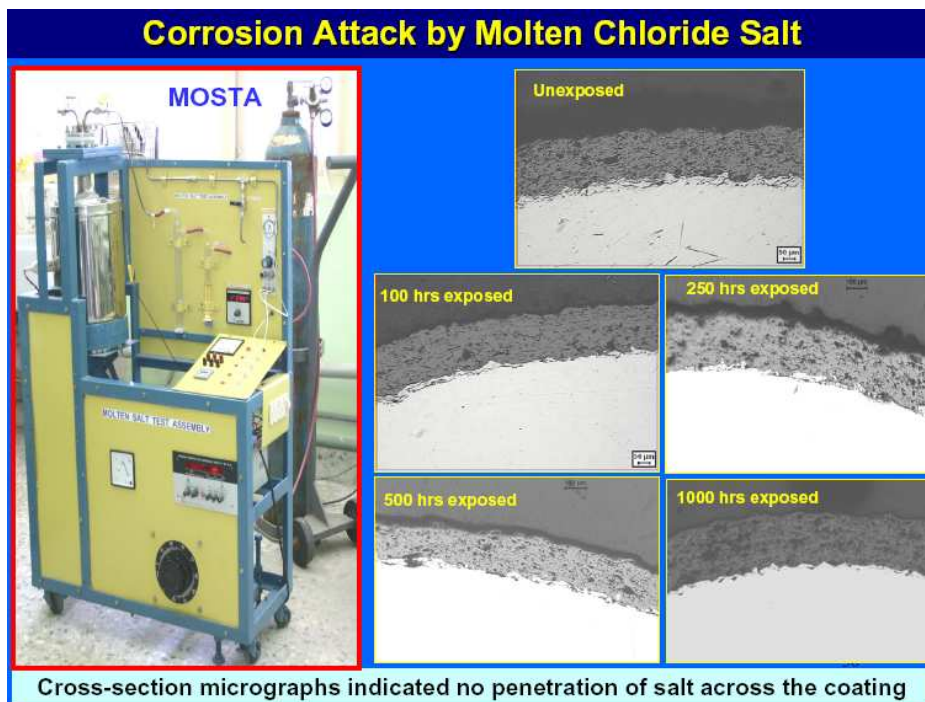
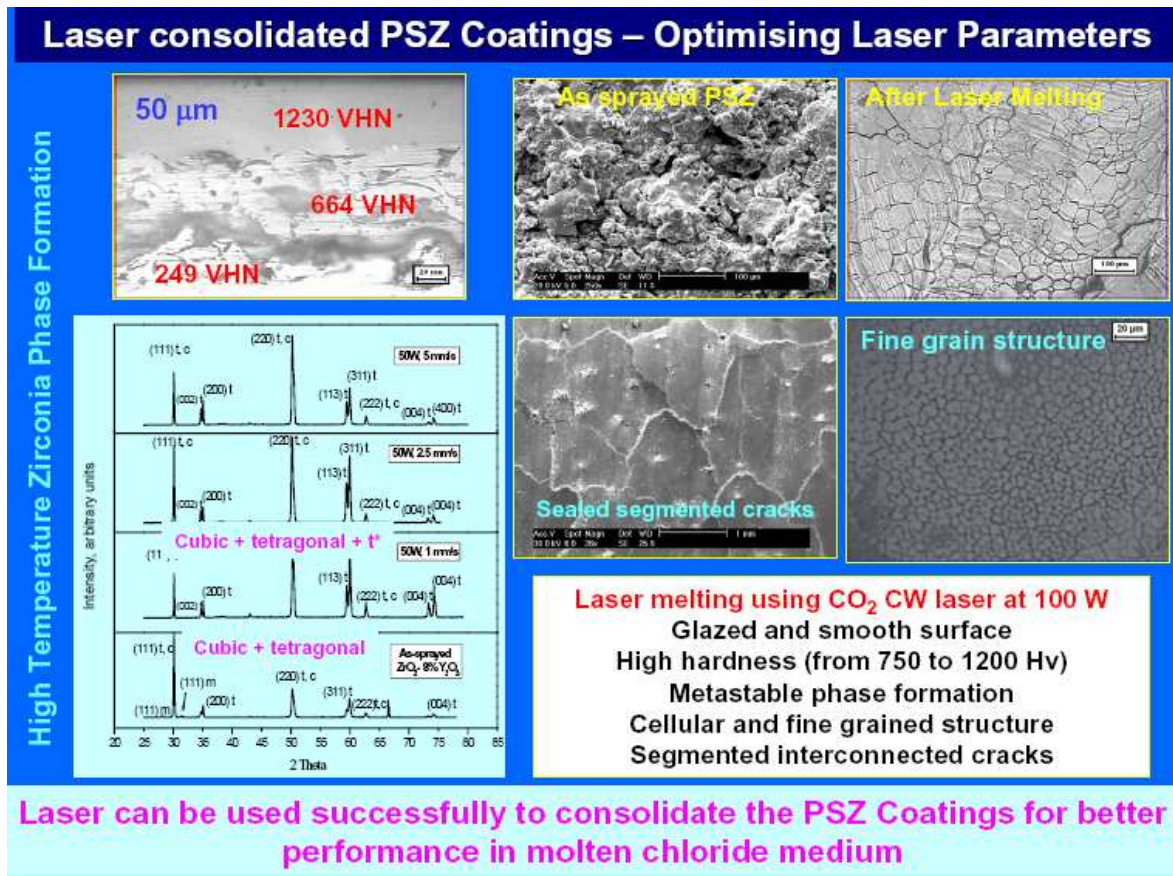


Figura 17. Effettivi protettivi a seguito dell'applicazione di uno strato di zirconia sull'acciaio

Il rivestimento così applicato conferiva resistenza alla corrosione dell'acciaio. Le microfotografie di Figura 17 rivelano che non c'è alcuna penetrazione dei sali attraverso il coating, almeno fino a 1000 ore di esposizione.



### 3.2 Trasferimento di sali e metalli fusi

Ai fini del recupero dei materiali utili dal combustibile nucleare e dalle relative guaine di contenimento, una volta sfruttato finché conveniente il potenziale energetico della carica, si procede, in condizioni di sicurezza chimica e radiologica, allo smantellamento degli elementi di combustibile.

Dopo le fasi preliminari di frazionamento delle barre esaurite e di caricamento dei frammenti in un cestello anodico di acciaio inossidabile, questo viene immerso in una miscela eutettica di cloruro di litio (LiCl) e cloruro di potassio (KCl) per operare a circa 500°C la fase di elettrorefinazione (“*electrorefining*”). Alcuni elementi preziosi vanno a depositarsi su una barra catodica di acciaio dolce, altri su di un catodo liquido solitamente costituito da cadmio (in altre varianti da bismuto) al di sopra del suo punto di fusione; ulteriori elementi permangono nella miscela eutettica di sali fusi (Figura 19).

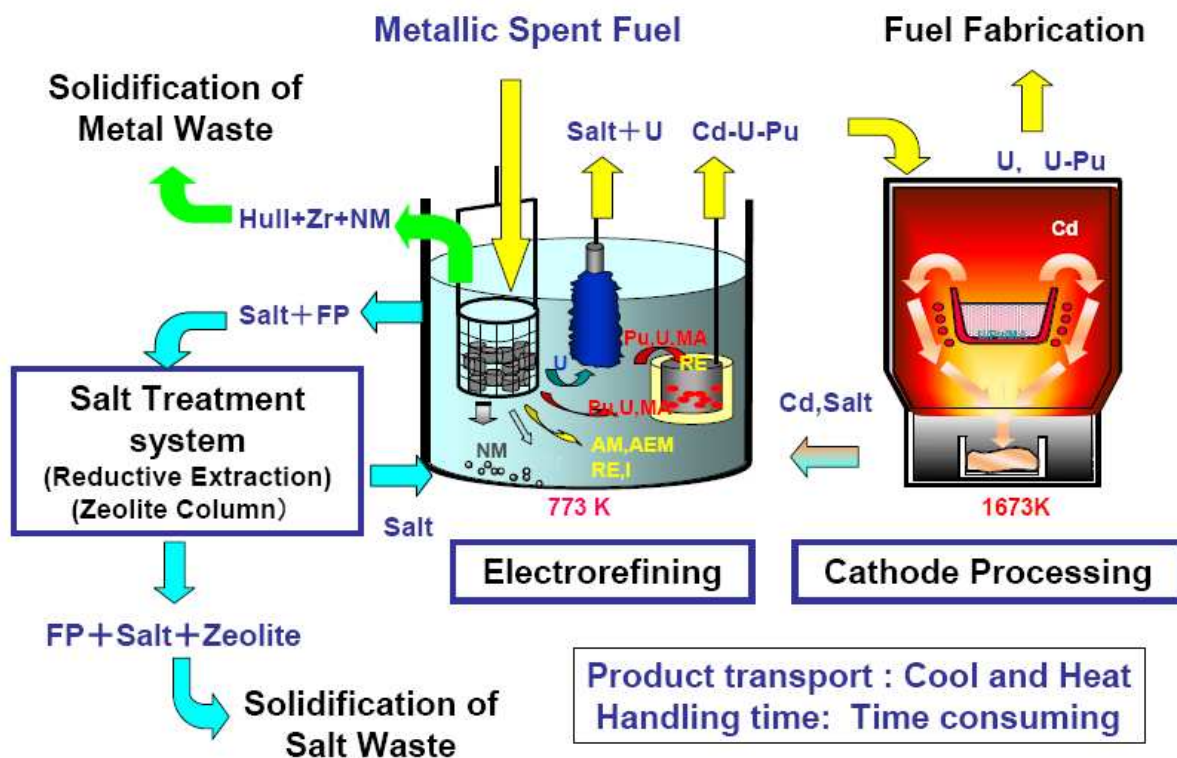


Figura 19. Fasi principali dell'elettrorefinazione

Senza addentrarci qui nelle complesse reazioni chimiche che avvengono nell'elettrorefinatore, ci limitiamo a rilevare che in uscita da esso compaiono diversi flussi di materia, ciascuno dei quali contiene elementi chimici che per un motivo o per l'altro interessa recuperare.

In particolare, se il catodo d'acciaio dolce viene raschiato poi meccanicamente e fornisce la quantità principale di uranio metallico, anche la miscela eutettica di sali fusi contiene in quantità variabili, allo stato liquido, metalli alcalini e alcalino-terrosi, terre rare ed anche (in quantità residuale) uranio, plutonio e attinidi minori. Per recuperare tali elementi di grande



valore bisogna che la miscela fusa a 500°C venga trasferita nel modo più quantitativo possibile dall'elettroraffinatore alla fase successiva di elettrorecupero ("*electrowinning*"). Altrettanto si può dire per il cadmio del catodo liquido, che a sua volta ha raccolto notevoli quantità di uranio, plutonio, attinidi minori ed anche terre rare, tutti validi prodotti dell'elettroraffinazione, e che va avviato ad altri procedimenti per recuperare i relativi materiali (Figura 20).

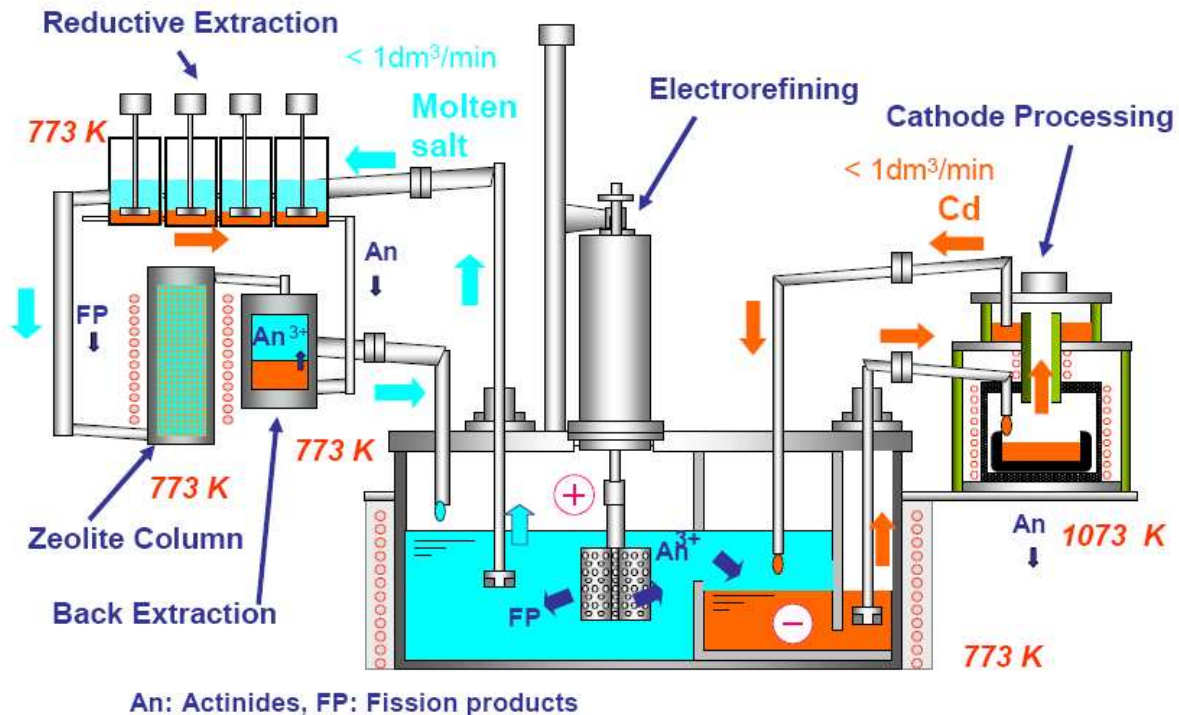


Figura 20. Trasporto ad alta temperatura dei fluidi utilizzati nel processo di pirometallurgia

Al fine di tali trasferimenti sono stati proposti in letteratura vari metodi, tra i quali ne risaltano alcuni, dotati tuttavia ciascuno di pregi e difetti peculiari [7]. Per il trasporto dei Sali fusi si possono utilizzare:

- metodo gravitazionale;
- pompa centrifuga;
- pompa alternativa;
- pressione di gas argon.

Hijikata e Koyama considerano anzitutto il metodo per gravità [8], che risulta abbastanza semplice, ma che può dipendere fortemente dalle caratteristiche del circuito. Essi studiano quindi in dettaglio le caratteristiche della valvola di regolazione, e dimostrano sperimentalmente che la velocità del sale fuso a circa 773 K può essere controllata tra 0.1 e 1.2 m/s regolando la valvola medesima. Con ciò, il flusso può essere controllato da laminare a turbolento (per i dettagli del loro dispositivo v. la loro Fig. 21).



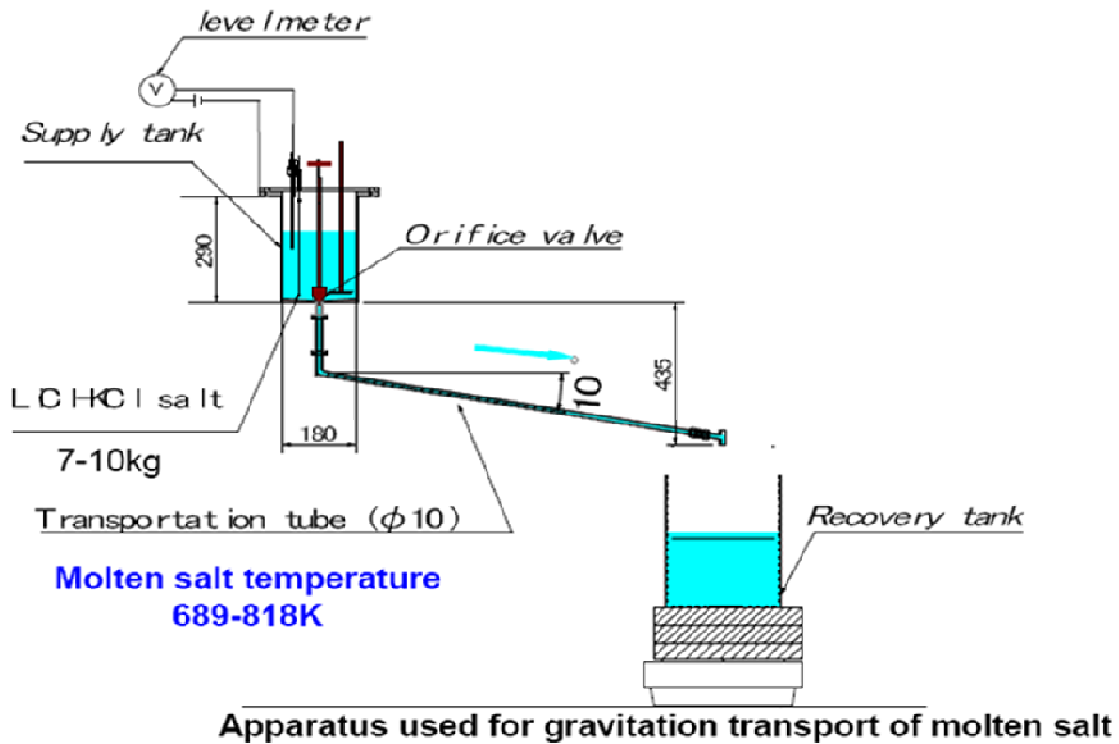
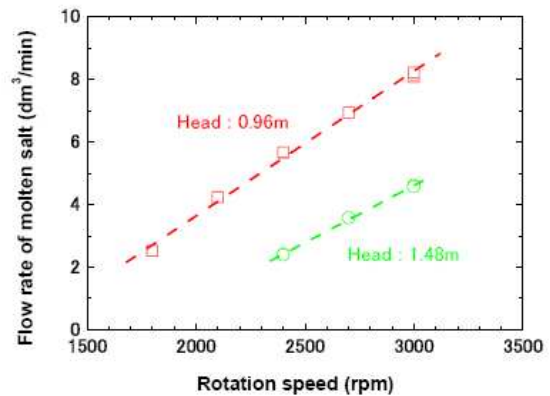
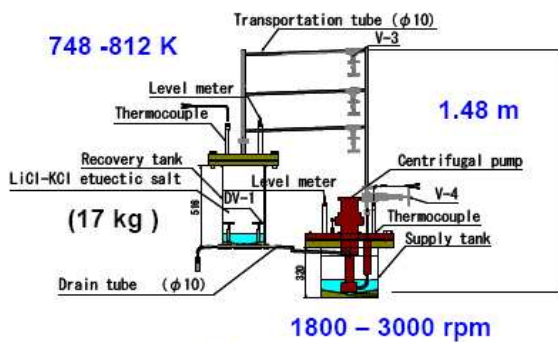


Figura 21. Trasporto dei Sali fusi con il metodo gravitazionale

Molten salt transport test rig for centrifugal pump



Flow rate and the rotation speed

Flow rate was well controlled by the rotation speed.



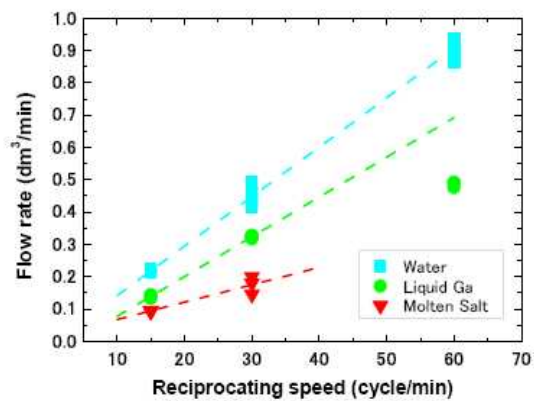
Figura 22. Circuito di prova che utilizza una pompa centrifuga

I due ricercatori passano poi a sperimentare il trasferimento basato sull'uso di una pompa centrifuga, che risulta favorevole ai fini del controllo della portata e della prevalenza (Figura 22). Viene verificato che si può regolare affidabilmente la portata dei sali fusi variando la velocità di rotazione della pompa centrifuga. Il sale fuso a 773 K poteva essere da loro trasferito a portata controllata da 2,5 a 8 dm<sup>3</sup>/min contro un battente di 1 m. La relazione tra prevalenza e portata per la miscela fusa può essere desunta da quella per l'acqua, con la quale concorda bene. Quanto all'effetto della temperatura (al diminuire della temperatura aumenta la viscosità del fuso e quindi la resistenza al flusso), esso si rileva, ma è ridotto (la viscosità rilevata aumenta solo del 4%). Detto effetto è dunque limitato, almeno nel range da 748 a 812 K.

**Water & Ga transport test rig for reciprocating pump**



**Reciprocating pump for water and Ga**

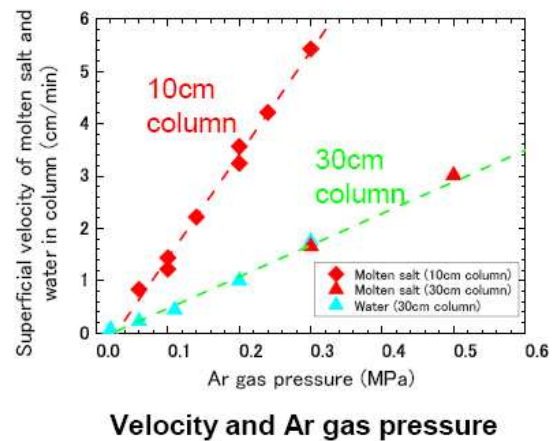
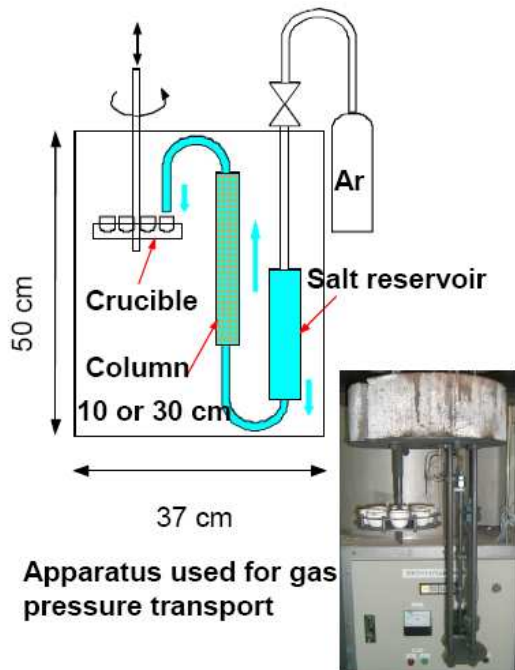


**Flow rate and the reciprocating speed**

**Flow rate was well controlled by the reciprocating speed.**

**Figura 23. Circuito di prova mediante pompa alternativa**

Anche gli apparati sperimentali dotati di pompa alternativa (Figura 23) e di sistema per il pompaggio mediante pressione di argon (Figura 24) danno buona prova di sé. Tuttavia, in generale, non vanno trascurati i problemi di manutenzione che si incontrano ogni qual volta si faccia ricorso a pompe: la girante della pompa centrifuga e l'elemento attivo di quella alternativa sono soggetti ad un logorio non indifferente da parte del fluido fuso, ed in generale l'impiego di parti in movimento comporta complicazioni e la necessità di interventi periodici.



**Flow rate was well controlled by Ar gas pressure.**

Figura 24. Trasporto con sistema a pressione di gas

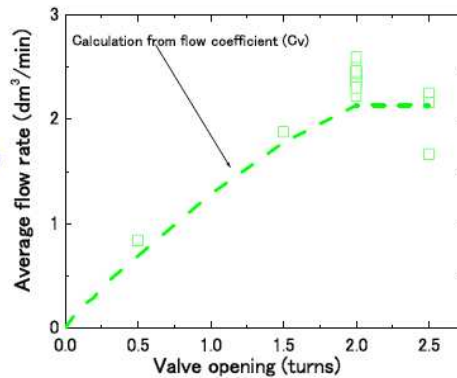
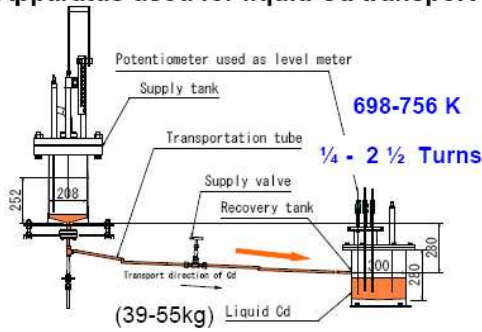
Si introduce poi una complicazione notevole se si ammette che la miscela fusa LiCl-KCl contenga in sospensione particelle metalliche come polveri di diversa granulometria. Ancora Hijikata e Koyama (2010) considerano in dettaglio il problema del trasporto della sospensione che così si forma, supponendo che nella miscela fusa siano presenti particelle di acciaio inox AISI 316 [9]. In realtà, dalle barre del cestello anodico nella fase di elettrorefinazione possono essere liberate nel sale fuso particelle di prodotti di fissione ed in particolare di metalli nobili (Pd, Ru, Mo, Zr).

Usando da 0.04 a 0.4% in volume di polveri di AISI 316 disciolte nella miscela fusa a 500°C, i due autori agitano fortemente la sospensione (da 1200 a 2100 rpm) per renderla omogenea. Quindi la inviano per gravità attraverso un tubo inclinato di 10°. Essi trovano che solo una velocità di flusso superiore a 0.8 m/s garantisce un trasporto praticamente quantitativo delle polveri fino al recipiente di raccolta. Per velocità inferiori le particelle tenderebbero a sedimentare, almeno in parte, ed a depositarsi nei punti critici del circuito, da dove sarebbe poi particolarmente difficile asportarle.

Il trasporto di cadmio liquido ad alta temperatura è l'altro problema affrontato da T.Hijikata e T.Koyama in [10]. I metodi sperimentati sono:

- metodo gravitazionale;
- pompa aspirante;
- pompa centrifuga;
- pompa alternativa.

**Apparatus used for liquid Cd transport**



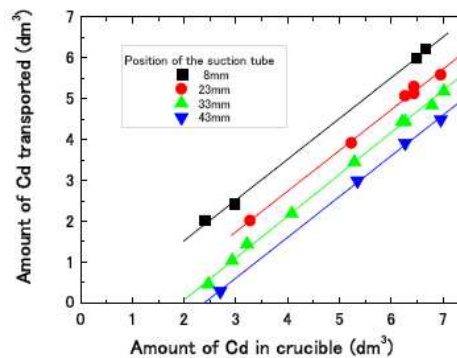
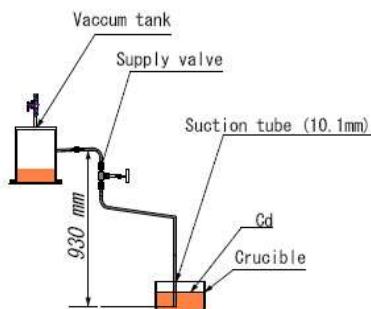
**Controllability of flow rate by valve openness**



**Flow rate was controlled by adjusting the valve opening.**

Figura 25. Trasporto di cadmio liquido per gravità

**Apparatus used for suction transport**



**Change of liquid Cd transport amount**

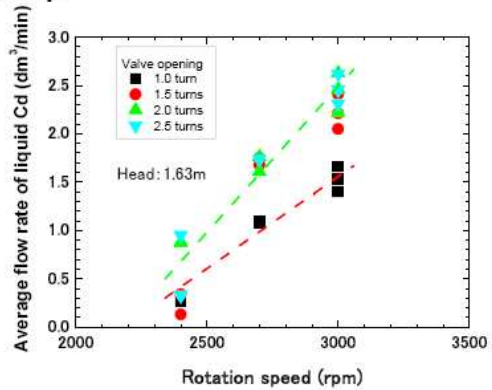
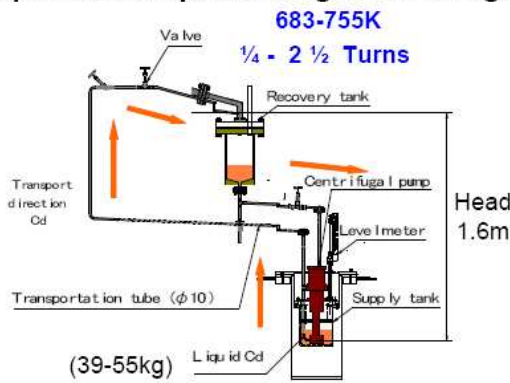


**A suction pump enabled good reproducibility of liquid Cd transport.**

Figura 26. Trasporto di cadmio liquido mediante pompa aspirante



Liquid Cd transport test rig for centrifugal pump

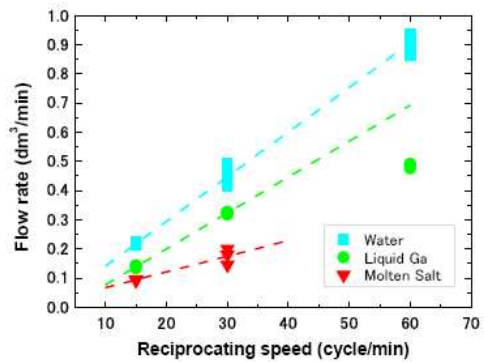


Flow rate and the rotation speed

Flow rate was controlled by adjusting the valve opening and the rotation speed.

Figura 27. Trasporto di cadmio liquido mediante pompa centrifuga

Water & Ga transport test rig for reciprocating pump



Flow rate and the reciprocating speed

Reciprocating pump for water and Ga



Flow rate was well controlled by the reciprocating speed.

Figura 28. Trasporto di cadmio liquido mediante pompa alternativa

Mediante valvola è risultato possibile controllare il trasferimento per gravità (Figura 25). Con una pompa aspirante (Figura 26) si è riusciti a travasare il cadmio contro un battente di 0,93 m, e si è controllata bene la quantità trasportata variando la quantità di cadmio e la posizione del tubo di aspirazione. Infine, lavorando a 700K , si è potuto regolare la portata di cadmio tra 0,5 e 2,5 dm<sup>3</sup>/min contro un battente di 1,6 m mediante l'uso di una pompa centrifuga (Figura 27). A sua volta, la pompa alternativa ha mostrato buone prestazioni (Figura 28).

La Figura 29 riassume le modalità di trasporto dei fluidi ad alta temperatura nei processi di elettrorefinazione.

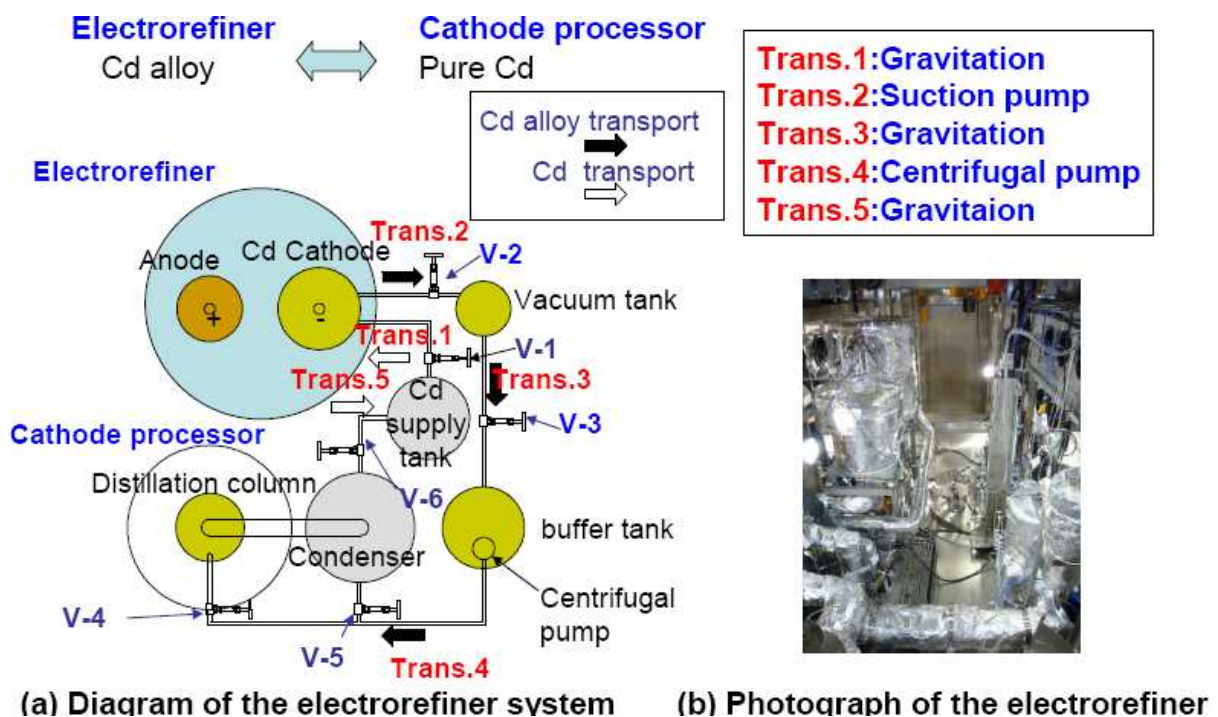


Figura 29. Modalità di trasporto dei fluidi ad alta temperatura nei processi di elettrorefinazione

Nella Tabella 2 sono riassunte le metodiche studiate, con le relative caratteristiche, mettendo in evidenza vantaggi e svantaggi.

**Tabella 2: Trasporto di fluidi ad alta temperatura**

<i>Tipologia</i>	<i>Fluido</i>	<i>Flusso, dm<sup>3</sup>/min</i>	<i>Battente (m)</i>	<i>Controllabilità</i>	<i>Riproducibilità</i>
Gravità	Sale	0.5 – 6.0	---	Buona	Buona
	Cd	0.8 – 2.6	---	Buona	Soddisfacente
Pressione di gas	Sale	0.01 – 0.036	0-1 – 0.5 MPa	Buona	Buona
Pompa aspirante	Cd	0.8 – 3.5	0.96 m	Insoddisfacente	Insoddisfacente
Pompa centrifuga	Sale	2.5 – 4.5	1.5 m	Buona	Buona
	Cd	1.0 – 2.5	1.6 m	Buona	Soddisfacente
Pompa alternativa	Sale	0.094 – 0.175	2.5 m	Buona	Buona
	Cd	0.089	2.5 m	Buona	Buona

### 3.3 Rimozione dei gas dall'elettroraffinatore

A seguito dei processi di elettrorefinazione ed elettroriduzione si verifica lo sviluppo di diversi tipi di gas, quali: cloro, azoto, ossigeno, ossido di carbonio e anidride carbonica (Figura 30).

Il cloro si può sviluppare durante l'elettrorefinazione del combustibile metallico, specialmente quando la presenza di lantanidi è notevole. In questi casi si ha formazione anodica di cloro gassoso. L'ossigeno si sviluppa al catodo di platino nel corso dell'elettroriduzione del combustibile ad ossido. Se viene utilizzato un catodo in grafite pirolitica si assiste invece alla formazione di ossido di carbonio insieme ad anidride carbonica. L'azoto si forma invece all'anodo a seguito della riduzione dei nitruri metallici.

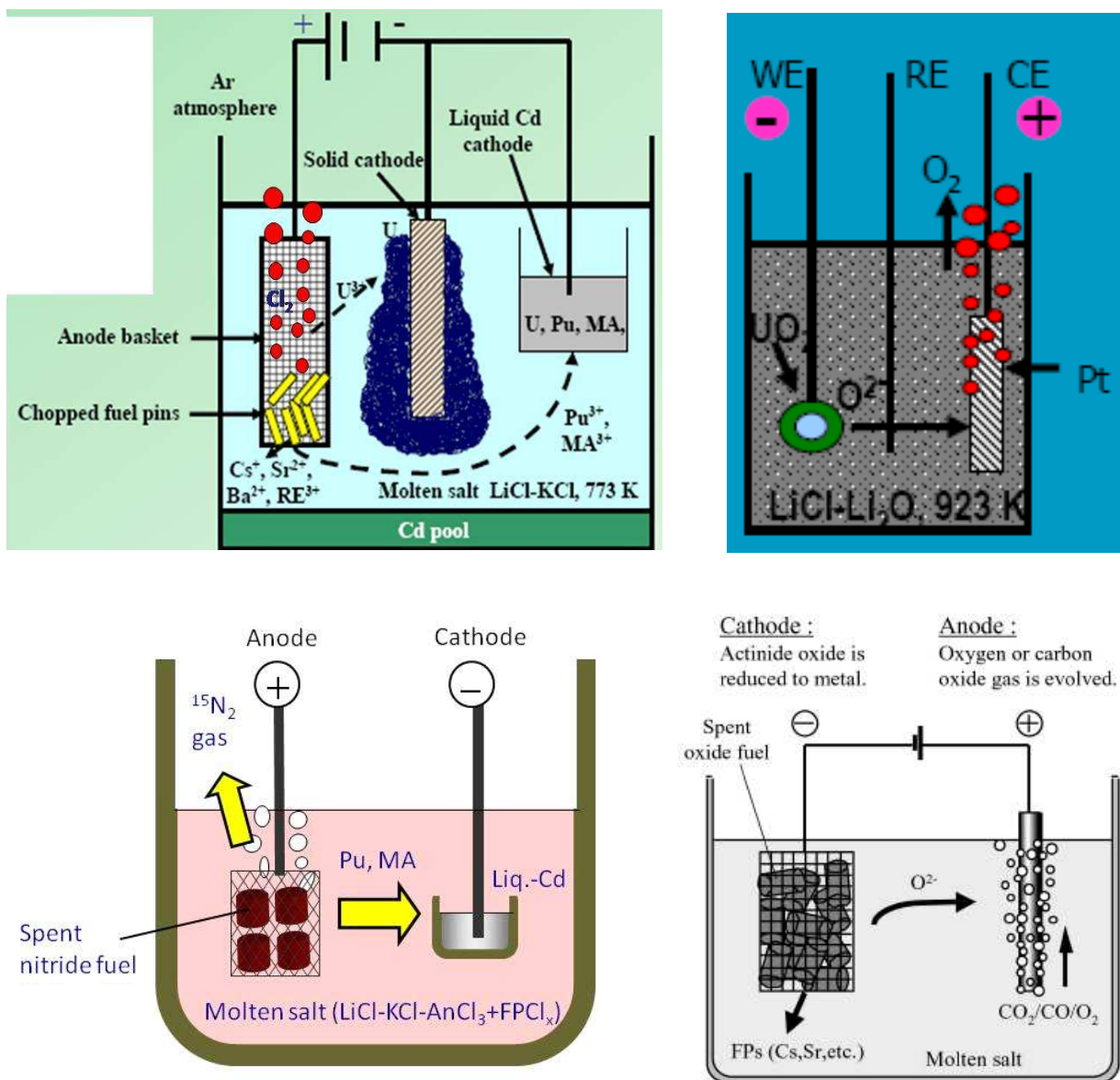


Figura 30. Diagrammi schematici che evidenziano lo sviluppo di vari gas agli elettrodi nel corso di processi pirometallurgici di riprocessamento del combustibile nucleare

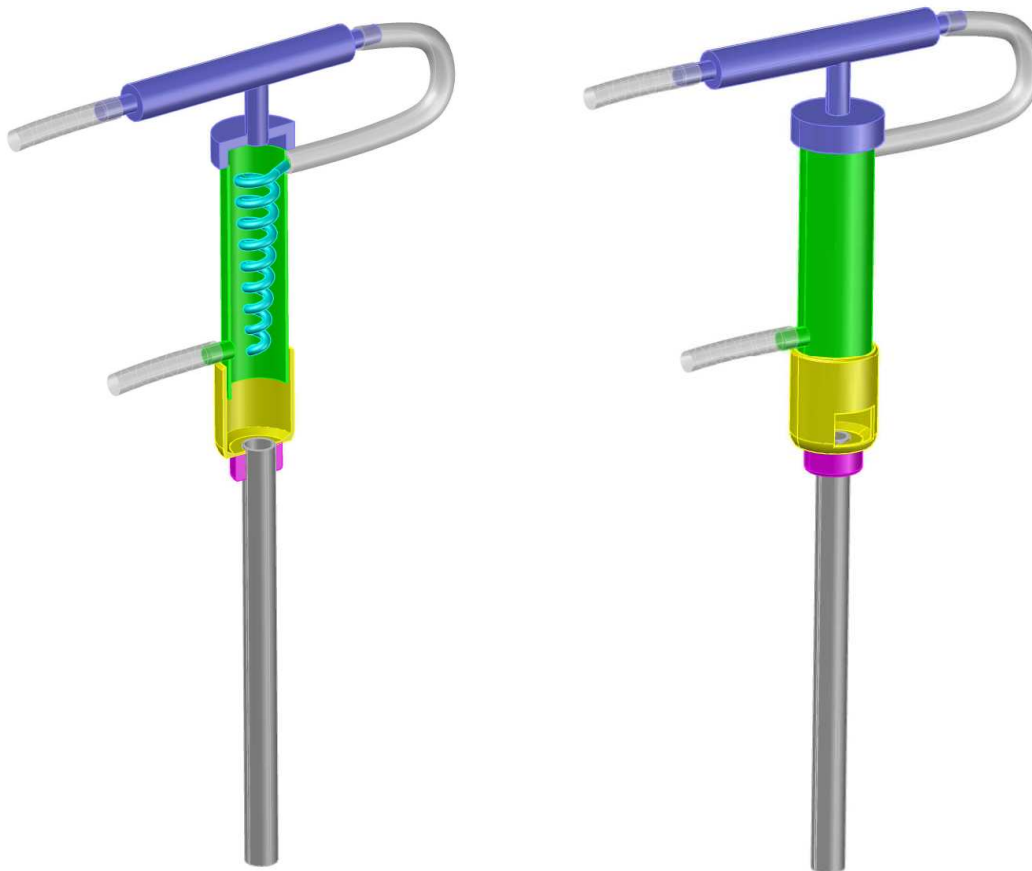


Solo di recente [11] si è sentita la necessità di intrappolare questi gas e incanalarli al di fuori della scatola a guanti che costituisce il corpo centrale di un impianto di elettrorefinazione, a seguito delle seguenti motivazioni:

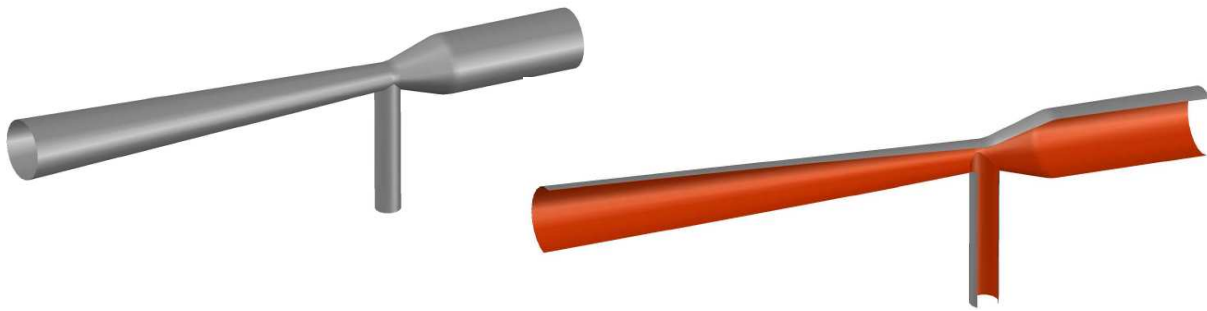
- evitare, o quanto meno ridurre, i fenomeni di corrosione delle parti metalliche causati dai gas;
- seguire l'andamento dei processi elettrolitici;
- recuperare, ove necessario, i gas prodotti (ad es., N-15).

A questo scopo è stato proposto un sistema di “*gas trapping*”, costituito essenzialmente da un tubo in allumina, collegato nella parte inferiore all'elettrodo nel quale si sviluppa il gas, e nella parte superiore ad una serpentina in acciaio, all'interno della quale scorre gas argon che agisce come gas di raffreddamento, al fine di far riprecipitare nel bagno di sali fusi i vapori di sale che accompagnano il gas prodotto. La serpentina presenta una forma a spirale per un più efficace “arresto” dei vapori di sale, ed è inserita all'interno di un tubo in acciaio collegato al tubo in allumina (Figura 31).

L'argon che fuoriesce dalla serpentina passa poi all'interno di un tubo Venturi, che consente l'aspirazione del gas di interesse ed il suo trasferimento all'esterno dell'elettrorefinatore. L'argon agisce quindi sia da gas di raffreddamento, sia da gas di aspirazione e trasporto a seguito dell'“effetto Venturi” (Figura 32).



**Figura 31. Schema di progetto del sistema di “*gas trapping*” per l’aspirazione ed il trasferimento dei gas sviluppati nella cella elettrolitica**



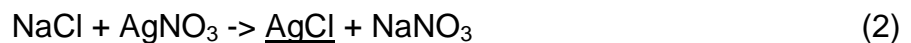
**Figura 32. Schema di progetto del Tubo Venturi per l'aspirazione di un fluido a seguito della depressione conseguente al passaggio di un altro fluido attraverso una strozzatura**

Al fine di stabilire se il gas di interesse ( $\text{Cl}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ) si trovi effettivamente nella corrente di argon che fuoriesce dalla scatola a guanti, è possibile ricorrere a metodi chimici, facendo reagire i suddetti gas con dei reattivi ad hoc.

Ad esempio, il cloro può essere fatto gorgogliare in una bottiglia Drechsel contenente una soluzione 0.1M di NaOH (Figura 33), dando luogo a cloruro di sodio e ipoclorito di sodio, secondo la seguente reazione:



Successivamente, la soluzione così ottenuta viene acidificata con  $\text{HNO}_3$  0.1M a pH 5, e addizionata con nitrato d'argento, dando luogo ad un precipitato bianco caseoso di cloruro d'argento:



Non è possibile far gorgogliare direttamente il cloro in una soluzione alcalina di nitrato d'argento: in tal caso infatti quest'ultimo darebbe luogo all'ossido di argento nero:



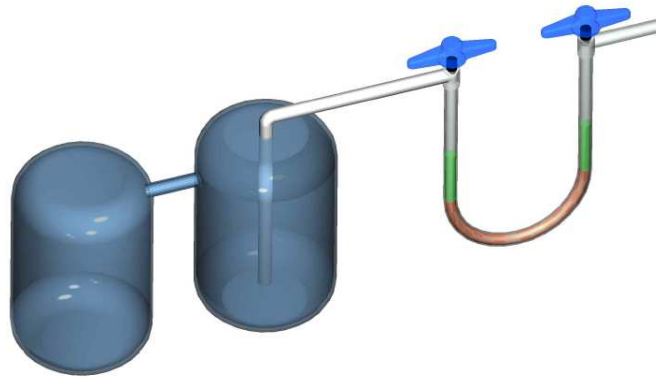
L'azoto, dal canto suo (Figura 34), potrebbe essere fatto reagire con sferette di litio metallico riscaldate a ca.  $90^\circ\text{C}$ , con formazione di nitrato di litio nero:



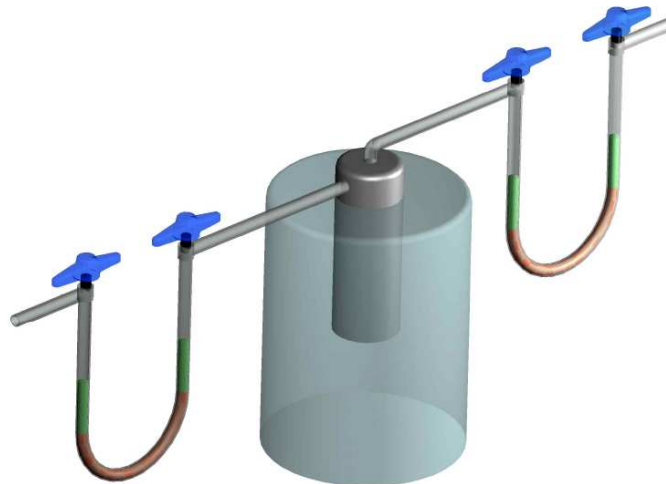
Per evidenziare l'ossigeno è possibile ricorrere alla reazione con pirogallato di potassio, che assume un colore scuro.

Infine, l'anidride carbonica si manifesta a seguito della precipitazione di carbonato di calcio da una soluzione alcalina di calce:





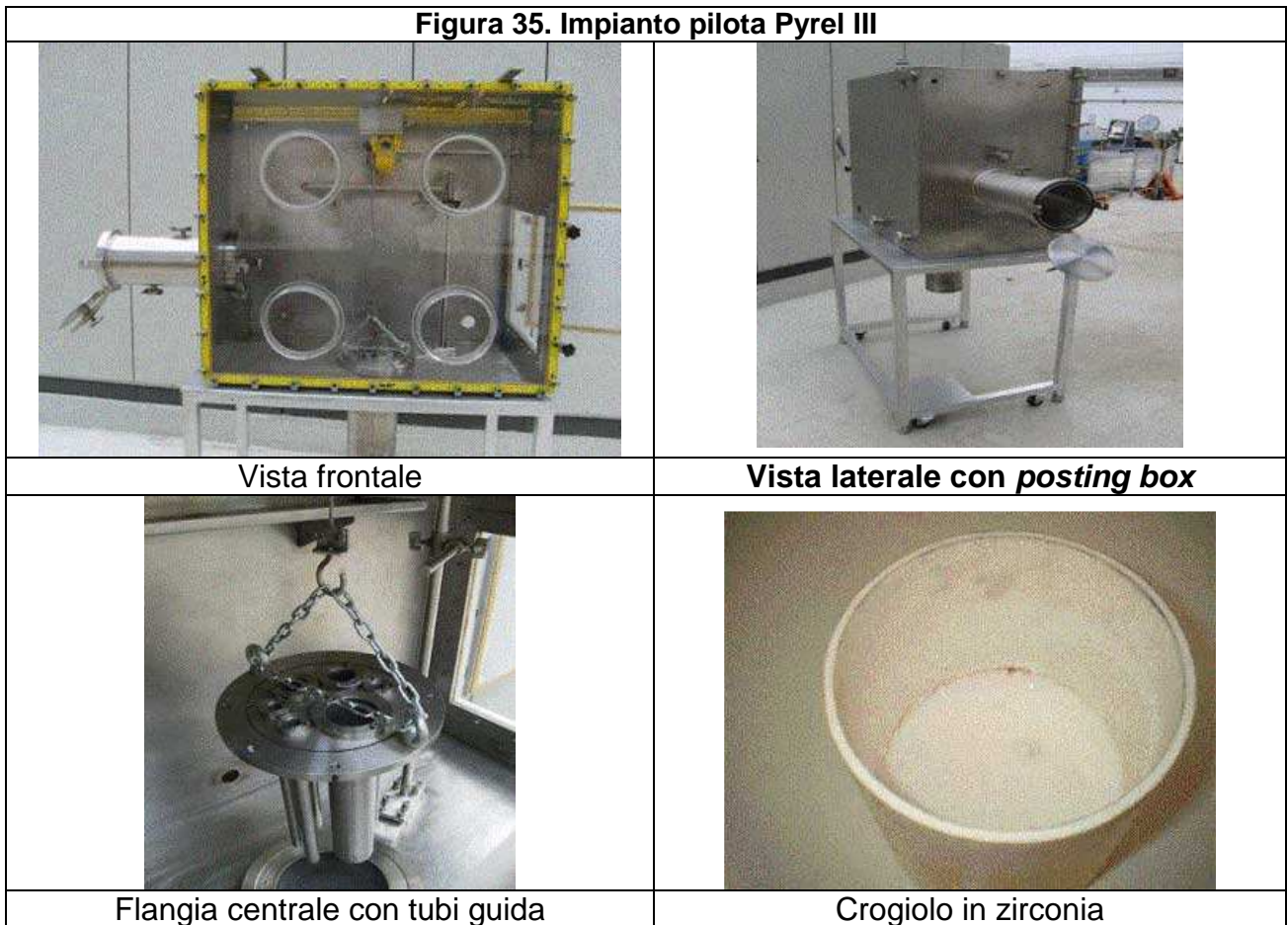
**Figura 33.** Schema dell'apparato sperimentale per evidenziare la presenza di cloro, ossigeno, o anidride carbonica in una corrente di argon che fuoriesce dalla scatola a guanti: il gas passa inizialmente attraverso un tubo ad U contenente gel di silice (avente lo scopo di evitare l'ingresso di umidità nella scatola a guanti), quindi in due bottiglie Drechsel poste in serie e contenenti soluzioni idonee a rivelare la presenza dei suddetti gas.



**Figura 34.** Schema dell'apparato sperimentale per evidenziare la presenza di azoto in una corrente di argon che fuoriesce dalla scatola a guanti: il gas passa attraverso un contenitore metallico tipo bottiglia Drechsel inserito in un fornello riscaldato a circa 90°C, contenente pellets o sferette di litio metallico che reagisce con il cloro. I tubi ad U, posti a monte e a valle del fornello, hanno lo scopo di evitare il contatto del litio con l'umidità dell'aria.

## 4. L'IMPIANTO PILOTA PYREL III


Nell'ambito dell'Accordo di Programma PAR 2010 [12] e PAR 2011, presso i laboratori del Centro Ricerche Casaccia dell'ENEA è stato progettato e parzialmente realizzato nei suoi componenti principali un impianto pilota, denominato Pyrel III, per prove sperimentali "a freddo" su materiali che simulano i combustibili nucleari innovativi per reattori di generazione III+ e IV generazione (Figura 35).



L'impianto è costituito da una scatola a guanti in acciaio, dotata di portello laterale per l'introduzione di apparecchiature e di *posting box* sul lato opposto per l'inserimento e l'allontanamento di piccoli componenti e materiali vari durante le prove. Opera in atmosfera di gas inerte (argon) e contiene, quale componente principale, un crogiolo in zirconia inserito in un vessel collegato, mediante flangia, al pavimento della scatola a guanti. Nella flangia sono presenti sei fori con altrettanti tubi guida per l'inserimento di: asta dell'agitatore, termocoppie chromel-alumel, anodo, catodo, elettrodi di riferimento per la misura del potenziale anodico e catodico.

L'impianto è stato installato presso il laboratorio CETRA e collegato ai vari sistemi di alimentazione: gas, utenze elettriche e idriche. Per il completamento dello stesso sono state approvvigionate ed assemblate le fasce scaldanti, il materiale per la coibentazione esterna del vessel, nonché il sistema di acquisizione dati durante le campagne sperimentali (Figure 36, 37, 38).



 <b>Ricerca Sistema Elettrico</b>	<b>Sigla di identificazione</b>	<b>Rev.</b>	<b>Distrib.</b>	<b>Pag.</b>	<b>di</b>
	NNFISS – LP2 - 005	0	L	35	41

Nel presente Accordo di Programma, PAR 2012, sono stati realizzati i componenti “fini”, vale a dire quelli inerenti all’operatività del crogiolo, quali: anodi (FDB), catodi, componenti in grafite pirolitica, termocoppie, elettrodi di riferimento, agitatore ad asta verticale, sistema di *gas trapping* con Tubo Venturi (Figure 39 e 40). Associato al funzionamento di quest’ultimo è stato realizzato un ulteriore foro nella parete metallica della scatola a guanti, in modo da collegare l’apparecchiatura di “gas trapping” al sistema di cattura dei gas, posto esternamente.

Le campagne sperimentali previste riguarderanno l’elettroraffinazione di materiali che simulano alcuni tipi di combustibile nucleare; in particolare il combustibile metallico ed il combustibile a nitruro. Successivamente saranno effettuate prove di elettroriduzione, operando un confronto tra il metodo adottato negli USA, in Corea, e in Giappone, basato sulla riduzione con cloruro di litio ed ossido di litio, ed il metodo russo, che opera invece nell’eutettico cloruro di cesio/cloruro di sodio.

## 5. DIFFUSIONE DEI RISULTATI

L’impianto Pyrel III verrà presentato, dal Dr. Giorgio De Angelis, alla Conferenza Internazionale GLOBAL 2013, che si svolgerà a Salt Lake City (USA) dal 29 settembre al 3 ottobre 2013 (Titolo della presentazione: “Facilities for Pyrochemical Process Studies at ENEA”, a cura di Giorgio De Angelis, Carlo Fedeli, Giuliano Tiranti, Elio Baicchi (ID 7277)). La Conferenza sarà un’occasione importante per confrontare, con prestigiose istituzioni internazionali (in particolare Idaho National Laboratori, INL, e Korean Atomic Energy Research Institute, KAERI), alcuni interessanti accorgimenti impiantistici, quali il sistema di *gas trapping* ed il *coating* di componenti soggetti a corrosione.

**Figura 36. Impianto pilota Pyrel III**



Vista frontale



Vista laterale con *posting box*



Vista laterale



Manometri per gas a parete



Tubi per gas argon



Passaggio per gas argon

**Figura 37. Impianto pilota Pyrel III**



Igrometro



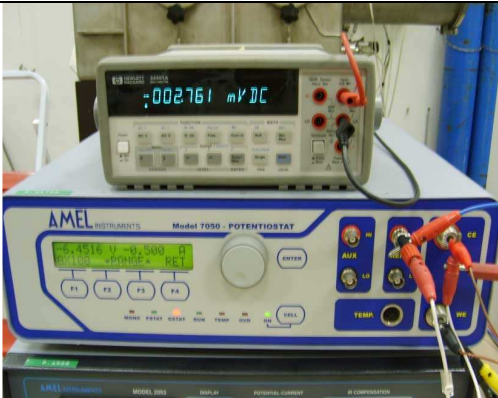
Manometro centrale



Pompa centrifuga per *posting box*



Prese elettriche a parete



Potenziostato/galvanostato



Schermo del PC per registrazione dati



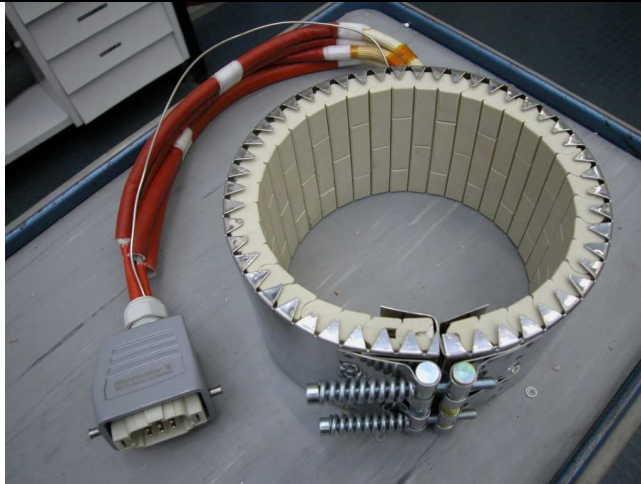
Flangia centrale con tubi guida e crogiolo



Serpentina di raffreddamento in rame



**Figura 38. Sistema di riscaldamento dell'impianto Pyrel III**



Fascia scaldante prima del montaggio



Fascia scaldante collegata al vessel



Coibente di rivestimento della fascia scaldante



Vessel dopo il completamento del montaggio



Apparecchiatura di controllo della temperatura



Temperature registrate sul monitor



**Figura 39. Componenti “fini” per l’impianto Pyrel III**



Cestello anodico in acciaio forato



Cestello anodico in acciaio forato



Cestello anodico in molibdeno forato



Cestello anodico in molibdeno forato



Catodi da 8, 12 e 20 mm di diametro



Catodi con relativo portacatodo

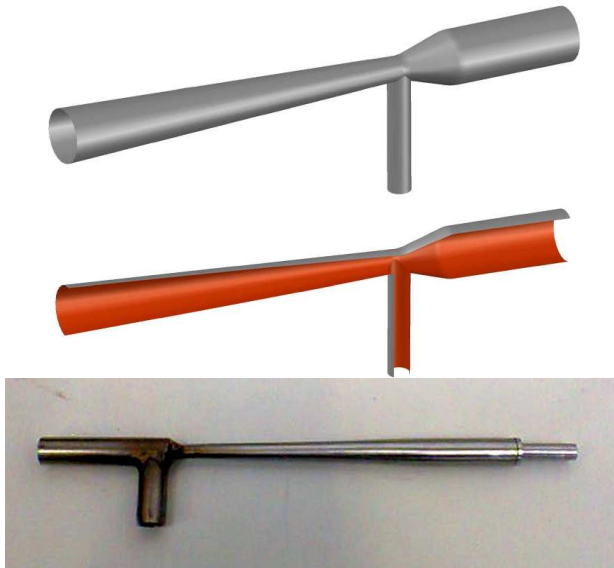
**Figura 40. Sistema di "gas trapping"**



"Gas trapping" inserito



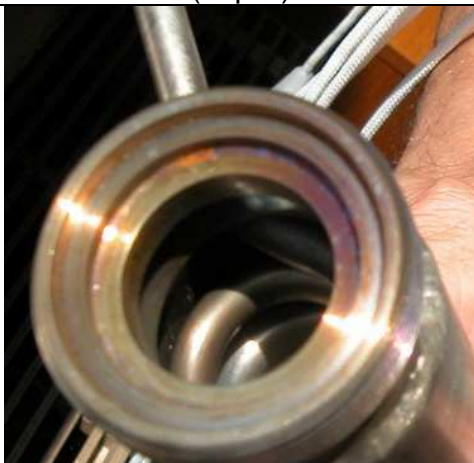
Veduta d'insieme con il tubo in allumina



Tubo Venturi (sotto) con disegni di progetto (sopra)



Spirale interna di raffreddamento



Tubo Venturi con spirale vista dall'alto



Tubo Venturi con spirale vista dal basso

## BIBLIOGRAFIA

- [1] T. Nishimura, T. Koyama, M. Iizuka, and H. Tanaka, "Development of an environmentally benign reprocessing technology - Pyrometallurgical reprocessing technology", *Progress in Nuclear Energy*, Vol. 32, No.3/4, pp. 381-387, 1998
- [2] G. De Angelis and E. Baicchi, "A new electrolyser for pyrochemical process studies", Proceedings from GLOBAL 2005, Tsukuba, Japan, Oct 9-13, 2005, Paper No. 048
- [3] C. Pereira, M. Hash, M. Lewis, and M. Richman, "Ceramic-Composite Waste Forms from the Electrometallurgical Treatment of Spent Nuclear Fuel", *JOM*, No. 7, July 1997, pp. 34-37
- [4] S.D. Herrmann, S.X. Li, M.F. Simpson, S. Phongikaroon, "Electrolytic Reduction of Spent Nuclear Oxide Fuel as Part of an Integral Process to Separate and Recover Actinides from Fission Products", *Separation Science and Technology*, Vol. 41, pp. 1965-1983, 2006
- [5] R. Westergard, "Enhancement of the Tribological Properties of Plasma Sprayed Alumina", Comprehensive Summary of Uppsala Dissertations from the Faculty of Science and Technology 717, Acta Universitatis Upsaliensis, Uppsala 2002
- [6] K. Nagarajan, P.R. Vasudeva Rao, Baldev Raj, "Pyroprocess Research Activities at IGCAR, Kalpakkam, India (<http://www.acsept.org/AIWOpdf/AIWO1-24-Nagarajan.pdf>)
- [7] S.H.Lee, H.Lee, J-G.Kim, "Preliminary Study on High Temperature Transport Technology for Molten Salt in Pyroprocessing", submitted to *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*
- [8] T.Hijikata, T.Koyama, "Development of High-Temperature Molten Salt Transport Technology for Pyrometallurgical Reprocessing", *Journal of Power and Energy Systems*, vol.3, n°1, 2009
- [9] T.Hijikata, T.Koyama, "Development of High-Temperature Transport Technologies of Molten Salt Slurry in Pyrometallurgical Reprocessing", *Journal of Power and Energy Systems*, vol.4, n°1, 2010
- [10] T.Hijikata, T.Koyama, "Development of High-Temperature Transport Technologies for Liquid Cadmium in Pyrometallurgical Reprocessing", *Journal of Engineering for Gas Turbines and Power*, vol.131, July, 2009
- [11] C. Baker, T.M. Pfeiffer, S.D. Herrmann, Sung B Park, Si-Hyung Kim, "Development of a kg-Scale Oxide Reduction Module for Spent Light Water Reactor Fuel", 2012 International Pyroprocessing Research Conference, Fontana, Wisconsin, USA, August 26-29, 2012
- [12] G. De Angelis, "Riprocessamento del combustibile nucleare mediante pirometallurgia". AdP ENEA-MSE, PAR 2010, Deliverable ENEA-LB1-005.