



Ricerca di Sistema elettrico

Tecniche di riprocessamento del combustibile irraggiato per sistemi "adiabatici"

E. Macerata, M. Mariani, E. Mossini, M. Gioia



TECNICHE DI RIPROCESSAMENTO DEL COMBUSTIBILE IRRAGGIATO PER SISTEMI "ADIABATICI"

E. Macerata, M. Mariani, E. Mossini, M. Gioia (POLIMI)

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:

Tecniche di riprocessamento del combustibile irraggiato per sistemi “adiabatici”

PAGINA DI GUARDIA

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

A cura del CIRTEN – Politecnico di Milano è stata effettuata una accurata indagine al fine di stabilire lo stato dell’arte circa le tecniche di riprocessamento sperimentate con successo e quelle in fase di studio. In particolare si è cercato di descrivere l’evoluzione che il concetto di ciclo del combustibile ha avuto negli ultimi decenni sia dal punto di vista tecnico che strategico. La necessità di adottare un ciclo chiuso del combustibile è un’idea ormai condivisa da diversi Paesi, tuttavia le difficoltà permangono sul piano tecnologico. Sono stati pertanto descritti i progressi conseguiti nell’ambito sia delle tecniche idrometallurgiche che pirometallurgiche, collegandole ai nuovi scenari che si stanno delineando, con particolare riferimento ai nuovi reattori veloci di IV generazione, e mettendone in evidenza pregi e difetti.

Note:

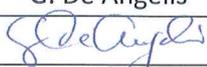
Rapporto emesso da Politecnico di Milano (POLIMI)

Autori:

E. Macerata, M. Mariani, E. Mossini, M. Giola (POLIMI)

Copia n.

In carico a:

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

(questa pagina è lasciata intenzionalmente bianca)



CIRTEN

Consorzio Interuniversitario per la Ricerca Tecnologica Nucleare

POLITECNICO DI MILANO

DIPARTIMENTO DI ENERGIA, Sezione INGEGNERIA NUCLEARE-CeSNEF

Tecniche di riprocessamento del combustibile irraggiato per sistemi “adiabatici”

Autori

E. Macerata

M. Mariani

E. Mossini

M. Giola

CERSE-POLIMI RL 1488/2013

MILANO, Agosto 2013

Lavoro svolto in esecuzione dell'Attività LP2. A4_d
AdP MSE-ENEA sulla Ricerca di Sistema Elettrico - Piano Annuale di Realizzazione 2012
Progetto B.3.1 “Sviluppo competenze scientifiche nel campo della sicurezza nucleare e collaborazione ai programmi internazionali per il nucleare di IV generazione

Indice

SOMMARIO.....	5
INTRODUZIONE.....	6
1 IL CICLO DEL COMBUSTIBILE NUCLEARE.....	7
2 I METODI IDROMETALLURGICI.....	9
2.1 IL PROCESSO PUREX E SUCCESSIVE EVOLUZIONI.....	9
2.2 SEPARAZIONE DI PRODOTTI DI FISSIONE A VITA LUNGA.....	14
2.3.....	14
2.4 STRATEGIA DEL PARTITIONING AND TRANSMUTATION (P&T).....	15
2.4.1 <i>Processi per la co-estrazione di An(III) e Ln(III)</i>	15
2.4.2 <i>Processi per la separazione An(III)/Ln(III)</i>	18
2.4.3 <i>Processi per la separazione Am(III)/Cm(III)</i>	23
3 I METODI PIROMETALLURGICI.....	26
3.1 ELECTRO-REFINING IN SALI FUSI.....	27
3.2 OXIDELECTROWINNINGPROCESS.....	28
3.3 PROCESSO “FLUORIDEVOLATILITY”.....	29
4 ALTRI PROCESSI INNOVATIVI.....	30
5 CONSIDERAZIONI GENERALI SUL RIPROCESSAMENTO DI COMBUSTIBILE DA REATTORI VELOCI.....	30
6 CONCLUSIONI.....	31
7 DIFFUSIONE DEI RISULTATI.....	32
8 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI.....	32
9 APPENDICE.....	34
9.1 CV DEL GRUPPO DI LAVORO.....	34

Sommario

L'attività di ricerca condotta dal Politecnico di Milano (PoliMi) si inserisce nell'ambito della Linea Progettuale LP2 dedicata alla Collaborazione internazionale per il nucleare di IV generazione ed in particolare si è focalizzata su aspetti relativi alle tecniche di riprocessamento di combustibile nucleare irraggiato (A4_d). E' stata effettuata una accurata indagine al fine di stabilire lo stato dell'arte circa le tecniche di riprocessamento sperimentate con successo e quelle in fase di studio. In particolare si è cercato di descrivere l'evoluzione che il concetto di ciclo del combustibile ha avuto negli ultimi decenni sia dal punto di vista tecnico che strategico. La necessità di adottare un ciclo chiuso del combustibile è un'idea ormai condivisa da diversi Paesi, tuttavia le difficoltà permangono sul piano tecnologico. Sono stati pertanto descritti i progressi conseguiti nell'ambito sia delle tecniche idrometallurgiche che pirometallurgiche, collegandole ai nuovi scenari che si stanno delineando, con particolare riferimento ai nuovi reattori veloci di IV generazione, e mettendone in evidenza pregi e difetti.

Introduzione

Il riprocessamento e la gestione dei rifiuti nucleari continua ad essere un'area di ricerca di forte interesse per tutta la comunità scientifica, poiché rimane l'unica via per dimostrare la sostenibilità dell'energia nucleare e per aumentarne l'accettabilità da parte dell'opinione pubblica attraverso la riduzione dei volumi e della radiotossicità del *waste*, ponendo attenzione agli aspetti di competitività economica e di sicurezza.

Diversi Paesi dunque sono coinvolti in programmi nazionali o iniziative internazionali dedicati allo sviluppo di sistemi nucleari avanzati e dei relativi cicli del combustibile, con i seguenti obiettivi comuni [1-3]:

- la gestione di frazioni contenenti sia U sia Pu, con lo scopo di ridurre il rischio di proliferazione nucleare nelle fasi di riprocessamento;
- il riciclo eterogeneo degli attinidi minori (MA) al fine di ridurre il carico termico nel *waste* e semplificare le caratteristiche dei depositi per lo stoccaggio;
- il riciclo omogeneo degli MA in una *facility* integrata dedicata al trattamento e alla fabbricazione di nuovo combustibile, col duplice effetto di rafforzare la resistenza alla proliferazione nucleare e ridurre il calore di decadimento nel *waste*.

I vari sforzi sono diretti a sviluppare una tecnologia versatile e flessibile capace di adattarsi alle diverse esigenze connesse con i nuovi tipi di combustibile e con i reattori di III e IV generazione.

Le diverse strategie di trattamento del combustibile esaurito attualmente utilizzate o in fase di studio possono essere riassunte nelle seguenti categorie [4-7]:

1. il processo PUREX, tecnologia matura attualmente utilizzata a livello industriale nelle *facilities* di II Generazione;
2. tecnologie innovative, da implementarsi in *facilities* di III Generazione e basate su processi idrometallurgici che puntano alla co-gestione di U e Pu, pronte per essere implementate a livello industriale;
3. processi idrometallurgici per la separazione di An che si basano su nuovi estraenti;
4. metodi pirometallurgici innovativi in grado di riprocessare diverse tipologie di combustibili con diverso contenuto di materiale fissile e diverso *burn-up*;
5. combinazioni di processi idro- e piro-metallurgici;
6. processi innovativi (basati su metodi cromatografici, sulla precipitazione o sull'estrazione con CO₂ supercritica o Freon).

1 Il ciclo del combustibile nucleare

Il ciclo del combustibile è costituito da diverse fasi, ciascuna di notevole complessità scientifica e tecnologica. In Figura 1 è riportato uno schema generale del ciclo del combustibile: l'estrazione del minerale, il suo trattamento a produrre l'ossido di uranio con adeguato arricchimento e la fabbricazione dell'elemento di combustibile sono generalmente indicati come *front-end* del ciclo, mentre le fasi a valle dell'utilizzo in reattore sono indicate come *back-end* del ciclo. Dopo l'opportuno periodo di stoccaggio per lo smaltimento del calore di decadimento, si possono scegliere due diverse opzioni di gestione del waste. Il ciclo aperto, o *Once-through Fuel Cycle*, prevede il condizionamento del rifiuto in matrici opportune e il suo stoccaggio diretto in depositi temporanei o, se disponibili, definitivi (geologici). Il ciclo chiuso, o *Closed Fuel Cycle*, prevede invece il riprocessamento del combustibile esaurito e il riutilizzo del materiale fissile nella fabbricazione di nuovo combustibile. Questa seconda opzione comporta da un lato un miglior sfruttamento delle risorse di uranio, e dall'altro una notevole riduzione del volume e della radiotossicità dell'*High Level Waste* (HLW) destinato allo stoccaggio in deposito.

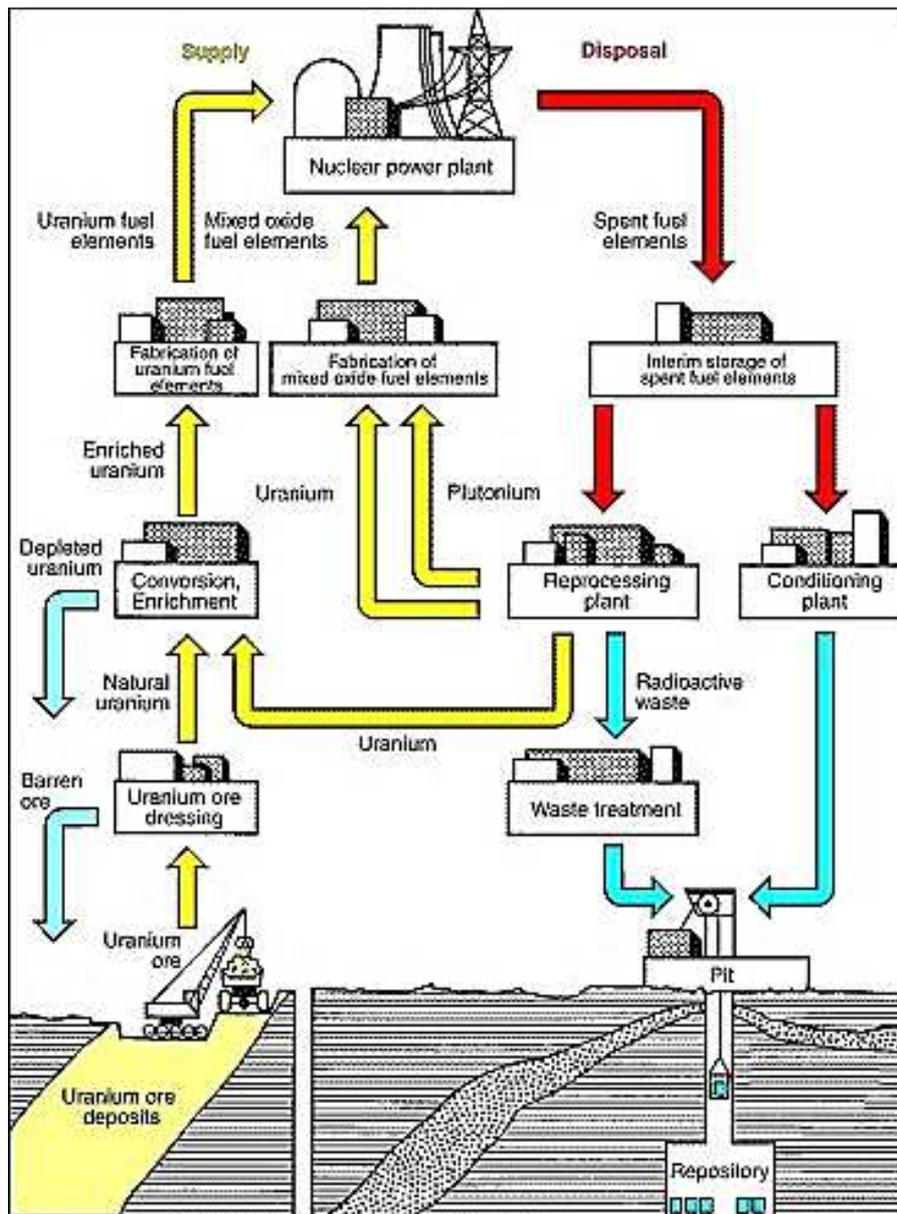


Figura 1. Schema generale del ciclo del combustibile.

La Figura 2 mostra come la rimozione di U e Pu dallo *spent fuel* comporti una riduzione del tempo necessario per riportarsi al livello di radioattività dell'uranio naturale in miniera da 300000 anni a 9000 anni e la successiva rimozione degli MA a soli 300 anni, un tempo decisamente più accettabile sulla scala dei tempi dell'uomo.

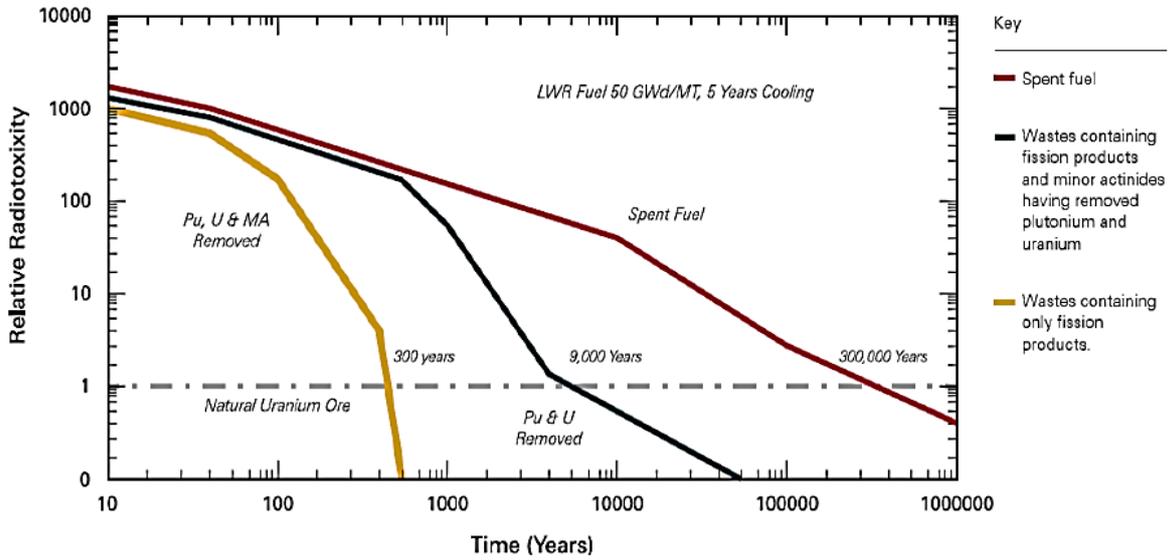


Figura 2. Riduzione della radiotossicità del waste nucleare in seguito al riprocessamento.

2 I metodi idrometallurgici

2.1 Il processo PUREX e successive evoluzioni

Il processo PUREX (Plutonium - URanium EXtraction), sviluppato presso Oak Ridge National Laboratory e Knolls Atomic Power Laboratory e impiegato con successo a livello industriale fin dai primi anni '50, permette di separare uranio e plutonio dal combustibile esausto mediante la tecnica dell'estrazione con solvente con una resa di circa il 99.5% e fattori di decontaminazione dai prodotti di fissione di 10^6 - 10^8 [8-10]. Le principali operazioni coinvolte nel processo PUREX sono schematizzate in Figura 3.

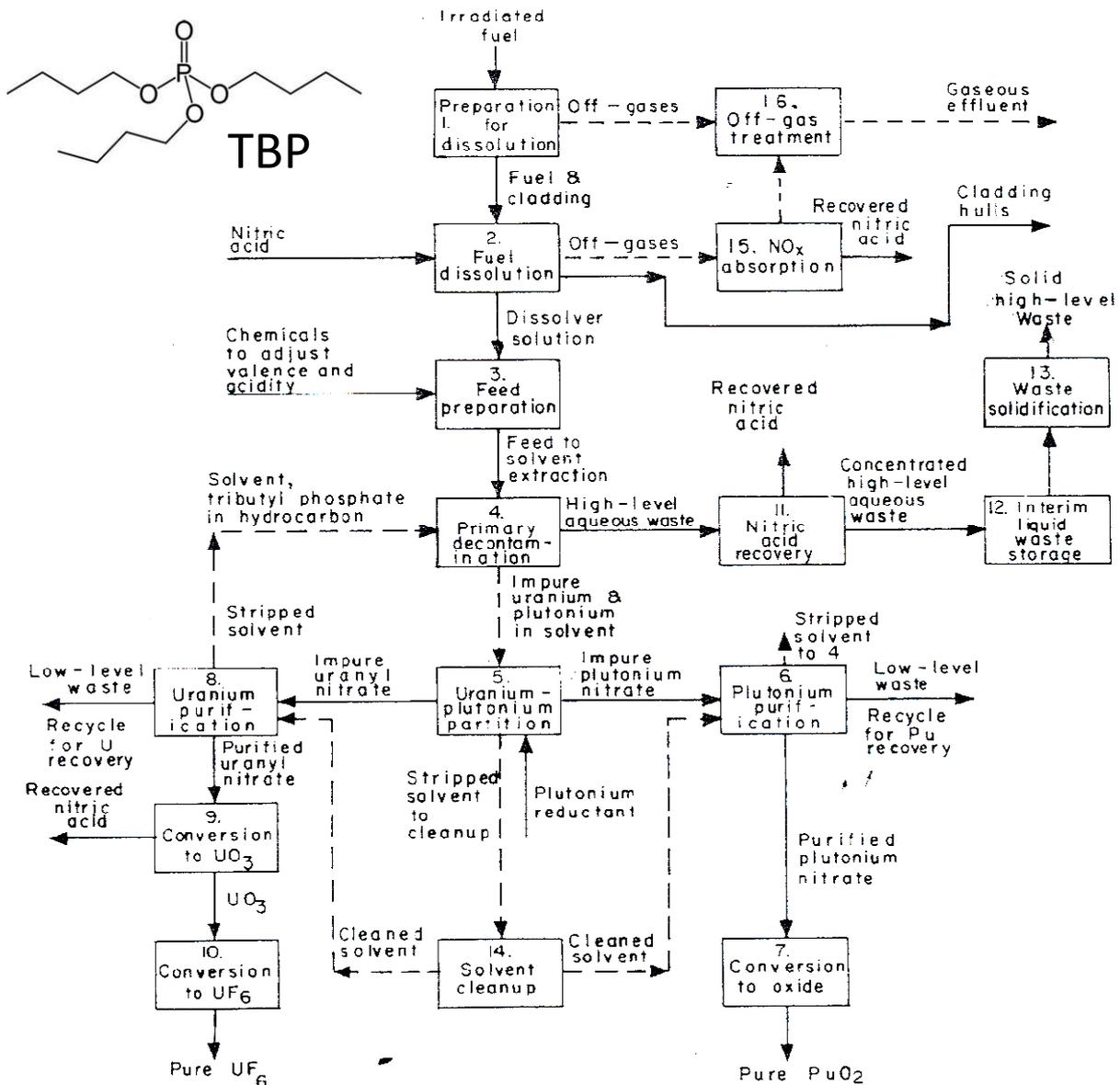


Figura 3. Diagramma del processo PUREX.

Con riferimento alla Figura 3, nella fase 1 l'elemento di combustibile viene separato dal *cladding* e tagliato per consentire la fuoriuscita dei gas di fissione. Nella fase 2 viene quindi disciolto con acido nitrico bollente (8-10M) formando nitrati di uranile e plutonio. Questa soluzione viene trattata al fine di ottenere una concentrazione di HNO₃ 2-3 M e portare il Pu^(III) alla forma tetravalente estraibile (*step* 3). Nella fase 4, U e Pu sono estratti con una soluzione di Tributilfosfato (TBP) al 30% in kerosene, mediante operazioni multistadio in controcorrente effettuate in contattori centrifughi. Nella fase acquosa rimangono i prodotti

di fissione e gli MA. Quindi nello *step 5* si ha il *partitioning* di U e Pu mediante riduzione del Pu^(IV) a Pu^(III) che viene rilasciato dal TBP in una opportuna soluzione acquosa. Successivamente la frazione organica contenente l'U e quella acquosa contenente il Pu vengono purificate via successive operazioni di estrazione con solvente, *scrubbing* e *stripping*, ed infine inviate agli impianti di conversione e fabbricazione di nuovo combustibile.

Rispetto all'opzione del ciclo aperto, il riprocessamento del combustibile tramite processo PUREX, attuato in Francia, Giappone, UK, Russia ed India, ha consentito di migliorare lo sfruttamento del materiale fissile del 25%, di ridurre i volumi e la radiotossicità degli HLLW da stoccare in deposito. Tuttavia, il principale aspetto negativo di questo processo sta nella separazione di una frazione pura di Pu che lo rende debole dal punto di vista del rischio di proliferazione nucleare. Per questo negli ultimi decenni sono state studiate diverse varianti al processo PUREX, indicate come *Advanced PUREX processes*, tra le quali il processo UREX (*URanium EXtraction*) e il processo COEX (*COmbined EXtraction of uranium and plutonium*).

Il processo UREX è stato testato all'Argonne National Laboratory ed al Savannah River Technology Center, dimostrando la sua efficienza nella separazione e nel recupero del 99.95% di uranio e di oltre il 95% di tecnezio, con oltre il 99.98% di plutonio che resta in fase acquosa con gli altri attinidi e prodotti di fissione[11]. Attualmente questo processo è utilizzato per il trattamento di circa il 10% dei rifiuti nucleari esistenti, ed è in uso in Francia, in Giappone, Russia e Regno Unito. In Figura 4 è riportato lo schema del processo UREX.

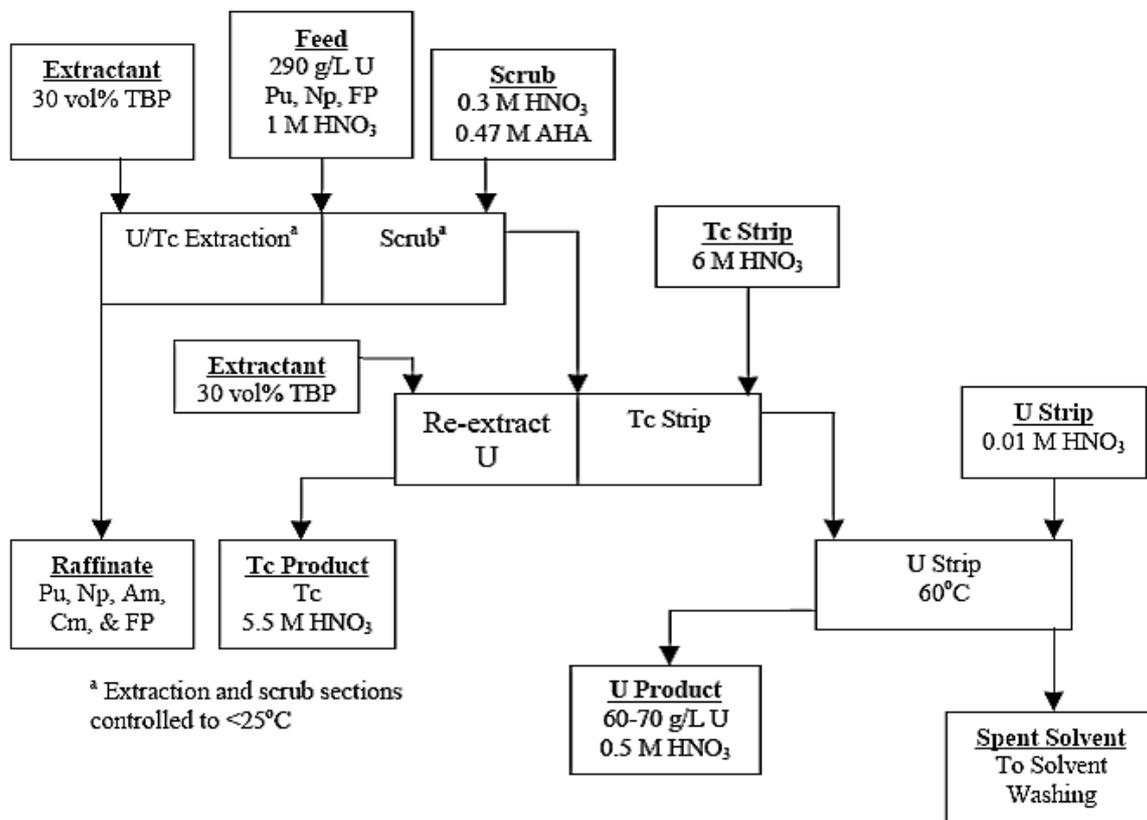


Figura 4. Diagramma del processo UREX.

Il processo porta all'estrazione di Uranio in un solvente a idrocarburi attraverso TBP al 30%, dopo la dissoluzione dell'elemento di combustibile in acido nitrico. U e Tc sono estratti in fase organica, mentre in fase acquosa rimangono i prodotti di fissione e gli MA. Segue una fase di *scrubbing* con una soluzione di acido nitrico contenente l'acido acetoidrossamico (AHA) che ha la capacità di ossidare il Pu(IV) estratto con l'uranio a Pu(III) e formare con esso un complesso idrofilo. Infine, il Tc nella fase organica viene separato dall'U per *stripping* con acido nitrico 6M, la frazione di U viene recuperata per *stripping* con una soluzione

debolmente acida e il solvente inviato ad una fase di purificazione e riciclo. La particolare complessità del raffinato destinato allo stoccaggio in deposito, però, pone dei problemi notevoli a causa degli aspetti relativi alla criticità, dovuti alle elevate concentrazioni di Pu, e a causa del campo di radiazioni e del calore termico dovuto al contenuto di Cs¹³⁷ e Sr⁹⁰ [12,13]. D'altro canto, queste stesse caratteristiche contribuiscono a ridurre notevolmente il rischio di proliferazione nucleare in questa tipologia di processo. I laboratori nazionali americani finanziati dal DOE hanno sviluppato, all'interno del programma AFCI (*Advanced Fuel Cycle Initiative*), i processi UREX+ [14]: questi sono composti da una serie di estrazioni progettate per separare Cs/Sr e attinidi transuranici da lantanidi e rimanenti prodotti di fissione. Esistono differenti strategie per sviluppare il processo, a seconda del grado desiderato di separazione degli attinidi rimasti nel raffinato in uscita dall'UREX. In Tabella 1 sono riportate le diverse varianti finora studiate.

Tabella 1. Lista dei processi UREX+ finora sviluppati.

Process	Prod.#1	Prod.#2	Prod.#3	Prod.#4	Prod.#5	Prod.#6	Prod.#7
UREX+1	U	Tc	Cs/Sr	TRU+Ln	FP		
UREX+1a	U	Tc	Cs/Sr	TRU	All FP		
UREX+2	U	Tc	Cs/Sr	Pu+Np	Am+Cm+Ln	FP	
UREX+2a	U	Tc	Cs/Sr	U+Pu+Np	Am+Cm+Ln	All FP	
UREX+3	U	Tc	Cs/Sr	Pu+Np	Am+Cm	All FP	
UREX+3a	U	Tc	Cs/Sr	U+Pu+Np	Am+Cm	All FP	
UREX+4	U	Tc	Cs/Sr	Pu+Np	Am	Cm	All FP

Nonostante i numerosi vantaggi introdotti rispetto all'opzione PUREX, i processi UREX+ presentano due problemi principali: da un lato alcune molecole utilizzate risultano moltosensibili all'irraggiamento, dall'altro, a causa della necessità di aggiungere diversi cicli per la separazione dei vari radionuclidi, si generano grandi quantità di rifiuti secondari da dover gestire. Rimangono altresì da approfondire gli aspetti relativi al deposito dei rifiuti generati. Attualmente, dunque, le opzioni UREX+ presentano significative complessità e sembrano comportare costi proibitivi, ecco perché il DOE sta attualmente vagliando nuove proposte industriali di processi per il recupero di U/Pu/Np ritornando ad utilizzare come processo di base il PUREX.

Contemporaneamente, in Francia AREVA in collaborazione con il Commissariato all'Energia Atomica francese, CEA, sta sviluppando il processo COEX, il cui schema generale è riportato in Figura 5 [15].

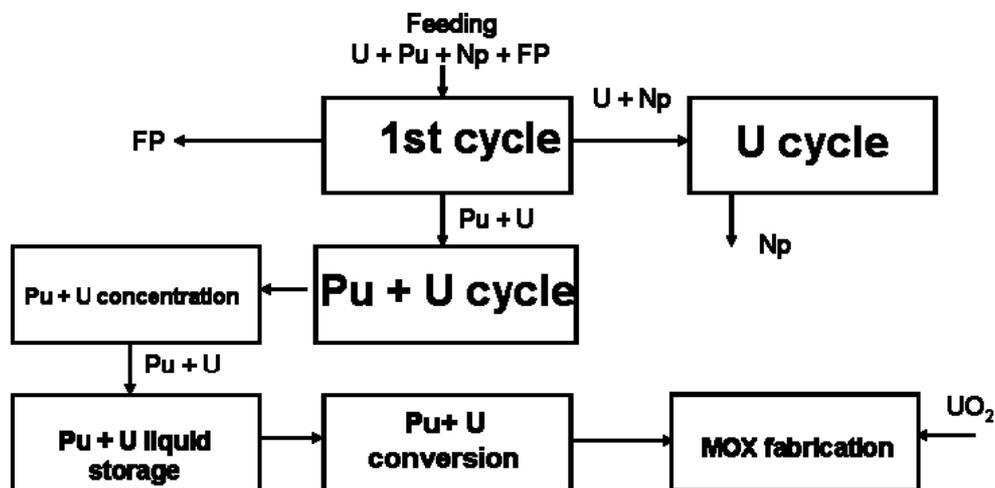
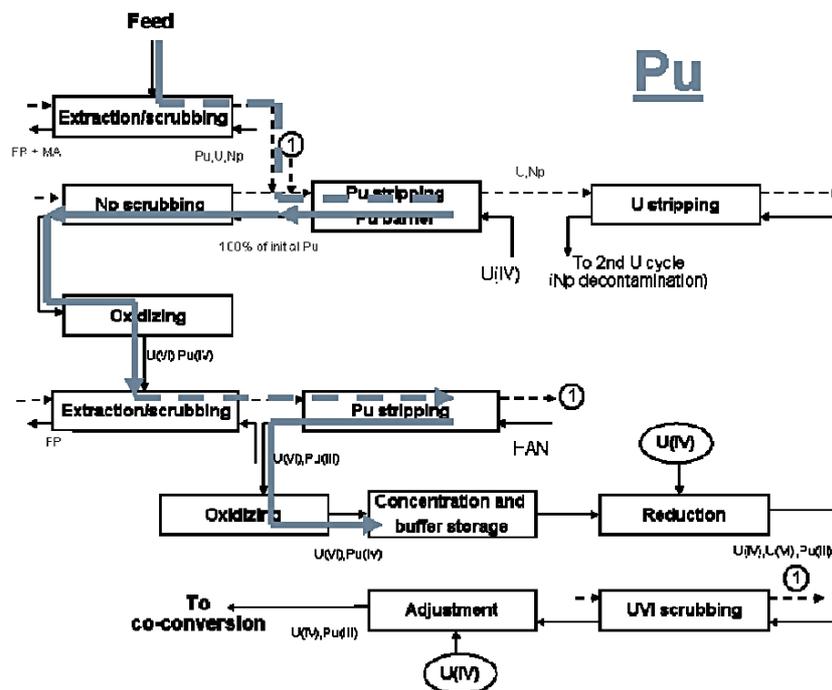


Figura 5. Il processo COEX.

Questo processo prevede prima la co-estrazione dal *feed* di una frazione contenente U e Np e successivamente la separazione di una seconda frazione contenente U e Pu, destinata ad uno *step* successivo di conversione per la produzione di combustibile MOX. Per le sue caratteristiche questo processo risponde bene al principio di ridurre il rischio di proliferazione nucleare e, contemporaneamente, offre un elevato grado di integrazione tra la *facility* di riprocessamento e quella di *recycling* del materiale fissile. I principali miglioramenti apportati con il processo COEX rispetto al precedente processo PUREX sono riassunti nei seguenti punti:

- in nessuna fase del processo si ha una frazione contenente solo Pu;
- concentrazione della soluzione contenente U e Pu avviene prima dello *step* di conversione;
- stoccaggio di soluzioni concentrate di U e Pu;
- introduzione di un processo di conversione per la produzione di una miscela solida di $(U,Pu)O_2$;
- per le sue caratteristiche, l'*output* del processo di conversione alimenta direttamente lo *step* successivo di fabbricazione di combustibile MOX.

In Figura 6 è mostrato in dettaglio il flusso seguito da ciascun radionuclide all'interno del processo. Rispetto al processo PUREX, alcuni *step* di *scrubbing* sono stati modificati o eliminati al fine di far seguire all'U la strada del Pu ed evitare che venisse co-estratto del Np. Per motivi di sicurezza, prima delle operazioni di concentrazione, U e Pu vengono ossidati a U(VI) e Pu(IV) e poi nuovamente aggiustati in termini di acidità e stati di ossidazione in vista dello *step* di conversione. Il processo di conversione, basato sull'utilizzo di acido ossalico, è stato sviluppato nell'ultimo decennio. Gli studi condotti hanno consentito di stabilire il contenuto massimo di Pu nel 50% per ottenere una miscela solida omogenea (non una soluzione solida in cui coesistono due diverse fasi). La scelta di questa tecnologia, utilizzata da anni nell'impianto di La Hague, consente inoltre di sfruttare impianti già esistenti.



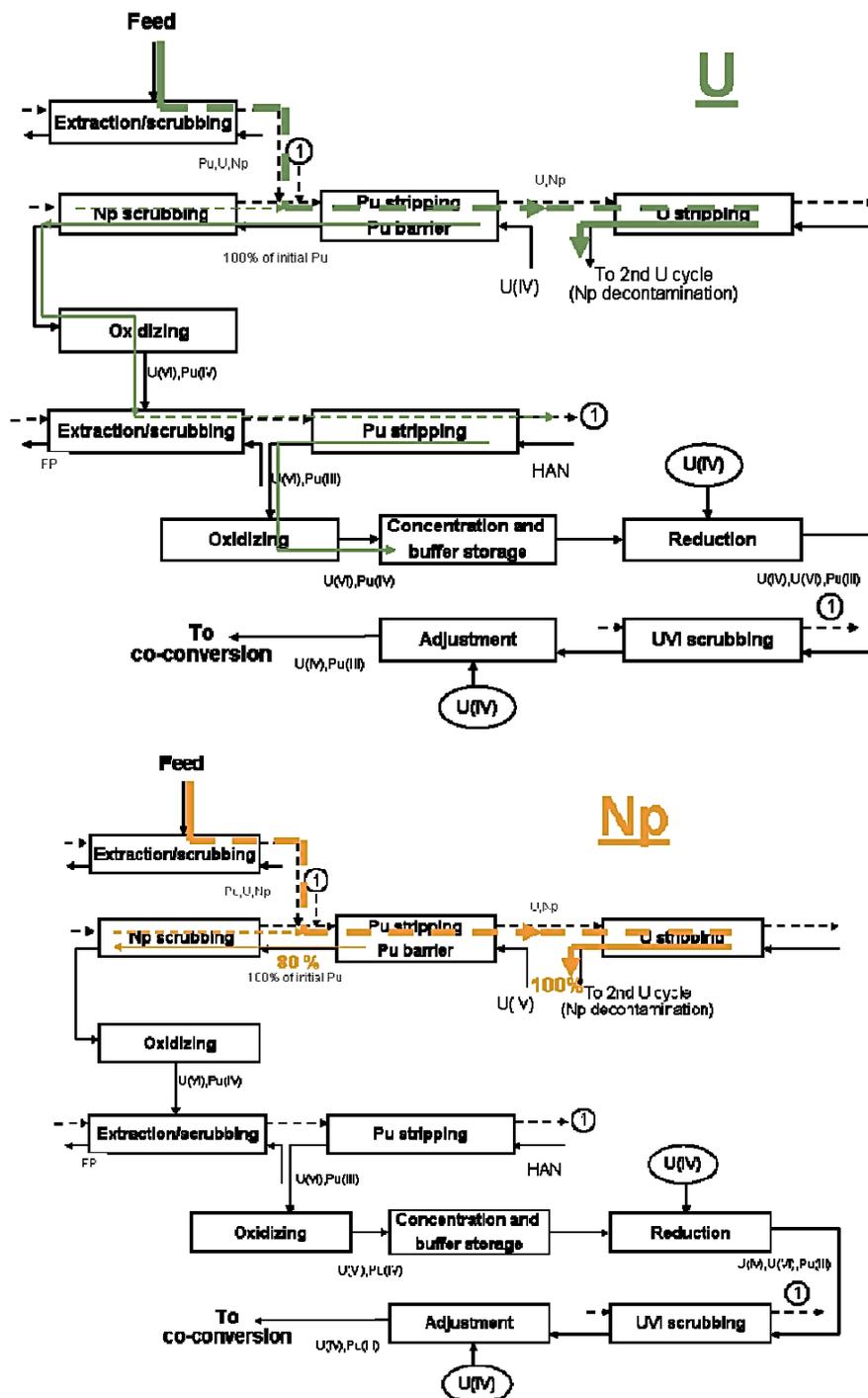


Figura 6. Flussi di Pu, U e Np nel processo COEX.

Il processo COEX si caratterizza dunque per:

- elevato grado di resistenza alla proliferazione nucleare;
- elevate prestazioni, essendo basato su tecnologie consolidate la cui efficacia è dimostrata dal loro utilizzo in impianti esistenti;
- completa gestione dei rifiuti liquidi;
- minimizzazione dei costi di impianto e di funzionamento, grazie alla semplificazione del processo;
- buona versatilità che lo rende facilmente adattabile alle nuove esigenze di *partitioning*.

Per tutte queste ragioni, lo *scale-up* del processo COEX appare di più facile realizzazione rispetto ad altri processi proposti.

2.2 Separazione di prodotti di fissione a vita lunga

Tra i prodotti di fissione, quelli più abbondanti sono lo ^{129}I , il ^{99}Tc e il ^{135}Cs , mentre i principali responsabili del calore di decadimento sono il ^{137}Cs e lo ^{90}Sr [16-18]. La rimozione dello iodio avviene subito dopo la dissoluzione del combustibile esausto tramite ossidazione di I^- a I_2 e suo recupero come gas.

La separazione della frazione solubile di tecnezio, cioè Tc (VII) come TcO_4^- , è effettuata mediante uno *step* di *scrubbing* con opportuno solvente sulla soluzione di dissoluzione del *fuel*. Il problema principale consiste nel recupero della frazione di tecnezio presente nei residui solidi insolubili dopo la dissoluzione del *fuel*: attualmente non c'è ancora soluzione a questa problematica.

Per quanto riguarda cesio e stronzio sono stati sviluppati e testati su HLLW numerosi processi per la loro rimozione. I processi SREX (*Strontium EXtraction*) e CSEX (*CaeSium EXtraction*) sono basati sull'uso dell'estraente *crown ether*, invece i processi sviluppati in Repubblica Ceca e nella Federazione Russa usano *chlorinatedcobaltdicarbollide*. In generale i *crownethers* sono stati selezionati per la rimozione dello Sr, mentre i calixareni per la separazione del Cs. L'estraente che è stato proposto per la separazione del Cs al Savannah River Site è un composto di tipo *calix-crown* chiamato BoBcalixC6.

2.3

2.4 Strategia del Partitioning and Transmutation (P&T)

La strategia del P&T sembra attualmente essere la via più efficace per ridurre in maniera significativa la radiotossicità del waste finale da stoccare in deposito [19-22]. Tale strategia ha come obiettivo la rimozione degli elementi a vita più lunga, quali Pu, Am e Cm, e la loro successiva conversione in radionuclidi a vita più breve o in nuclidi stabili. Questi elementi non sono estratti dal TBP, quindi la loro separazione richiede l'introduzione di nuovi passaggi estrattivi. Inoltre, per una efficiente trasmutazione, gli attinidi devono essere separati dai lantanidi, che sono caratterizzati da una elevata sezione di cattura neutronica. Tuttavia, l'analogo comportamento chimico di attinidi e lantanidi insieme al relativo rapporto di massa sfavorevole rende lo *step* di separazione di An da Ln uno degli aspetti tecnici di più complicata risoluzione. Ancora più complessa è la separazione di due attinidi come Am da Cm, che, tuttavia, consentirebbe di semplificare la fase di fabbricazione del combustibile attraverso la rimozione del calore di decadimento e dell'emissione di neutroni dovuti alla presenza di Cm. Difatti, i futuri impianti dedicati alle operazioni di *back-end* del ciclo dovranno avere un approccio di tipo integrato rispetto al riprocessamento e alla gestione del waste nucleare.

Negli ultimi venti anni numerosi processi sono stati studiati e sviluppati dai vari Paesi nell'ambito di progetti nazionali e/o iniziative internazionali [23]. Sono processi principalmente basati sulla co-estrazione di An(III) e Ln(III) dal raffinato PUREX e la loro successiva separazione, e si possono distinguere processi *multi-cycle* o *single-cycle*. La Figura 7 riporta uno schema dei principali processi finora sviluppati e che verranno presentati nel seguito delineandone le principali caratteristiche e il livello di sviluppo [24-26].

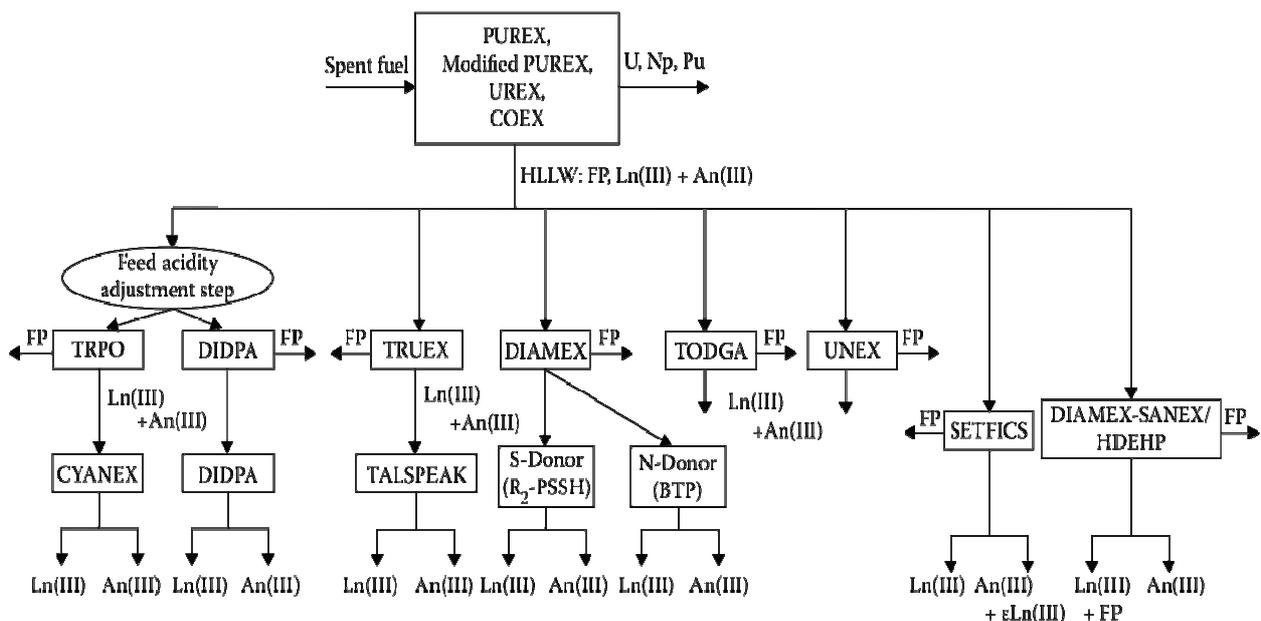


Figura 7. Schema dei principali processi per la co-estrazione di An(III) e Ln(III) e la separazione di An(III) da Ln(III) ad oggi sviluppati.

2.4.1 Processi per la co-estrazione di An(III) e Ln(III)

Il processo TRPO (*Tri-alkylPhospineOxide*) [27], sviluppato in Cina negli anni '80, si basa sull'utilizzo di ossidi trialchil-fosfinici al 30%vol in kerosene per la co-estrazione di An e Ln, dopo opportuna riduzione dell'acidità del raffinato PUREX ($[HNO_3] < 1M$). *Hot tests* su HLLW hanno mostrato le ottime *performances* di questo processo: separazione del 99% di Cm(III) e del 99.7% di Am(III). Gli ossidi trialchil-fosfinici (Figura 8) hanno inoltre dimostrato di avere un'ottima resistenza all'irraggiamento, migliore di quella del TBP. Tuttavia, la necessità di aggiustare l'acidità del *feed* iniziale e di effettuare lo *stripping* di An e Ln dalla fase organica con una soluzione di acido nitrico 5M, che rende poi difficoltoso lo *step* successivo di separazione An/Ln, costituiscono i principali svantaggi di questa opzione.

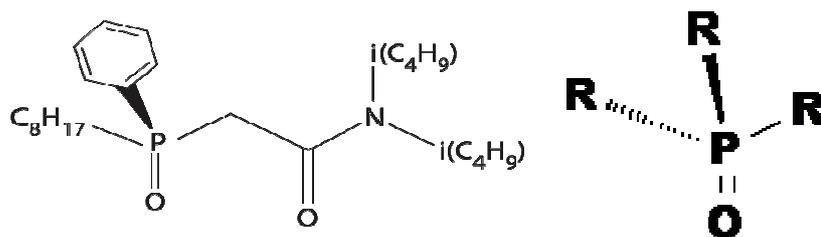


Figura 8. Struttura molecolare del composto *n*-Octyl-phenyl-*N,N'*-di(iso)butyl-carbamoyl-methylphosphineoxide (CMPO, a sinistra) e del composto Tri-alkylphosphineoxide (TRPO, a destra).

Il processo TRUEX (*TRansUranium EXtraction*) [28] è stato inizialmente sviluppato negli USA negli anni '80 e successivamente studiato in vari Paesi tra cui Giappone, Russia, Italia e India. La fase estraente si basa su composti organo fosforici neutri bidentati, come il composto CMPO (Figura 8), disciolti con il TBP in *n*-dodecano. Questo processo ha il vantaggio di poter operare su *feed* anche molto acidi ($0.7M < [HNO_3] < 5M$), tuttavia, al fine di evitare la formazione di terza fase durante la fase estraente, è necessario utilizzare concentrazioni di TBP molto elevate (1-2M). Un'altra difficoltà è legata all'elevata affinità del composto CMPO con An e Ln che ne rende difficile lo *stripping* successivo. Test effettuati su *genuine* HLW hanno dimostrato la capacità di recuperare il 100% di Am, una frazione variabile dall'80 al 100% di Ln e una frazione variabile dal 10 al 100% di Tc (Figura 9). Resta infine da valutare l'effettiva fattibilità del *clean-up* del solvente organico al fine di riutilizzarlo.

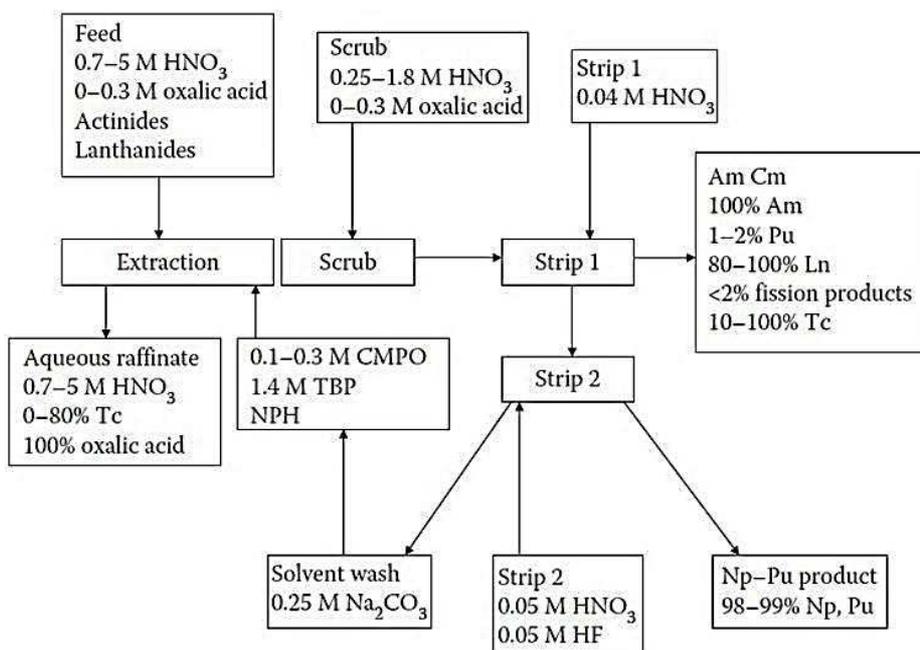


Figura 9. Flow sheet e risultati del test effettuato sul HLW per il processo TRUEX.

Il processo DIAMEX (*DIAMide EXtraction*), sviluppato in Francia a partire dagli anni '80, si basa sull'utilizzo di estraenti diammidici per l'estrazione di An e Ln dal raffinato PUREX. Questa tipologia di estraenti [29-30] è stata intensamente studiata e sono state sintetizzate numerose malonammidi, come la *N,N'*-dimethyl-*N,N'*-dibutyltetradecyl-malonamide (DMDBDMA) e la *N,N'*-dimethyl-*N,N'*-dioctyl-2-(2-(hexyloxy)ethyl)-malonamide (DMDOHEMA) riportate in Figura 10, che hanno mostrato proprietà estraenti molto promettenti. Rispetto ai precedenti estraenti basati su composti organo-fosforici, l'introduzione di questa famiglia di molecole ha rappresentato una svolta, poiché queste molecole sono costituite da soli atomi di carbonio, idrogeno, azoto e ossigeno, che le rendono completamente bruciabili senza produzione di rifiuti solidi secondari (criterio CHON).

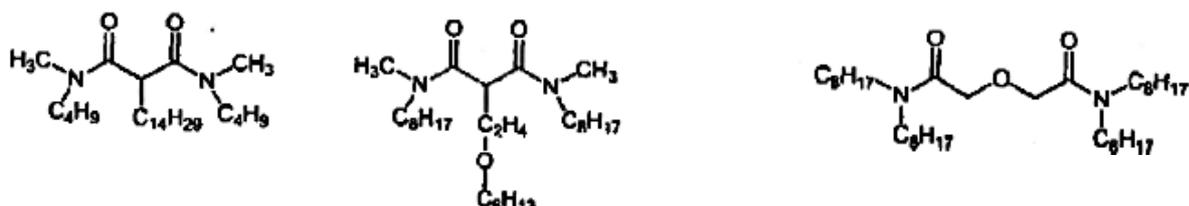


Figura 10. Struttura molecolare dei composti DMBTDMA (sinistra), DMDOHEMA (centro) e TODGA (destra).

Il processo è stato testato per la prima volta e con successo su un *realwaste* nel 1993 al CEA utilizzando una fase organica composta da DMBTDMA disciolto in tetrapropilene idrogenato portando al recupero del 99.99% di An(III) e Ln(III). Successivamente la fase estraente è stata migliorata sostituendo il DMBTDMA col DMDOHEMA e un test su un *genuine* HLW è stato effettuato nel 1998 presso l'ITU di Karlsruhe consentendo di recuperare il 99% di An e Ln con elevati fattori di decontaminazione dai FP. Un altro importante vantaggio di questo processo è quello di essere in grado di operare su *feed* di elevata acidità, mentre a causa della co-estrazione di alcuni prodotti di fissione, come Zr, Mo, Ru e Pd, è necessaria l'aggiunta di composti definiti *masking agent*, come l'acido ossalico e il *N*-(2-hydroxyethyl)-ethylenediamine *N,N',N''*-triacetic acid (HEDTA).

Nei primi anni '90 alcuni studiosi giapponesi riconobbero le interessanti proprietà di leganti multi-dentati quali le diglicolammidi (DGA) nell'estrazione di An trivalenti da soluzioni acide. Tra le varie DGA sintetizzate, il composto *N,N,N',N'*-tetraoctyl-diglycolamide (TODGA, Figura 10) è quello che mostra le migliori proprietà in termini di efficienza di estrazione (migliori anche del DMDOHEMA), solubilità in solventi alifatici e stabilità. Il principale limite del TODGA sta nella tendenza a formare terza fase soprattutto a contatto con acido nitrico di elevata concentrazione. Nel 2006 è stato effettuato un test tracciato presso il FZJ di Jülich e un *hot test* presso l'ITU di Karlsruhe, mentre nel 2007 nell'ambito del Progetto europeo EUROPART è stato effettuato un test su un *genuine* PUREX *feed* presso l'ITU con ottimi risultati, come si vede in Figura 11.

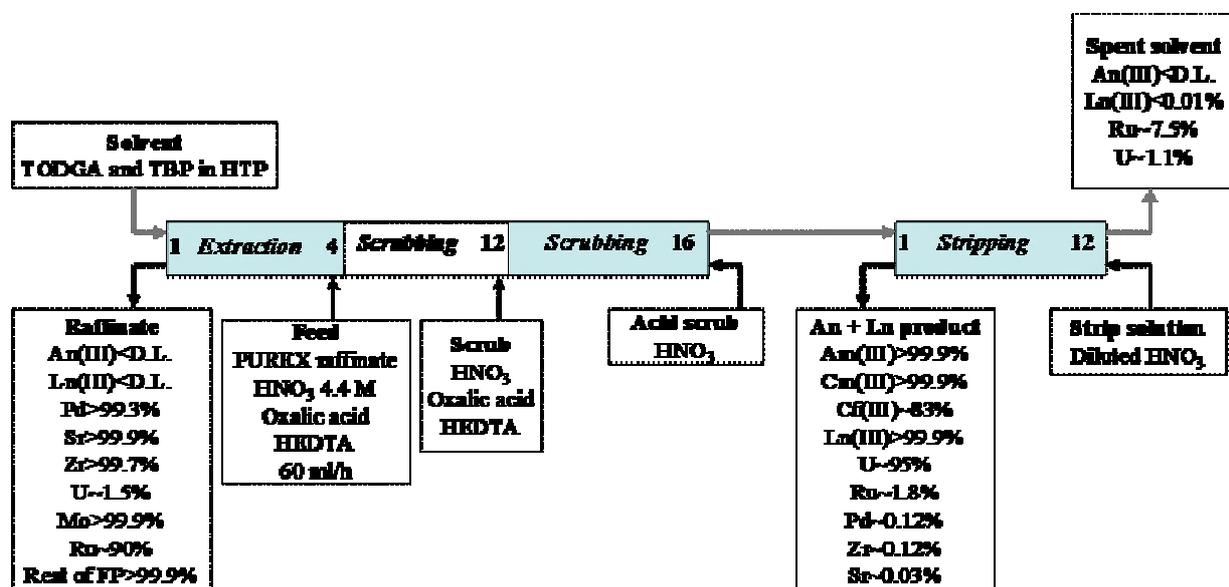


Figura 11. Flow-sheet e risultati del test effettuato sul *genuine* PUREX *feed* presso l'ITU nel 2007.

L'aggiunta di TBP ha permesso di migliorare la *loading capacity* della fase estraente e di ridurre la formazione di terza fase. Tuttavia, al fine di sviluppare una fase estraente che rispettasse il criterio CHON, il TBP è stato successivamente sostituito con l'ottanolo. Una soluzione che ha mostrato *performances* paragonabili a quelle mostrate in Figura 11 è costituita da TODGA 0.2M e ottanolo al 5% in volume in kerosene. La soluzione contenente An e Ln è a bassa acidità, condizione vantaggiosa per il successivo *step* di separazione An/Ln.

In Giappone è stato proposto il processo ARTIST (*Amide-based Radio-resources Treatment with Interim Storage of Transuranics*) [31], che prevede la separazione dell'U in un primo *step* mediante l'utilizzo di una mono-ammine ramificata e il successivo recupero dei TRU secondo diverse opzioni (vedi Figura 12). La frazione contenente i TRU contiene anche lantanidi riducendo quindi il rischio di proliferazione nucleare. Le diverse opzioni prevedono: 1) il recupero di Pu finalizzato alla produzione di MOX; 2) la rimozione di TRU e lantanidi, eventualmente da separare per poter trasmutare i TRU in ADS o FR; 3) la separazione di Cs e Sr, principali responsabili della produzione di calore di decadimento, per ridurre i costi di gestione di deposito.

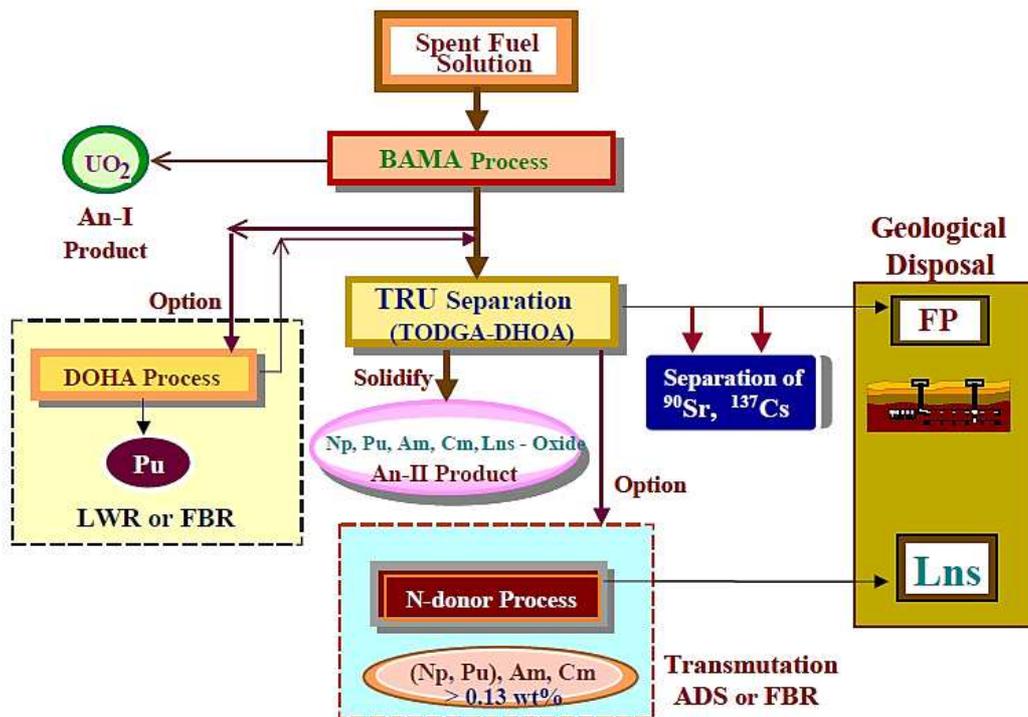


Figura 12. Schema generale del processo ARTIST.

La fattibilità tecnica di questo processo è ancora in fase di studio, tuttavia la presenza di numerosi *step* di separazione e l'utilizzo di numerosi estraenti potrebbero costituire una forte limitazione al suo sviluppo su scala industriale.

2.4.2 Processi per la separazione An(III)/Ln(III)

Il processo CYANEX 301 si basa sull'utilizzo di un derivato dell'acido ditiofosfinico, il composto CYANEX 301 riportato in Figura 13, che grazie alla presenza di atomi di zolfo risulta più affine agli attinidi rispetto ai lantanidi [32-33]. L'utilizzo di tale composto è stato proposto per la prima volta in Cina nel 1995 e test su *genuine* HLLW hanno mostrato un'elevata efficienza di separazione. Tuttavia, questo composto risulta efficace nella separazione solo in soluzioni con pH inferiore a 3, pertanto si rende necessaria una fase di aggiustamento dell'acidità iniziale del *feed*. Inoltre l'instabilità della fase estraente e le difficoltà connesse col suo *clean-up* rendono questo processo di difficile realizzazione su scala industriale.

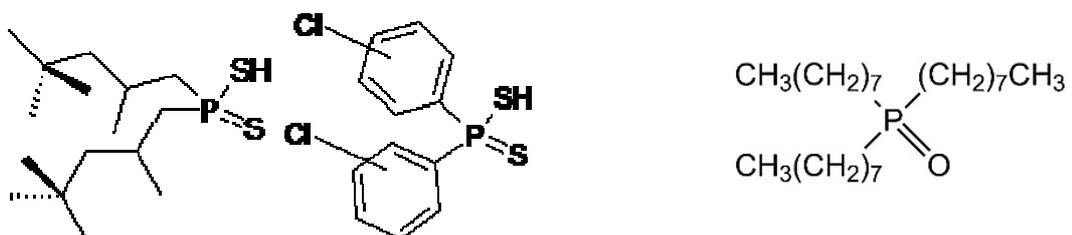


Figura 13. Struttura molecolare dei composti (da sinistra) CYANEX 301, $(\text{ClO})_2\text{-PSSH}$ e TOPO.

In Germania, con l'obiettivo di superare alcuni limiti del processo CYANEX, è stato sviluppato il processo ALINA [33]. Mediante l'utilizzo di una miscela sinergica di *bis(chlorophenyl)dithio-phosphinic acid* ((ClΦ)2PSSH, Figura 13) e *tri-n-octylphosphineoxide* (TOPO, Figura 13), il processo mostra una minor selettività, ma riesce ad operare su *feed* più acidi. Il processo ALINA, dimostrato su un *real* HLLW, risulta quindi essere più promettente rispetto al precedente CYANEX. Anche in questo caso il *clean-up* del solvente non è stato dimostrato e rimane il problema della generazione di rifiuti secondari contenenti fosforo e zolfo.

Il processo TALSPEAK (*Trivalent Actinide-Lanthanide Separation by Phosphorus reagent Extraction from Aqueous Complexes*) è stato originariamente sviluppato negli anni '60 al Oak Ridge National Laboratory negli USA e poi adattato presso l'Università di Chalmers in Svezia nel processo CHT [34]. È basato sull'impiego dell'acido dietilesil fosforico (HDEHP, Figura 14) per la co-estrazione di An e Ln in fase organica e del *Diethylenetriamine-N,N,N',N'',N''-pentaacetic acid* (DTPA, Figura 14) e dell'acido lattico per lo *stripping* selettivo degli An complessati da HDEHP (Figura 15). I principali svantaggi di questo processo sono costituiti dalla necessità di aggiustare l'acidità iniziale del *feed*, dalla limitata capacità della fase estraente di caricare cationi, dalle difficoltà nel *clean-up* del solvente e nella gestione dei vari reagenti utilizzati.

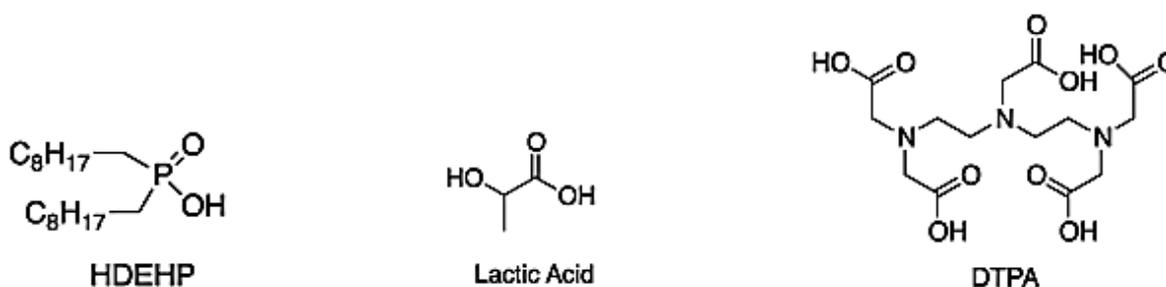


Figura 14. Estragenti utilizzati nel processo TALSPEAK.

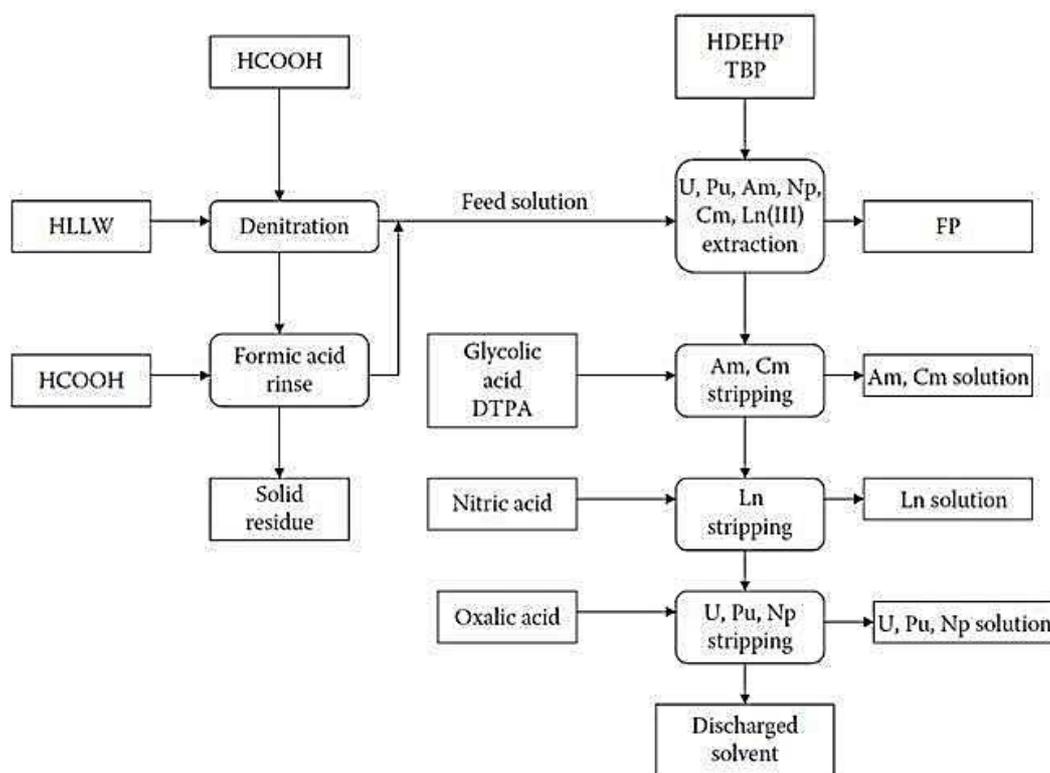


Figura 15. Schema generale del processo TALSPEAK.

Il concetto **SANEX** (*Selective ActiNide EXtraction*) [33] è stato per la prima volta proposto da Musikas nei primi anni '80 con la scoperta di sistemi estraenti selettivi per la separazione An/Ln contenenti atomi *soft donor* (elettron-donatori) come N e S. Successivamente, gli studi condotti da Kolarik sulle bis-triazinil piridine (BTP), nel rispetto del principio CHON, rappresentarono una svolta. Infatti, le BTP furono i primi composti ad estrarre con buona efficienza attinidi trivalenti da soluzioni acide raggiungendo fattori di separazione Am(III)/Eu(III) di circa 150. Purtroppo le prime BTP sintetizzate soffrivano di una bassa stabilità rispetto all'idrolisi e alla radiolisi. L'attività di ricerca dedicata al miglioramento delle proprietà di questi primi estraenti molto promettenti hanno portato allo sviluppo di una nuova famiglia di leganti eterociclici azotati, le bistriazinil-bipiridine (BTBP). Tra queste, la molecola di riferimento è la *6,6'-bis(5,5,8,8-tetrametil-5,6,7,8-tetraidro-benzo-[1,2,4]-triazin-3-il)-[2,2']-bipiridina* (CyMe₄BTBP, vedi Figura 16), che ha tuttavia una cinetica di estrazione molto lenta.

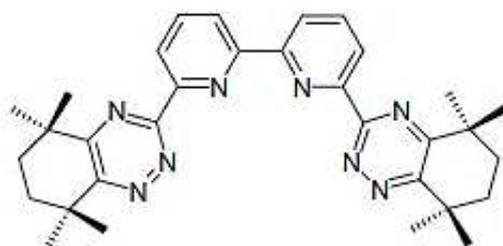
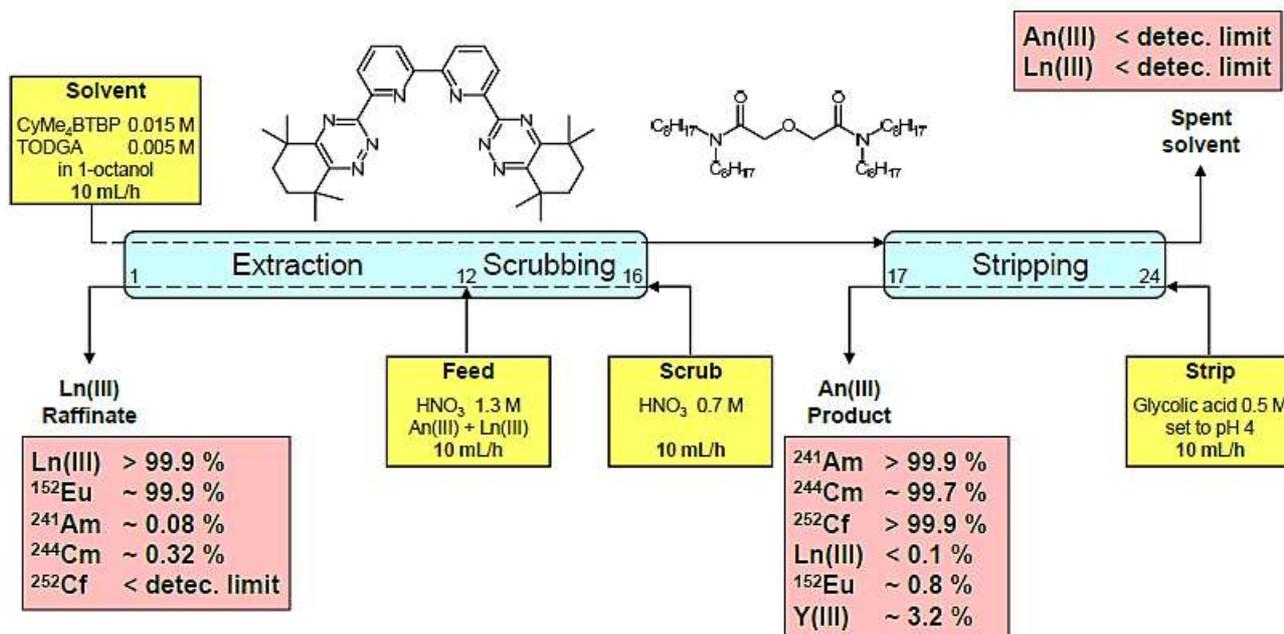


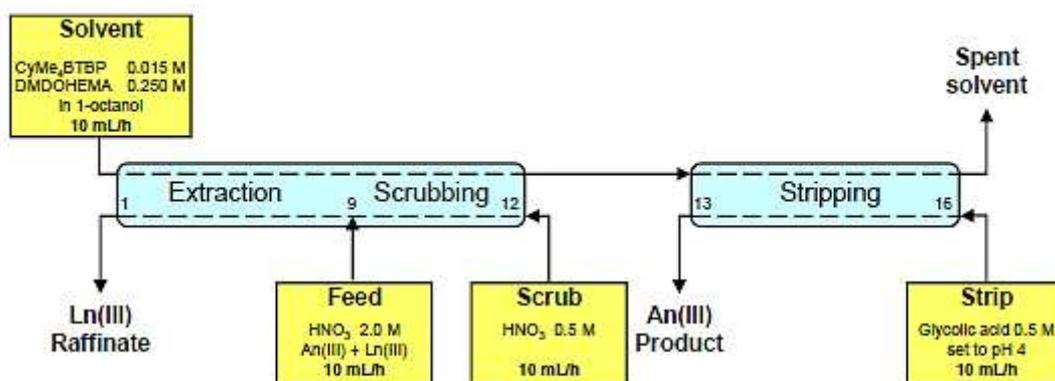
Figura 16. Struttura molecolare del composto CyMe₄BTBP.

Al fine di migliorare la cinetica di estrazione è stato utilizzato un catalizzatore per il trasferimento di fase, quale la DMDOHEMA. I primi test condotti nel 2008 presso l'ITU di Karlsruhe con questo sistema estraente dimostrarono la possibilità di recuperare più del 99.9% degli An(III), mentre più del 99.9% dei Ln(III) rimaneva nel raffinato, eccezion fatta per il Gd [35]. Un processo alternativo testato presso l'FZJ nel 2008, nel quale la DMDOHEMA è stata sostituita col TODGA, ha permesso di recuperare più del 99.9% di Am(III), più del 99.7% del Cm(III) e più del 99.9% di Cf(III) con una percentuale di lantanidi inferiore allo 0.1%. Questa seconda opzione sembra molto promettente, poiché la sostituzione della DMDOHEMA col TODGA migliora la solubilità del BTBP e facilita il recupero della fase estraente. Le *performances* dei due sistemi estraenti sono mostrate nei *flow-sheet* di a)



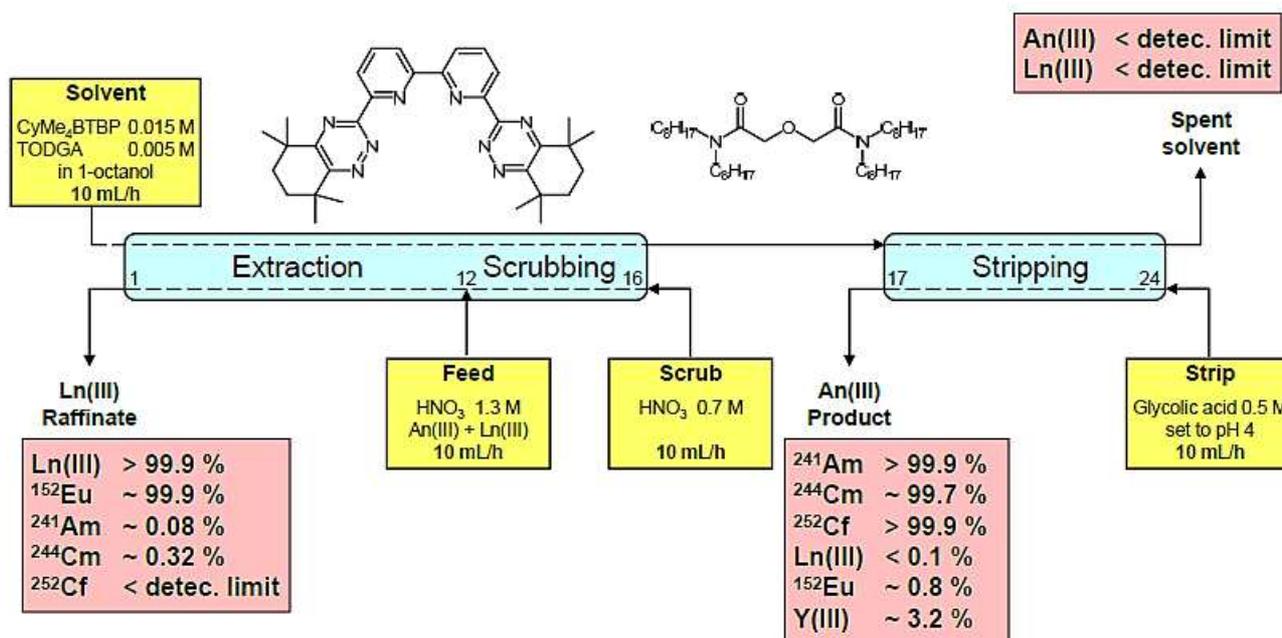
b)

Figura 17 [36].



- Am(III) > 99.99 %
- Cm(III) > 99.99 %
- Ln(III) < 0.1 %
- Y ~ 0.43 %
- Gd ~ 0.32 %

a)



b)

Figura 17. Flow-sheet e risultati principali dell'*hot test* con CyMe₄BTBP/DMDOHEMA effettuato all'ITU nel 2008 (a) e dello *spiked test* con il sistema CyMe₄BTBP/TODGA effettuato presso il FZJ nel 2008 (b).

Tuttora sono in corso studi sulla progettazione di estraenti sempre più selettivi e due nuove molecole (Figura 18) sono sotto osservazione: la *bis[2,6-(5,6,7,8-tetrahydro-5,9,9-trimethyl-5,8-methano-1,2,4-benzotriazin-3-yl)]pyridine* (CA-BTP), che sembra essere stabile rispetto all'idrolisi, avere una buona solubilità e una cinetica molto più veloce del CyMe₄BTBP, e la *6,6'-bis(5,6-dialkyl[1,2,4]triazine-3-yl)-[2,2']* (CyMe₄BTPphen), dove una conformazione più rigida dovrebbe favorire la complessazione rendendola più rapida.

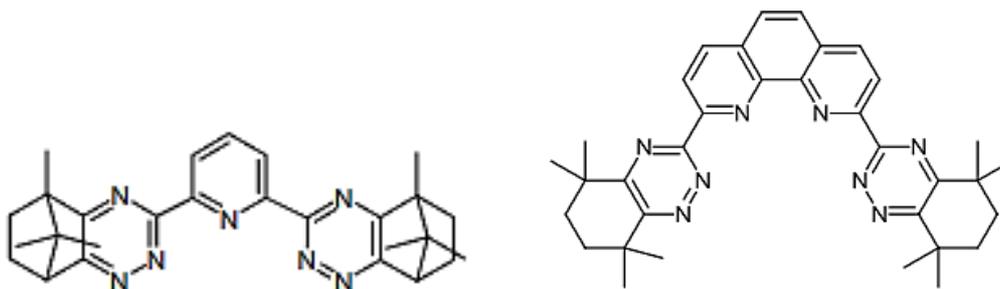


Figura 18. Nuovi composti in fase di studio, CA-BTP (a sinistra) e CyMe₄BTPhen (a destra).

Nel tentativo di semplificare i processi estrattivi e renderli più economici e tecnicamente più semplici, sono stati proposti alcuni processi *one-cycle*, in cui An e Ln sono separati simultaneamente. A questo proposito, nell'ambito del progetto europeo ACSEPT sono stati studiati i processi *i-SANEX* (*innovative SANEX*) e *1-cycle SANEX*.

Nel processo *i-SANEX* [37] An(III) e Ln(III) sono co-estratti dal raffinato PUREX con TODGA e successivamente i soli An(III) sono separati tramite un agente complessante idrofilo, come il DTPA. Il principale limite in questo processo sta nel limitato range di acidità nel quale gli agenti complessanti sono efficaci che rende necessario l'uso di un *buffer*. Su questo fronte sono state testate due nuove famiglie di molecole che sembrerebbe essere molto promettenti (tra queste la famiglia *pyridine-2,6-bistriazole* sintetizzata dall'Università di Parma).

Nel processo *1-cycle SANEX* [38] si punta alla separazione selettiva dei soli An(III) dal raffinato PUREX mediante una fase estraente costituita da [CyMe₄BTBP]=0.015 M e [TODGA]=0.005 M in una miscela TPH/ottanolo 40/60%vol. L'uso di agenti mascheranti, quali acido ossalico o HEDTA, è necessaria per evitare la co-estrazione indesiderata di altri elementi. L'applicabilità su scala di laboratorio di questo processo è stata dimostrata in un contattore centrifugo in controcorrente su una soluzione simulante il raffinato PUREX, ottenendo il recupero di più del 99.4% di An, vedi Figura 19 [36]. Questo processo costituisce un risultato significativo nell'ambito dei processi separativi avanzati, tuttavia esistono alcuni punti deboli, tra i quali la lenta cinetica di estrazione e la bassa solubilità degli estraenti nel solvente.

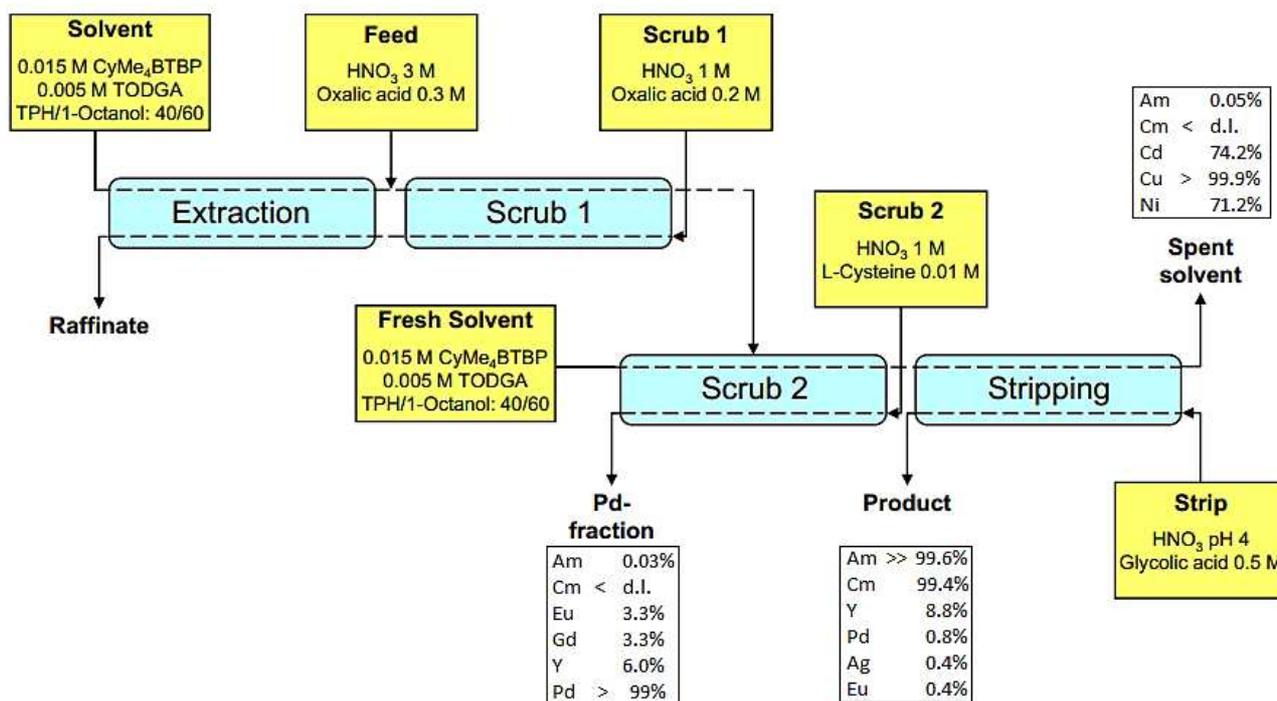


Figura 19. Flow-sheet e risultati ottenuti nel test tracciato

Analogamente, in Giappone è in studio il processo SETFICS (*SolventExtraction for trivalent f-elements intra-group in CMPO-complexantsystem*) [33], che utilizza la *n-octyl(phenyl)di-isobutyl-CMPO* e costituisce una variante del processo TRUEx. La separazione dei TRU è effettuata attraverso *stripping* successivi dalla fase organica caricata e la DTPA è utilizzata per la separazione An(III)/Ln(III). I principali limiti di questo processo, testato in Giappone con HLLW di combustibile esausto da FR, sono l'efficienza di separazione per i lantanidi e la gestione degli effluenti.

Il processo reversed TALSPEAK sviluppato negli USA prevede la co-estrazione di An e Ln trivalenti con [HDEHP]= 1M da acido nitrico 0.1M. Am e Cm sono poi strippati dalla fase organica caricata con una miscela di [DTPA] = 0.05M e [acido lattico]= 1.5M a pH adeguato. I reagenti della famiglia degli acidi aminocarbossilati, pur presentando il vantaggio di essere completamente bruciabili, hanno il notevole svantaggio di comportare difficoltà nella fase di stoccaggio a causa dello sviluppo di idrogeno.

Attualmente in ambito europeo la ricerca è orientata verso lo sviluppo di un processo che possa sostituire il processo PUREX rimuovendo contemporaneamente tutti gli attinidi dal combustibile esausto disciolto, eventualmente previo recupero della quasi totalità di U. Un tale processo, denominato GANEX (*Group ActiNide EXtraction*), avrebbe le potenzialità di semplificare la separazione e offrirebbe un maggior grado di resistenza al rischio di proliferazione nucleare [39]. La Figura 20 rappresenta in maniera sintetica le opzioni finora proposte e che consentirebbero due diverse strategie per il riciclo degli attinidi, secondo il recupero omogeneo e quello eterogeneo. Tali opzioni non possono essere implementate negli attuali impianti di riprocessamento, ma richiedono lo sviluppo di nuove tecnologie al fine di gestire le varie forme di combustibili nucleari derivanti sia dagli attuali impianti di potenza sia dai futuri reattori di IV generazione.

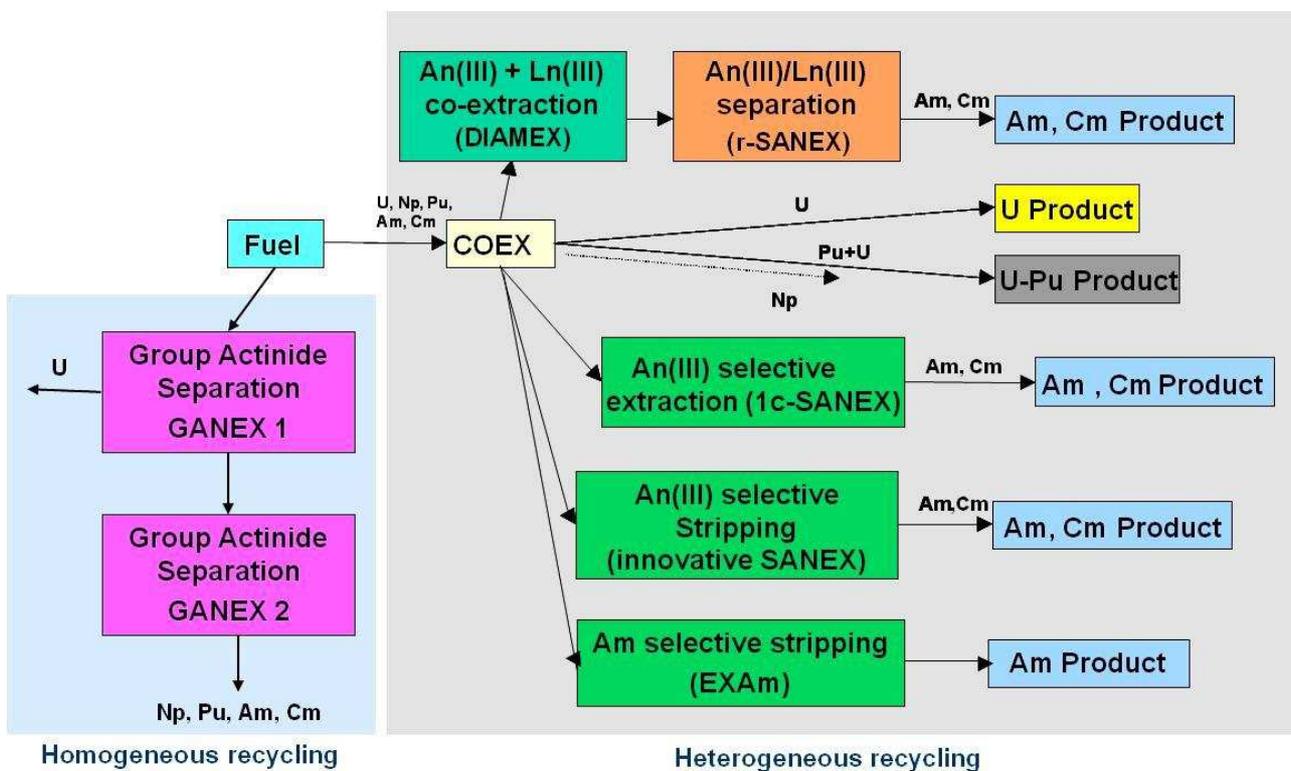


Figura 20. Processi idrometallurgici sviluppati per il riciclo omogeneo ed eterogeneo dei TRU.

2.4.3 Processi per la separazione Am(III)/Cm(III)

La separazione di due attinidi trivalenti adiacenti rappresenta una sfida ancora più difficile rispetto alla separazione An/Ln. Sia l'americio sia il curio potrebbero essere trasmutati in reattori veloci di IV generazione o sistemi ADS, tuttavia il calore di decadimento e l'emissione di neutroni dovuti alla presenza

del Cm renderebbero notevolmente complicata la fabbricazione di nuovo combustibile. Pertanto, la separazione dell'Am dal Cm prima della fase di fabbricazione diventa un requisito quanto mai importante per lo sviluppo di nuovi scenari per il ciclo del combustibile nucleare. Diverse tecniche sono state considerate negli anni, quali lo scambio ionico ad alta pressione, l'estrazione cromatografica e l'estrazione con solvente, ma la separazione migliore si è ottenuta con metodi basati sull'ossidazione selettiva. In generale, tali processi si basano sulla capacità di ossidare selettivamente l'Am dalla valenza III alla V o VI, mentre il Cm rimane nel suo stato trivalente.

Nel processo SESAME, studiato in Francia e Giappone [33], l'Am(III) viene ossidato ad Am(VI) per elettrolisi (Francia) oppure utilizzando persolfato d'ammonio (Giappone), ed estratto con TBP. Tuttavia, la scarsa stabilità chimica dell'Am(VI) in presenza di TBP e acido nitrico costituisce un fattore limitante che abbassa la resa di separazione.

In Giappone è stato sviluppato un processo basato sulla precipitazione selettiva [33]: la miscela di Am e Cm trivalenti è sciolta in una soluzione di carbonato di potassio, l'Am(III) viene ossidato per via chimica o elettrochimica a Am(V) che quindi precipita come un solido cristallino mentre il Cm(III) rimane in soluzione. Questo processo ha il vantaggio di essere semplice e molto selettivo, ma, come il processo SESAME, genera una notevole quantità di rifiuti secondari.

In Germania è stato sviluppato il processo LUCA (*Lanthaniden Und CuriumAmericumsepararion*), che si basa sulle straordinarie proprietà estraenti della miscela di *bis(4-chlorophenyl)-dithiophosphinic acid* ((ClPh)₂PSSH) e *tris(2-ethylhexyl) phosphate* (TEHP), grazie alla quale si ottiene un fattore di separazione Am/Cm di circa 10. In Figura 21 e Figura 22 [36] sono riportate le strutture degli estraenti utilizzati nel test effettuato presso il FZJ nel 2008 e i principali risultati ottenuti. Tale processo può essere utilizzato dopo uno *step* di co-estrazione di An e Ln (ad esempio il processo DIAMEX), lasciando il Cm con i Ln, oppure a valle di un processo SANEX per la separazione Am/Cm.

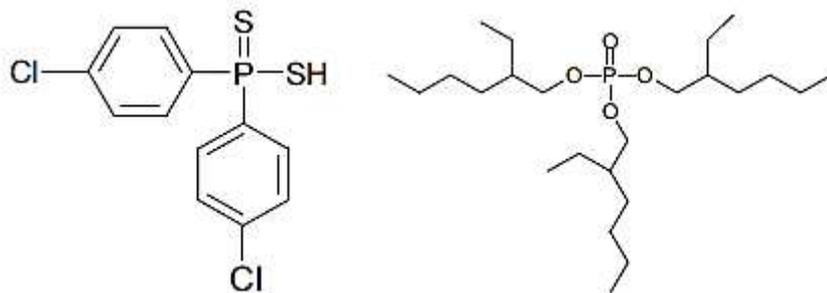


Figura 21. Estraenti utilizzati nel processo LUCA: (ClPh)₂PSSH a sinistra e TEHP a destra.

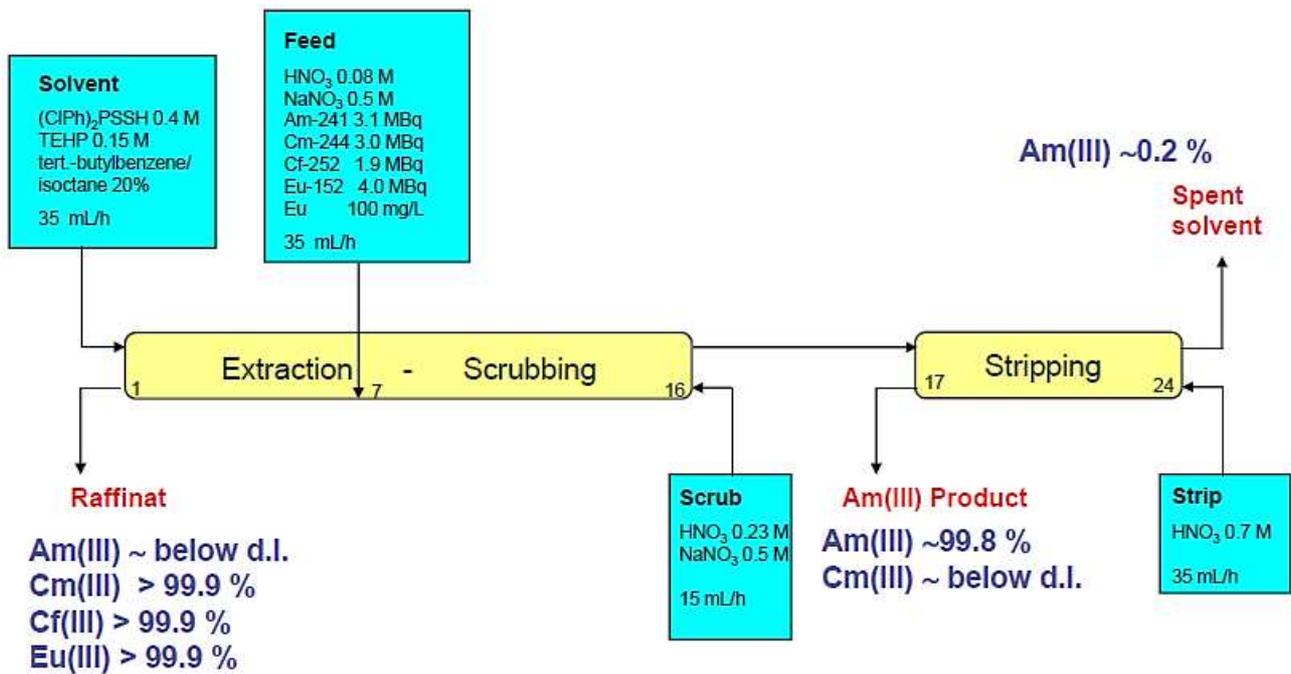


Figura 22. Risultati del test effettuato nel 2008 presso il FZJ sul processo LUCA.

In Francia, infine, è in fase di studio il processo EXAm (*Extraction of Americium*) che prevede un'estrazione liquido-liquido utilizzando una malonammide.

3 I metodi pirometallurgici

I metodi pirometallurgici si basano sull'utilizzo di metalli liquidi o sali fusi ad alta temperatura [40,41] e costituiscono una potenziale alternativa ai metodi di riprocessamento idrometallurgico che risultano tuttora piuttosto complessi. I principali metodi pirometallurgici su cui si sta focalizzando l'attenzione della ricerca internazionale sono:

- l'*electro-refining* in sali fusi per combustibili metallici, originariamente sviluppato all'ANL negli USA;
- l'estrazione in sali fusi per combustibili in forma di ossidi, inizialmente sviluppato dal *Russian Institute of Atomic Reactors* (RIAR);
- il processo "*fluoride volatility*" adatto al trattamento sia di combustibile metallico sia in forma di ossido, sviluppato in Francia, Giappone, USA e dalla Federazione Russa.

I principali vantaggi di questi processi sono:

- l'elevata stabilità chimica e alla radiazione dei sali fusi;
- la ridotta generazione di rifiuti secondari;
- la capacità di riprocessare diverse tipologie di combustibili, con elevati *burn-up* e brevi *cooling-time* (notevole riduzione dei costi);
- la capacità di trattare combustibili con un elevato contenuto di materiale fissile, data l'assenza di materiali moderatori;
- l'elevato grado di sicurezza rispetto alla proliferazione nucleare, a causa della limitata purezza delle frazioni recuperate, resa possibile dalla capacità dei FR di accettare elevati livelli di impurità nel *fuel*.

Di contro, tuttavia, queste tecnologie presentano alcuni importanti svantaggi che ne ritarderanno nel tempo l'implementazione su scala industriale, quali ad esempio la necessità di operare ad elevata temperatura ed in atmosfera controllata, la difficoltà di separare i diversi elementi transuranici e di sviluppare processi "in continuo".

3.1 Electro-refining in sali fusi

Come si può vedere dalla Figura 23, questo processo prevede il taglio della barretta di combustibile metallico e il suo caricamento nella cella con aggiunta di cloruro di Cd ad una temperatura di 773K: così si realizza il trasferimento degli attinidi e dei principali FP alla miscela eutettica di cloruro di Li e K [42-43]. Quindi l'U viene recuperato su un catodo solido costituito da una barra di acciaio, mentre il Pu e gli MA vengono raccolti su un catodo liquido costituito da Cd liquido in un crogiolo di berillio. I depositi accumulatisi sui catodi vengono poi rimossi per distillazione, fusi e inviati ad appositi impianti per la fabbricazione di nuovi combustibili, mentre la maggior parte dei Sali e del Cd vengono riciclati, generando solo una piccola frazione di rifiuto.

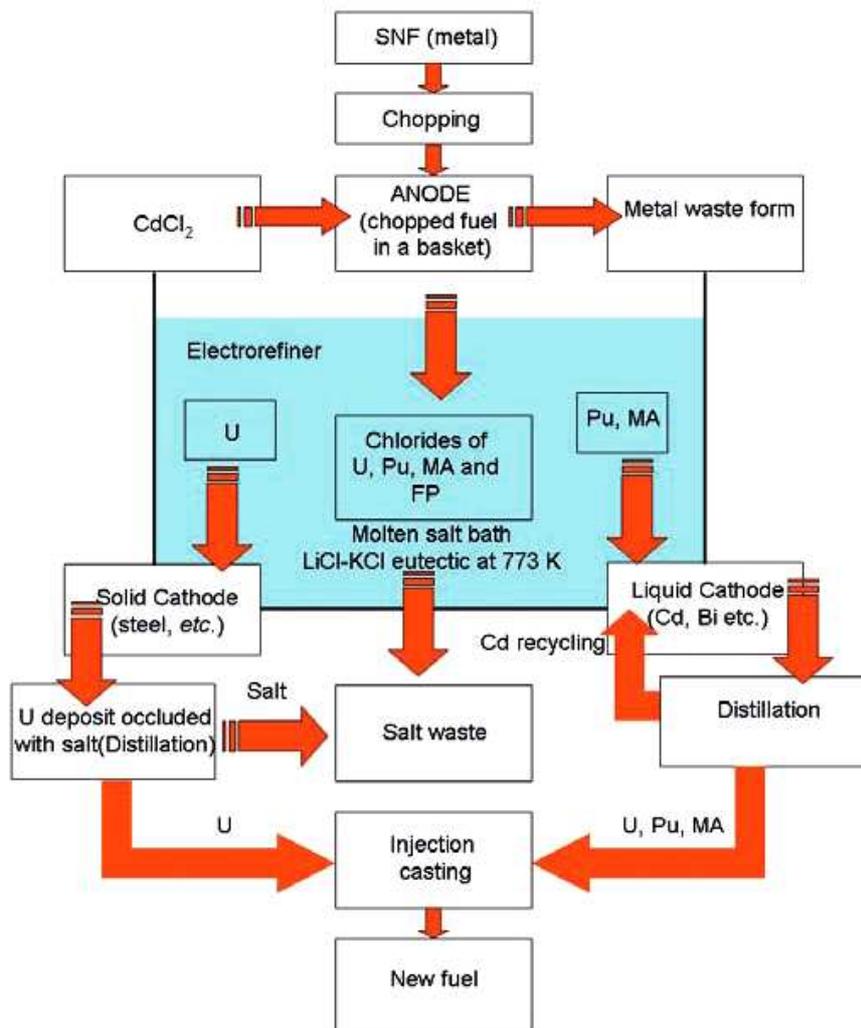


Figura 23. Flow sheet del processo di electro-refining in sali fusi.

Seppur sviluppato per combustibili metallici, questo tipo di processo può essere utilizzato anche per il trattamento di combustibile esaurito in forma di nitruri e carburi. Infatti, grazie alla loro elevata conduttività elettrica, possono essere utilizzati nella cella di elettrorefinazione come anodi. Rimangono tuttavia da affrontare alcuni aspetti tecnici fondamentali per lo sviluppo di queste tecnologie.

3.2 Oxide electrowinning process

Questo processo è stato studiato per il trattamento di combustibile in forma di ossido e prevede i seguenti passaggi:

- *Decladding* dell'elemento di combustibile;
- Dissoluzione del combustibile nel bagno di cloruri di Na e K;
- Elettrolisi per la deposizione di parte dell' UO_2 (co-deposizione di alcuni FP) con fattore di separazione U/Pu compreso tra 120 e 140;
- Cristallizzazione del PuO_2 che consente il recupero del 99.5-99.9% del Pu;
- Ulteriore elettrolisi per il recupero totale dell'ossido di U, accompagnato da una grossa quantità di FP;
- Purificazione del bagno di sali fusi mediante l'uso di fosfato di sodio: le impurità precipitano come fosfati (insolubili nei cloruri), mentre Cs, Rb e Sr rimangono nei Sali fusi.

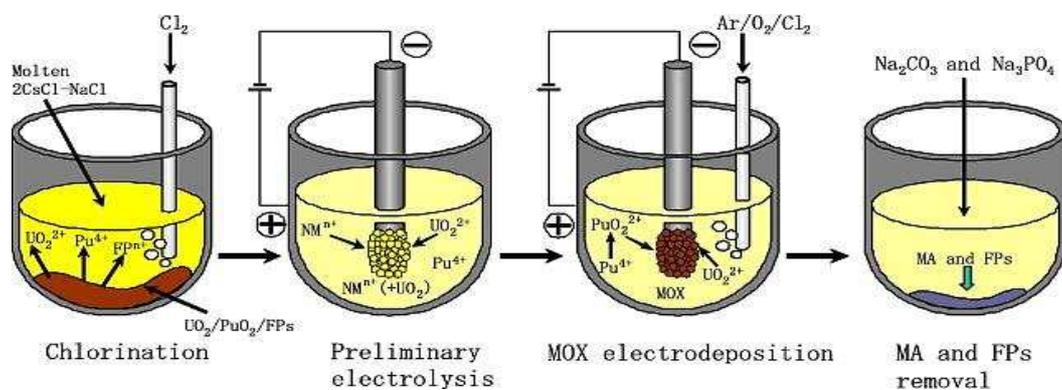


Figura 24. Flow sheet del processo di *electrowinning*.

Questo processo non necessita di un controllo stringente sulla formazione di gas, quindi può essere realizzato all'interno di una *hot cell*. Inoltre con alcune modifiche si presta alla co-deposizione di U e Pu, proponendo un'opzione interessante in caso di produzione di combustibile MOX.

3.3 Processo "Fluoridevolatility"

Il processo *Fluoridevolatility*, proposto nei primi anni '60 negli USA e in Unione Sovietica, consente la separazione di U e di Pu sulla base della diversa stabilità termodinamica dei rispettivi esafluoruri [42]. Il combustibile in forma di ossido viene caricato in una camera contenente gas quali F_2 , ClF_3 o BrF_5 , dove il fluoro, elemento molto reattivo, è in grado di reagire con il combustibile a formare fluoruri, successivamente separati per condensazione. Le potenzialità di questo processo sono state dimostrate in un impianto russo dedicato. Il combustibile trattato aveva un elevato *burn-up* e un periodo di raffreddamento di 3-6 mesi. Il recupero di U è stato circa il 99.5%, mentre il recupero di Pu è stato solo del 89-91%. Lo sviluppo di questo processo è tuttavia frenato dalla necessità di risolvere i problemi legati alla rimozione delle grandi quantità di calore che si sviluppano durante la fluorurazione, nonché dalla limitata purezza delle frazioni recuperate.

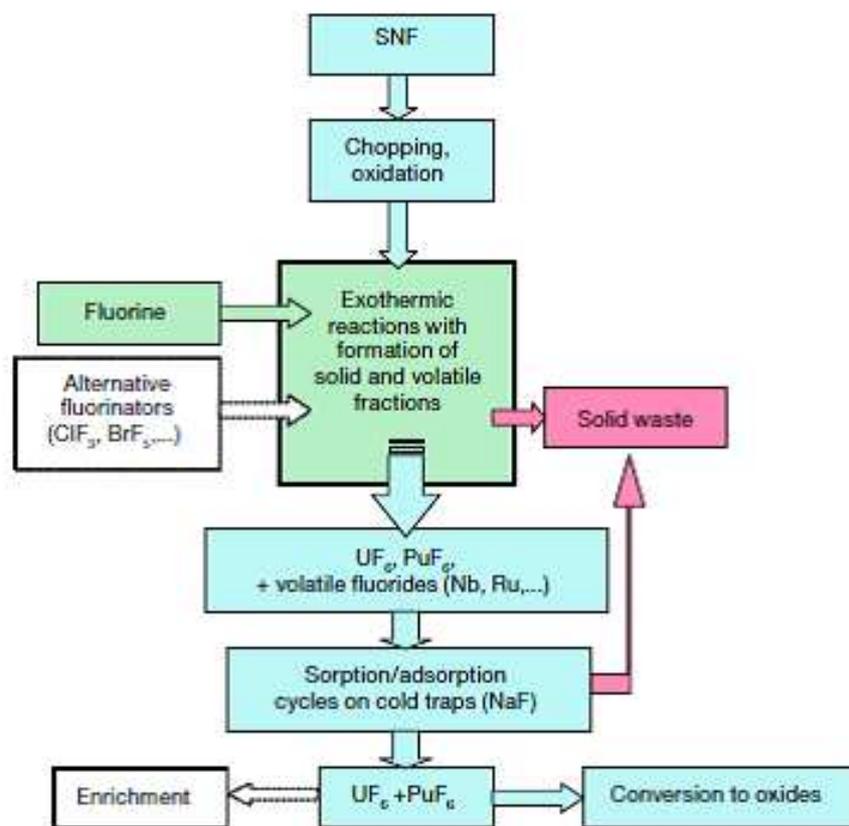


Figura 25. Flow sheet del processo fluoridevolatility.

4 Altri processi innovativi

Due ulteriori processi innovativi su cui sono state condotte alcune ricerche e che si basano sulla combinazione di diverse tecnologie sono il processo SUPER-DIREX (*SUPERcriticalfluidDIRECT EXtraction*) e il processo FLUOREX. Nel primo caso, il combustibile in polvere è estratto con una miscela di diossido di carbonio supercritico, TBP e acido nitrico. Invece, il processo FLUOREX [44] combina i processi basati sulla volatilità dei fluoruri con metodi estrattivi. In quest'ultimo caso il prodotto finale sarebbe una frazione contenente U e Pu adatta alla fabbricazione diretta di MOX per reattori termici. Entrambi questi metodi necessitano di ulteriori ricerche per valutarne le potenzialità.

5 Considerazioni generali sul riprocessamento di combustibile da reattori veloci

Il trattamento del combustibile esaurito derivante da reattori veloci differisce da quello dei combustibili da reattori ad acqua leggera per:

- l'elevata attività specifica e l'alto tasso di produzione di calore di decadimento per l'elevato *burn-up*;
- la maggiore formazione nel *fuel* di elementi appartenenti al gruppo del platino e di residui insolubili;
- la natura piroforica dei combustibili metallici e in forma di nitruri e carburi impone che la fase di *chopping* della barra di combustibile venga fatta in atmosfera inerte, dato il pericolo di reazione con l'ossigeno;
- la presenza del Na nei *subassembly* da trattare (nel caso di reattori refrigerati a sodio liquido) è pericolosa data la forte reattività del sodio che deve pertanto essere rimosso.

Tali caratteristiche impattano sui vari *step* del riprocessamento in misura diversa ed impongono la ricerca di soluzioni di volta in volta differenti. Ad esempio, l'elevata attività specifica implica in un processo di tipo idrometallurgico una maggiore degradazione della fase estraente e la necessità di ricorrere a contattori centrifughi con tempi di residenza molto brevi. Inoltre il maggior contenuto di FP richiede dei fattori di decontaminazione migliori per evitare problemi nelle fasi di fabbricazione del nuovo combustibile. L'elevato calore di decadimento impone l'adozione di *cask* per il trasporto con una maggior schermatura e un opportuno sistema di raffreddamento. La Figura 26 mostra come il calore di decadimento residuo per un MOX da reattore veloce triplica rispetto a quello da reattore ad acqua leggera. L'elevato contenuto di Pu nel combustibile esaurito impone vincoli di geometria e dimensione agli impianti di trattamento per questioni di criticità. Inoltre, richiede condizioni molto aggressive per la dissoluzione, con particolare attenzione alla formazione di terze fasi.

Spent fuel from	Cooling time (a)	Burnup (GW·d/t HM)	Total decay heat (W/t HM)
LWR-UOX	4	50	3.48
LWR-MOX	7	50	6.31
FR-MOX	7	185	21.77

Figura 26. Confronto del calore di decadimento residuo del combustibile esaurito da LWR e FR.

Infine, la notevole quantità di metalli del gruppo del platino (PGM) porta alla formazione di composti intermetallici con elevato contenuto di materiale fissile, i quali sono perlopiù insolubili all'atto della dissoluzione del combustibile. Quindi sarebbe necessaria la loro successiva dissoluzione per il recupero del materiale fissile con ulteriore complicazione degli *step* di trattamento. Infine, i cosiddetti PGM potrebbero dar luogo a fenomeni di segregazione di fase durante la vetrificazione degli HLW.

6 Conclusioni

Il riprocessamento per via umida è ancora la tecnologia d'elezione per il trattamento di combustibile esaurito proveniente da reattori termici. Tuttavia, gli elevati *burn-up* (200GW-d/t) e i brevi tempi di raffreddamento (sei mesi) che si vogliono adottare per i combustibili da reattori veloci pongono delle sfide tecnologiche notevoli nell'applicazione ad essi del riprocessamento idrometallurgico. Non esiste attualmente esperienza a livello industriale per quanto riguarda il riprocessamento di combustibile con tali caratteristiche, ed è ragionevole aspettarsi che l'alto campo di radiazioni e l'elevato contenuto di Pu porranno ulteriori difficoltà nella ricerca di estraenti efficaci. Il trattamento in soluzione di combustibile da FR, sia esso in forma di ossido, carburo o nitrato, si baserà sul processo PUREX che utilizza il TBP come principale estraente. Grazie agli intensi sforzi fatti finora nell'ambito della sintesi di nuovi leganti, diversi candidati sono attualmente disponibili, ma ancora molto deve essere fatto per poterli adottare a livello industriale in sostituzione del TBP. La semplificazione dei processi idrometallurgici multistadio comporterebbe la riduzione dei costi del riprocessamento e, contemporaneamente, la riduzione della quantità di rifiuti liquidi generati dai trattamenti, così come dei rifiuti solidi contaminati, che devono poter essere inceneriti senza produrre rifiuti secondari. Infine gli impianti e le attrezzature, che attualmente operano il processo PUREX, devono poter soddisfare le necessità legate al riprocessamento di questi nuovi combustibili, integrando se possibile le *facilities* per la fabbricazione del nuovo combustibile. Tutti questi aspetti restano quindi aree di grande interesse per le attività R&D.

La separazione degli MA e la loro trasmutazione in reattori veloci di IV generazione o in sistemi ADS, unitamente alla separazione dei prodotti di fissione a vita più lunga, è un punto fondamentale per la definizione di nuovi cicli del combustibile avanzati e per lo sviluppo sostenibile dell'energia nucleare, poiché consentirebbe di ridurre i volumi di rifiuti da stoccare e le dimensioni dei depositi, con i vantaggi che questo porterebbe dal punto di vista dell'accettabilità sociale di questa tecnologia. Attualmente, seppur molti studi in ambito internazionale abbiano portato alla formulazione di *flow sheet* di processi per il *partitioning* di MA dimostrati su scala di impianto pilota, ancora non vi è alcuna applicazione a livello commerciale.

Per quanto riguarda i prodotti di fissione a lunga vita, quali ^{137}Cs e ^{90}Sr , essi sono contenuti in quantità rilevante nei HLW derivanti dal trattamento di combustibili da FR, tuttavia non esiste esperienza diretta del suo recupero su combustibile esaurito da FR. C'è inoltre una crescente attenzione anche al recupero di isotopi stabili che potrebbero avere un'utilità in ambito industriale. Un esempio è il palladio che è contenuto in quantità significative nel combustibile a base di Pu con elevati *burn-up*: il suo recupero non solo eviterebbe il problema dell'incompatibilità del Pd con la matrice vetrosa nella fase di immobilizzazione del *waste*, ma renderebbe disponibile notevoli quantità di questo elemento per opportune applicazioni industriali.

Il riprocessamento per via pirometallurgica è sicuramente un'alternativa importante al riprocessamento per via umida: la sua fattibilità sia per il trattamento di combustibili in forma metallica che di ossidi è stata dimostrata sia negli USA che nella Federazione Russa, e uno studio giapponese ha concluso che un impianto in grado di trattare 50 t/a costituisce una via più economica rispetto alla tecnologia idrometallurgica, tuttavia il punto cruciale sta nella possibilità di sviluppare i processi pirochimici in continuo. L'utilizzo di sali cloruri fusi richiede temperature intorno ai 500-550°C, quindi lo sviluppo di sistemi con temperature di funzionamento più basse e di materiali che siano compatibili costituisce argomento di intense ricerche in ambito internazionale. Inoltre, molto deve essere ancora fatto sul fronte dell'immobilizzazione dei sali derivanti dal riprocessamento pirochimico. L'esperienza acquisita in ambito pirometallurgico è sicuramente di molto inferiore rispetto a quella dei processi idrometallurgici, tuttavia c'è da aspettarsi che la ricerca in questo ambito subirà un notevole slancio, giustificato dai vantaggi insiti nella tecnologia pirometallurgica, principalmente legati alla resistenza alla proliferazione nucleare e alla capacità di trattare combustibile ad elevato *burn-up* e breve tempo di raffreddamento.

In conclusione, data la limitata esperienza nei metodi idrometallurgici applicati al riprocessamento di combustibili esauriti da FR e la crescente esperienza su scala di laboratorio nell'ambito dei processi pirometallurgici, le future attività di ricerca punteranno a delineare i punti di forza di ciascuno dei due approcci, così da arrivare a scegliere la tecnologia migliore, tanto dal punto di vista della sicurezza e della resistenza alla proliferazione nucleare quanto dal punto di vista economico.

7 Diffusione dei risultati

I risultati oggetto del presente Deliverable rientrano pienamente nelle tematiche del Progetto Europeo SACSESS (Safety of ACTinide SEParation proceSSes, Collaborative Project Number FP7-CP-2012-323282) che ha per obiettivo la valutazione e analisi di sicurezza dei processi chimici (idro- e piro-metallurgici) per la separazione uranio – prodotti di fissione da combustibile metallico irraggiato.

E' appunto in tale ambito che si potranno avere i migliori scambi di informazione, con lo scopo primario di apportare dei miglioramenti ai processi idro- e piro-metallurgici.

8 Riferimenti bibliografici

1. IAEA-TECDOC-1587, Spent Fuel Reprocessing Options, 2008
2. B. Boullis, "Future nuclear fuel cycles: prospects and challenges.", In Solvent Extraction: Fundamentals to Industrial Applications, Proceedings of ISEC 2008 International Solvent Extraction Conference, Bruce Moyer editor, **1**, pp. 29-42.
3. J. Laidler, "An overview of spent-fuel processing in the Global Nuclear Energy Partnership.", In Solvent Extraction: Fundamentals to Industrial Applications, Proceedings of ISEC 2008 International Solvent Extraction Conference, Bruce Moyer editor, **1**, pp. 695-701.
4. C.Madic, "Overview of the Hydrometallurgical and Pyro-metallurgical Processes Studied Worldwide for the Partitioning of High Active Nuclear Wastes.", NEA/OECD 6th Information Exchange Meeting on Actinide and Fission Product Partitioning and Transmutation, Madrid, Spain, 2000.
5. M.F. Simpson, J.D. Law, "Reprocessing of Nuclear Fuel", Nuclear Energy, 2013, pp.153-173.
6. IAEA Nuclear Energy Series No. NF-T-4.2, "Status of Developments in the Back End of the Fast Reactor Fuel Cycle", 2011
7. L. Borges Silverio, W. de Queiroz Lamas, "An analysis of development and research on spent nuclear fuel reprocessing.", Energy Policy, **39**(2011), Issue 1, pp. 281-289.
8. J.B. Starks, "The PUREX process.", Report DPSPU 77-11-1, E.I. du Pont de Nemours & Company, Savannah River Plant, 1977.
9. D.D. Sood, S.K. Patil, "Chemistry of nuclear fuel reprocessing: current status.", J. Radioanal. Nucl. Chem., **203**(1996), pp. 547-573.
10. H. Schmeider, U. Galla, "Electrochemical processes for nuclear fuel reprocessing.", J.Appl.Electrochem., **30**(2000), pp. 201-207.
11. G.F. Vandegrift et al., "Designing and Demonstration of the UREX+ Process Using Spent Nuclear Fuel.", ATALANTE 2004, Advances for Future Nuclear Fuel Cycles International Conference, France, 2004.
12. "Plutonium Chemistry in the UREX+ Separation Processes.", Final Report for U.S. DOE – Oregon State University, 2009.
13. G. F. Vandegrift, "Transformation of UREX effluents to solid oxides by concentration, denitration, and calcination.", ANL-00/25, 2000.
14. C. Pereira, G. Vandegrift, M. Regalbuto, A. Bakel, D. Bowers, A. Gelis, A. Hebden, L. Maggos, "Lab-scale demonstration of the UREX+1a process using spent fuel.", Proceedings from Waste Management 2007, Tucson, AZ, USA.
15. F. Drain, J.L. Emin, R. Vinoche and P. Baron, "COEX process: cross-breeding between innovation and industrial experience.", Proceedings from Waste Management 2008, Tucson, AZ, USA.
16. J. Law, D. Wood, T. TODD, L. OLSON, "Demonstration of the SREX process for the removal of ⁹⁰Sr from actual highly radioactive solutions in centrifugal contactors.", GLOBAL-1997 (Proc. Int. Conf. Yokohama, 1997), 1412–1417.
17. J. Rais, J. Plesek, P. Selucky, M. Kyrs, L. Kadlecova, "Extraction of cesium with derivatives of carborane into nitrobenzene.", J. Radioanal. Nucl. Chem., **148** (1991), pp. 349–357.

18. J. Law, D. Peterman, C. Riddle, D. Meikrantz, T. Todd, "Advances in Development of the Fission Product Extraction Process for the Separation of Cesium and Strontium from Spent Nuclear Fuel.", INL/CON-07-13096 (2007).
19. C. Madic et al., "Futuristic back-end of the nuclear fuel cycle with the partitioning of minor actinides.", *J Alloys and Comp.*, **444-445**(2007), pp. 23-27.
20. D. Warin, et al., 2009. "Recent progresses in advanced Actinide recycling processes.", Presentation at FR 09, Kyoto
21. D. Warin, et al., 2010. "Future nuclear fuel cycles: prospect and challenges for actinide recycling.", *Materials Science and Engineering*, **9** (2010).
22. C. Madic, M.J. Hudson, J.O. Liljenzin, J.P. Glatz, R. Nannicini, A. Facchini, Z.Kolarik, R.Odoj, (2000), "New Separation Techniques for Minor Actinides.", EUR 19149 EN
23. S. Bourg, C. Poinssot, A. Geist, L. Cassayre, C. Rhodes, C. Ekberg, "Advanced Reprocessing Developments in Europe Status on European projects ACSEPT and ACTINET-13.", *Procedia Chemistry* **7** (2012), pp. 166 – 171.
24. G. Modolo, A. Wilden, A. Geist, D. Magnusson, R. Malmbeck, "A review of the demonstration of innovative solvent extraction processes for the recovery of trivalent minor actinides from PUREX raffinate.", *Radiochim. Acta*, **100** (2012), pp. 715-725.
25. A. E. V. Gorden, M. A. DeVore, B. A. Maynard, "Coordination chemistry with f-element complexes for an improved understanding of factors that contribute to extraction selectivity.", *Inorganic Chemistry*, 2013.
26. C. Hill, "Overview of recent advances in An(III)/Ln(III) separation by solvent extraction.", *Ion Exch. and solv. Extr. A series of advances*, **19**, CRC press, 2010.
27. C. Song, J.P. Glatz, X. He, H. Bokelund, L. Koch, "Actinide partitioning by means of the TRPO process.", In *Proceedings of RECOD*, vol. 94. 1994.
28. R.A. Leonard, G.F. Vandegrift, D.G. Kaiina, D.F. Fischer, R.W. Bane, L. Bums, E.P. Hcrwitz, R.Chiarizia and H. Diamond, "The extraction and recovery of Plutonium and Americium from nitric acid waste solutions by the TRUEx process – continuing development studies.", ANL-85/45, 1985.
29. V.K. Manchanda, P.N. Pathak, "Amides and diamides as promising extractants in the back end of the nuclear fuel cycle: an overview.", *Sep. and Purif. Techn.*, **35**(2004), pp. 85-103
30. D. Serrano-Purroy, B. Christiansen, J.P. Glatz, R. Malmbeck, G. Modolo, "Towards a DIAMEX process using high active concentrate. Production of genuine solutions." *Radiochim. Acta*, **93** (2005), Issue 6, pp. 357-361.
31. S. Tachimori, Y. Sasaki, Y. Morita, S.I. Suzuki, "Recent progress of partitioning process in JAERI: development of amide-based ARTIST process.", In *Proceedings 7th OECD/NEA Information Exchange Meeting on Actinide and Fission Product Partitioning and Transmutation*, 2002.
32. J. Chen, Z. Yongjun, and J. Rongzhou, "The separation of Am from lanthanides by purified Cyanex 301 extraction.", *Sep. sci. and techn.*, **31** (1996), Issue 19, pp. 2723-2731.
33. C. Madic, "Overview of the hydrometallurgical and pyrometallurgical processes studied world-wide for the partitioning of high active nuclear wastes." *International Symposium NUCEF*, **31**(2001).
34. K. Nash, "Key features of the TALSPEAK and similar trivalent actinide-lanthanide partitioning processes. In *Solvent Extraction: Fundamentals to Industrial Applications*", *Proceedings of ISEC 2008 International Solvent Extraction Conference*, Bruce Moyer editor, **1**, pp 511-519.
35. D. Magnusson, et al., "Demonstration of a SANEX Process in Centrifugal Contactors using the CyMe4-BTBP Molecule on a Genuine Fuel Solution.", *Solv. Extr. and ion exch.* **27** (2009), Issue 2, pp.: 97-106.
36. G. Modolo, et al. "A review of the demonstration of innovative solvent extraction processes for the recovery of trivalent minor actinides from PUREX raffinate.", *Radiochim. Acta*, **100** (2012), Issue 8-9, pp. 715-725.
37. M. Sypula, et al., "Separation of An (III) from PUREX raffinate as an innovative SANEX process based on a mixture of TODGA/TBP." *Proceedings of the First ACSEPT International Workshop Lisbon, Portugal*, 2010.

38. A. Wilden, et al., "Direct Selective Extraction of Actinides (III) from PUREX Raffinate using a Mixture of CyMe4BTBP and TODGA as 1-cycle SANEX Solvent.", *Solv. Extr. and Ion Exch.* **29** (2011), Issue 2, pp. 190-212.
39. Miguirditchian M, Chareyre L, Hérès X, Hill C, Baron P, Masson M (2007) "GANEX : adaptation of the DIAMEX-SANEX process for the group actinide separation.", Proceedings of GLOBAL 2007 Advanced Nuclear Fuel Cycles and Systems, Bosie, Idaho, USA.
40. Ackerman, J.P.; "Chemical Basis for Pyrochemical Reprocessing of Nuclear Fuel.", *Industrial and Engineering Chemistry Research*, vol. 30,N. 1, pp. 141-145 (1991).
41. NEA OECD (2004), *Pyrochemical Separation in Nuclear Applications – A Status Report*, NEA No. 5427, ISBN 92-64-02071-3.
42. Willit J.L., Miller W.E., and Battles J.E. "Electrorefining of Uranium and Plutonium – A Literature Review." *Journal of Nuclear Materials*, vol.195, No. 3, 1992, pp. 229-249.
43. Goff K.M. and Benedict R.W. "Electrorefining Experience for Pyrochemical Reprocessing of Spent EBR-II Fuel." Proceedings of Global 2005, Tsukuba, Ibaraki (Japan)
44. H. Kobayashi, O. Amano, F. Kawamura, M. Aoi, K. Hoshino, A.Sasahira, Y.Kani, Fluorex reprocessing system for the thermal reactors cycle and future thermal/fast reactors (coexistence) cycle, *Progress in Nuclear Energy*, Volume 47, Issues 1–4, 2005, pp. 380–388.

9 Appendice

9.1 CV del gruppo di lavoro

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

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

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

delle Radiazioni. È autrice o co-autrice di 13 pubblicazioni su rivista internazionale e *proceedings* di conferenze nazionali ed internazionali.

Eros Mossini si è laureato al Politecnico di Milano nel 2011 in Ingegneria Nucleare (laurea specialistica) e attualmente frequenta il corso di dottorato (XXVIII ciclo) e collabora col Laboratorio di Radiochimica e Chimica delle Radiazioni.

Giuseppe Dia e *Alberto Tosolin* stanno sviluppando il progetto di tesi specialistica in Ingegneria Nucleare presso il Laboratorio di Radiochimica e Chimica delle Radiazioni nell'ambito delle problematiche legate ai reattori LFR di IV Generazione.

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

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

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