



Agenzia nazionale per le nuove tecnologie, l'energia
e lo sviluppo economico sostenibile



Ministero dello Sviluppo Economico

RICERCA DI SISTEMA ELETTRICO

Valutazione della fattibilità di un processo a sali fusi per il recupero degli
attinidi dal combustibile MOX

G. De Angelis, M. Capone, C. Fedeli, G. Tiranti, E. Baicchi

Report RdS/2012/073

VALUTAZIONE DELLA FATTIBILITÀ DI UN PROCESSO A SALI FUSI PER IL RECUPERO DEGLI ATTINIDI DAL
COMBUSTIBILE MOX

G. De Angelis, M. Capone, C. Fedeli, G. Tiranti, E. Baicchi - ENEA

Settembre 2012

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

Area: Governo, gestione e sviluppo del sistema elettrico nazionale

Progetto: Nuovo nucleare da fissione: collaborazioni internazionali e sviluppo competenze in materia
nucleare

Responsabile del Progetto: Mariano Tarantino, ENEA

Titolo

Valutazione della fattibilità di un processo a sali fusi per il recupero degli attinidi dal combustibile MOX

Descrittori

Tipologia del documento: Rapporto Tecnico
Collocazione contrattuale: Accordo di programma ENEA-MSE: tema di ricerca “Nuovo nucleare da fissione”
Argomenti trattati:
 Combustibile Nucleare
 Generation IV Reactors

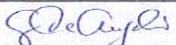
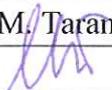
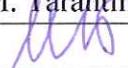
Sommario

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 (UO₂, 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.

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 metallici.

Note: Lavoro svolto in esecuzione della linea progettuale LP3 - Obiettivo D5, Deliverable LP3.D5

Autori: G. De Angelis, M. Capone, C. Fedeli, G. Tiranti, E. Baicchi (ENEA)

2			NOME			
			FIRMA			
1			NOME			
			FIRMA			
0	EMISSIONE		NOME	G. De Angelis	M. Tarantino	M. Tarantino
			FIRMA			
REV.	DESCRIZIONE	DATA		REDAZIONE	CONVALIDA	APPROVAZIONE

 Ricerca Sistema Elettrico	Sigla di identificazione NNFISS – LP3 - 057	Rev. 0	Distrib. L	Pag. 2	di 16
--	---	------------------	----------------------	------------------	-----------------

INDICE

1. INTRODUZIONE	3
2. RIDUZIONE ELETTROCHIMICA DEL COMBUSTIBILE MOX IN UN BAGNO DI CLORURO DI LITIO/OSSIDO DI LITIO	5
3. PROCESSO CHIMICO-ELETTROCHIMICO PER IL COMBUSTIBILE MOX	9
4. L'IMPIANTO PILOTA PYREL III	13
6. BIBLIOGRAFIA	16

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).

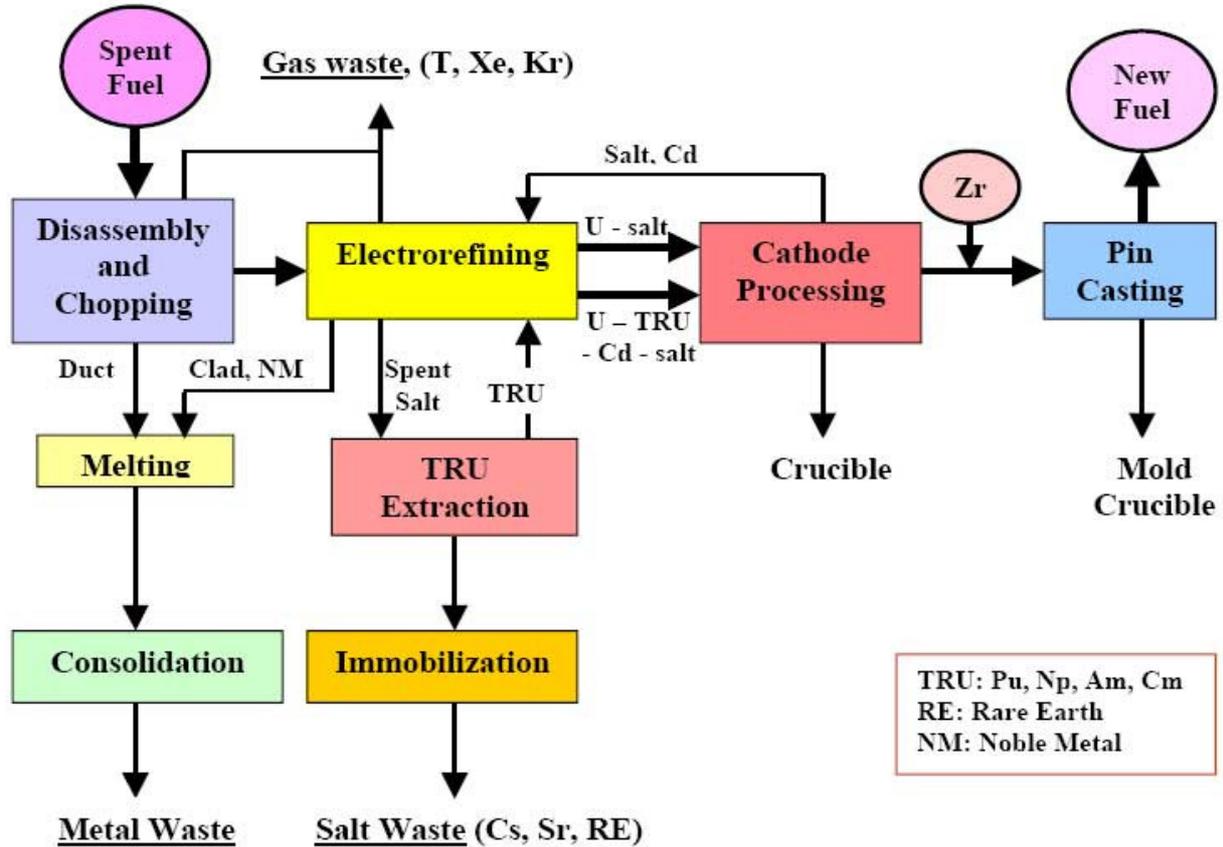
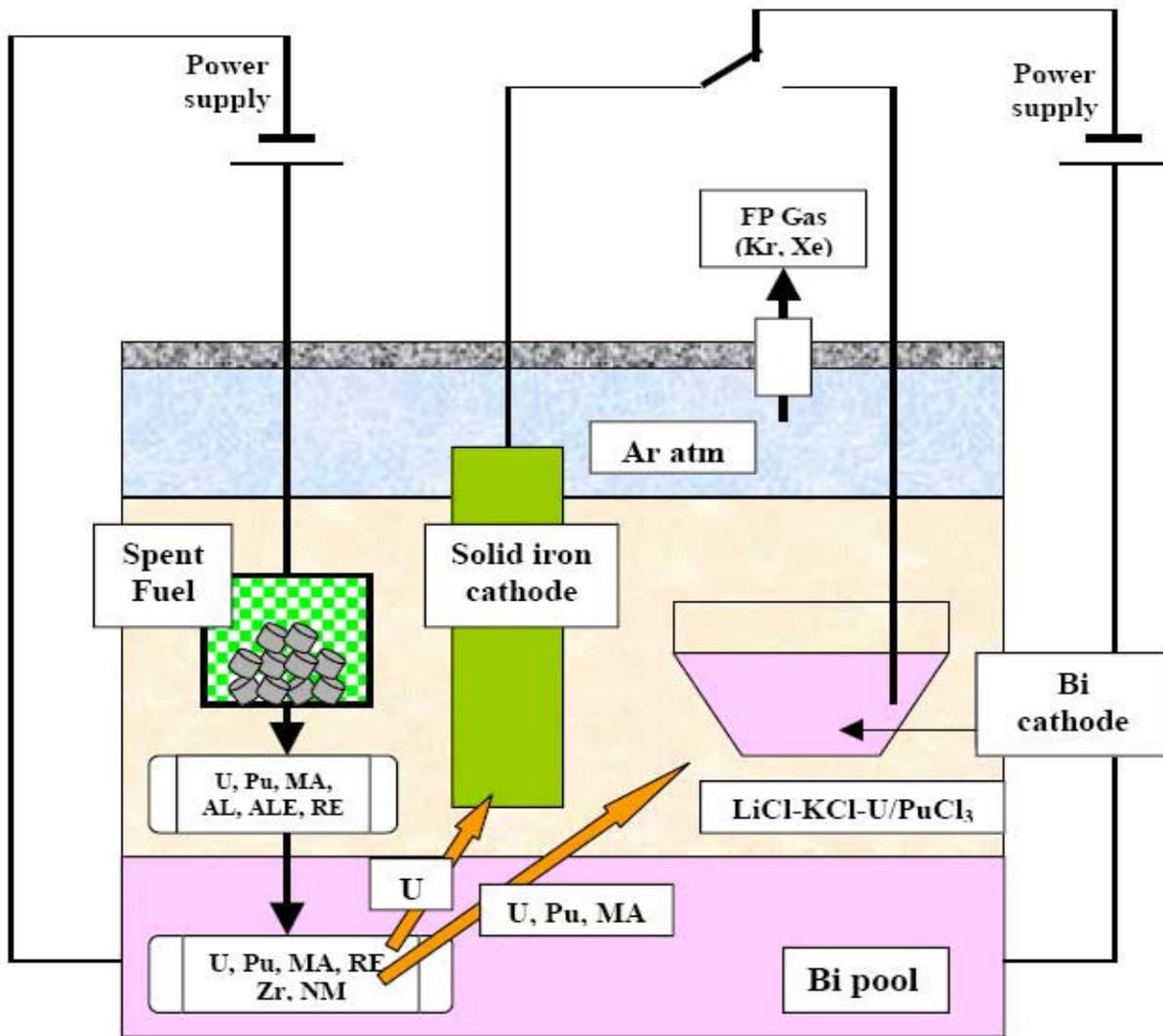


Figura 1 – Schema a blocchi del processo pirometallurgico

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 (UO₂, 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. RIDUZIONE ELETTROCHIMICA DEL COMBUSTIBILE MOX IN UN BAGNO DI CLORURO DI LITIO/OSSIDO DI LITIO

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 ($> 450\text{ }^\circ\text{C}$) 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.

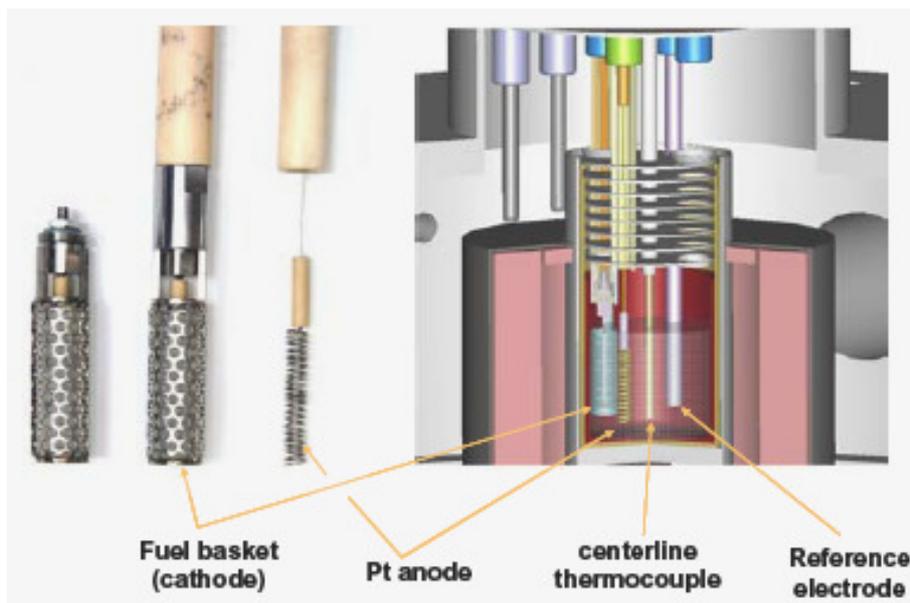


Figura 3. Dettagli dell'elettrolizzatore per combustibile MOX

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 UO₂ arricchite all'8.3% in U-235 in guaina di Zrcaloy-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 elettroreduzione, 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.

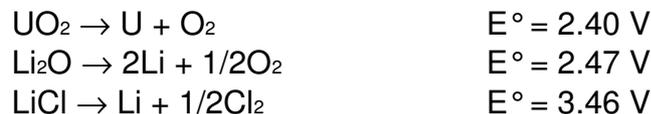
La riduzione elettrolitica è stata effettuata riempiendo il cestello che funge da catodo con una determinata quantità di combustibile ad ossido BR3 frantumato. Il cestello è stato quindi collegato ad una bacchetta metallica, inserito nel sale fuso, e connesso ai

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°) per le principali reazioni del processo di riduzione elettrolitica sono i seguenti:



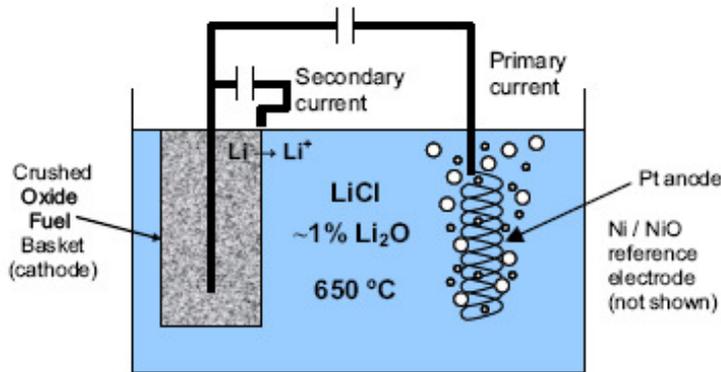
I potenziali standard di UO_2 e Li_2O differiscono di circa 70 mV. Anche se il sistema salino ($LiCl - 1\% Li_2O$) non si trova nelle condizioni standard, la differenza di potenziale tra UO_2 e Li_2O è sufficientemente piccola da rendere difficile la sola riduzione di ossido di uranio. Di conseguenza 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:



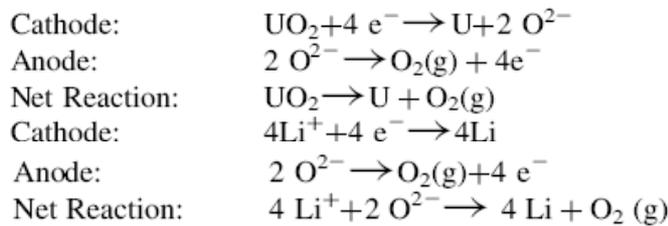
dove ΔG è l'energia libera di Gibbs.

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:

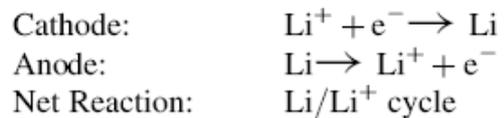


Figura 5. Schema del processo di elettrolisi

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%.

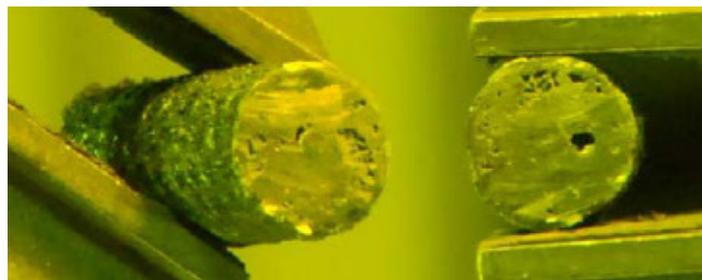


Figura 6. Sezione del cestello catodico al termine dell'elettrolisi di UO_2

3. PROCESSO CHIMICO-ELETTROCHIMICO PER IL COMBUSTIBILE MOX

Nel Dimitrovgrad Dry Process (DDP) per il riprocessamento del combustibile ad ossido, vengono prese in esame le seguenti proprietà dell'uranio e del plutonio [5]:

- Dal punto di vista elettrochimico, gli ossidi di U e Pu si comportano come metalli. Durante la dissoluzione nel sale fuso o dissoluzione anodica danno luogo a ioni complessi MeO_2^{n+} , che vengono ridotti ad ossidi al catodo.
- A temperature elevate ($> 400^\circ\text{C}$) UO_2 e PuO_2 sono conduttori elettrici. Di conseguenza, durante l'elettrolisi, sono possibili la formazione di cristalli ed un incremento del deposito catodico. La minore conducibilità elettrica degli ossidi rispetto al fuso dà luogo ad un fronte stabile di cristallizzazione e permette di ottenere depositi catodici compatti.
- Nei cloruri alcalini fusi l'uranio dà luogo a ioni stabili, quali U(III), U(IV) e U(VI). Al tempo stesso, gli stati di ossidazione più elevati del plutonio, Pu(V) e Pu(VI) sono stabili soltanto in un campo definito di rapporti per potenziali di ossido-riduzione del sistema. Pertanto, durante l'elettrodeposizione congiunta di UO_2 e PuO_2 , è necessario trattare il fuso con una miscela gassosa di ossigeno e cloro, in modo da creare la richiesta concentrazione di ioni PuO_2^{2+} .
- Il plutonio può essere convertito in ossido a partire da qualsiasi stato di ossidazione, cambiando il potenziale di ossido-riduzione del sistema. Questo processo è denominato "cristallizzazione per precipitazione". In condizioni di ossidazione, l'uranio resta nel fuso, per cui è possibile separare in modo frazionato il plutonio dal combustibile nucleare.
- UO_2 e PuO_2 vengono ridotti nella zona elettropositiva. La maggior parte dei prodotti di fissione vengono ridotti a potenziali più negativi. Pertanto, durante il processo di elettrodeposizione di UO_2 e PuO_2 si verifica la rimozione delle impurezze.

I dati sulla chimica dell'uranio, del plutonio e dei prodotti di fissione sono serviti come base per lo sviluppo delle tecnologie per la definizione della composizione, la produzione del combustibile e il riprocessamento del combustibile nucleare irraggiato.

Sono stati messi a punto vari processi tecnologici per la produzione di combustibile ad ossido granulato a partire da cloruri di metalli alcalini. I prodotti iniziali del processo sono ossidi di U e Pu in forma di polveri.

- *Elettrodeposizione di biossido di uranio.* Il processo viene effettuato a partire da NaCl-2CsCl (o NaCl-KCl)- UO_2Cl_2 , preparato per clorurazione degli ossidi di uranio. Durante l'elettrolisi si verifica la formazione di densi depositi catodici di UO_2 . Le particolari modalità di elettrolisi permettono di ottenere un prodotto con una resa del 99.0-99.5% relativamente alla fabbricazione di *vibropacked fuel pins*, con elevata densità ($> 9.0 \text{ g/cm}^3$). La tecnologia per la produzione di cristalli di UO_2 ha superato il ciclo completo di sviluppo da scala laboratorio a impianto semi-industriale. All'inizio degli anni settanta sono stati condotti esperimenti con il combustibile

irraggiato del reattore BOR-60. Tali esperimenti hanno dimostrato che il metodo piro-elettrochimico permette di riprocessare combustibile nucleare irraggiato (*burn-up* 7.7% in atomi pesanti; periodo di raffreddamento di sei mesi) con un'elevata efficienza di recupero (99%) e soddisfacente decontaminazione dai prodotti di fissione (DF = 500-1000).

- *Cristallizzazione per precipitazione del biossido di plutonio.* Il processo viene effettuato nell'eutettico NaCl-KCl, dopo clorurazione-dissoluzione di PuO₂ o di Pu metallico. Durante il trattamento del fuso con una miscela gassosa contenente ossigeno e cloro, si verifica la formazione di PuO₂ cristallino. Esistono tre opzioni per la produzione di PuO₂ granulare:
 - produzione di PuO₂ cristallino da plutonio riprocessato dal reattore con purificazione dall'americio;
 - estrazione di PuO₂ cristallino da combustibile MOX irraggiato; il processo viene provato sul combustibile MOX irraggiato dei reattori BN-350 e BOR-60;
 - conversione di lega di plutonio di origine militare in biossido.

- *Elettro-codeposizione degli ossidi di uranio e plutonio.* Il processo comprende l'operazione iniziale di clorurazione degli ossidi nella miscela eutettica di NaCl-2CsCl, con formazione di cloruro di uranile e cloruro di plutonio, e l'operazione di ossidazione per la trasformazione di Pu in cloruro di plutonile. L'elettrolisi viene condotta trattando il fuso con una miscela gassosa di ossigeno e cloro, dando luogo alla co-deposizione di UO₂ e PuO₂. I depositi catodici che si formano sono cristalli quasi-omogenei di (U,Pu)O₂. Dopo rimozione e triturazione dei sali catturati, il prodotto viene usato per la fabbricazione di *vibropacked fuel pins*. L'efficienza di recupero del combustibile (con prodotti riciclati) è pari al 98.5-99.5%. La tecnologia è stata sviluppata e applicata sull'impianto OIK per la produzione di combustibile MOX. Questo impianto è attivo dal 1988. Produce combustibile per il reattore BOR-60 e assemblaggi di combustibile sperimentale per il reattore BN-600.

I *flow-sheet* dei vari processi sono molto simili. I prodotti hanno una densità delle particelle molto vicina a quella teorica (10.7-10.9 g/cm³), che fornisce un'elevata densità della colonna di combustibile nel processo di vibrocompattazione (*vibropacking*). L'apparecchiatura di testa utilizza materiali in grafite pirolitica per il bagno salino che funge da anodo, per il catodo e per i tubi attraverso i quali fluiscono i gas (Figura 7).

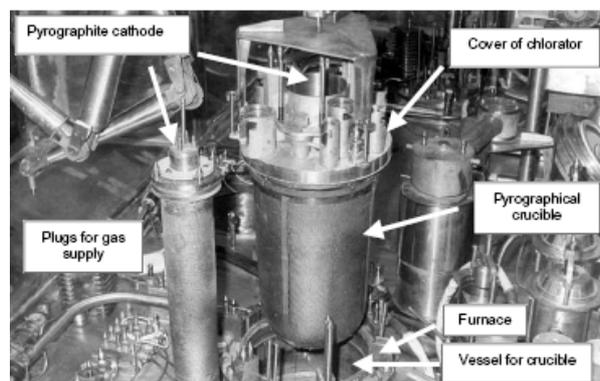


Figura 7. Cloruratore-elettrolizzatore in cella calda

Attualmente sono in fase di sviluppo tre alternative per il riprocessamento del combustibile nucleare irraggiato:

- riprocessamento del combustibile a base di uranio con produzione di UO_2 per il riciclo;
- riprocessamento del combustibile MOX per il riciclo del solo plutonio come componente di maggior pregio (Figura 8);
- riprocessamento del combustibile MOX, con produzione di nuovo combustibile MOX (Figura 9).

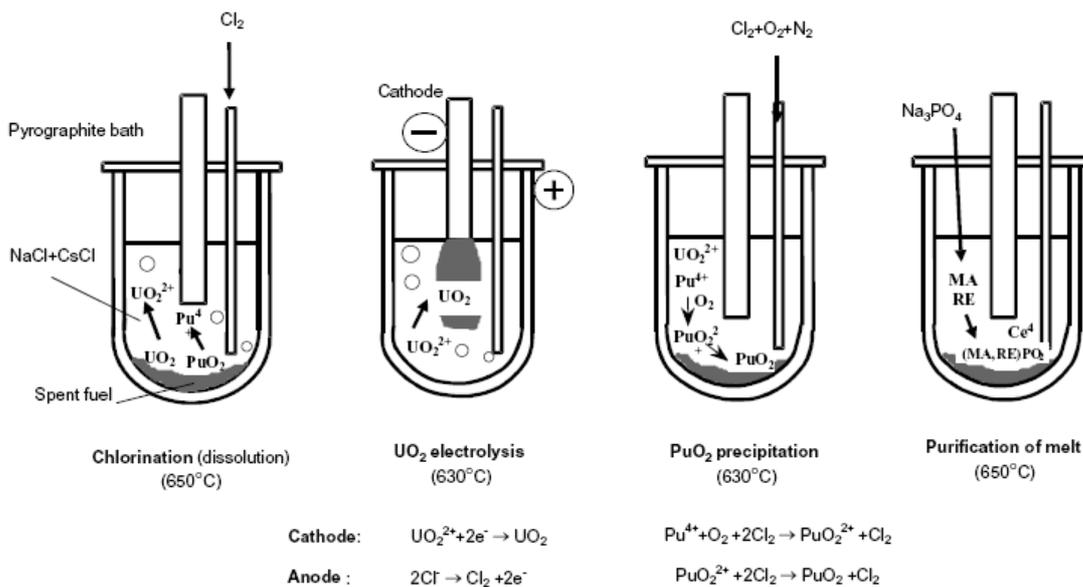


Figura 8. Sequenza operativa per il riprocessamento elettrochimico di combustibile esausto in UO_2 e PuO_2

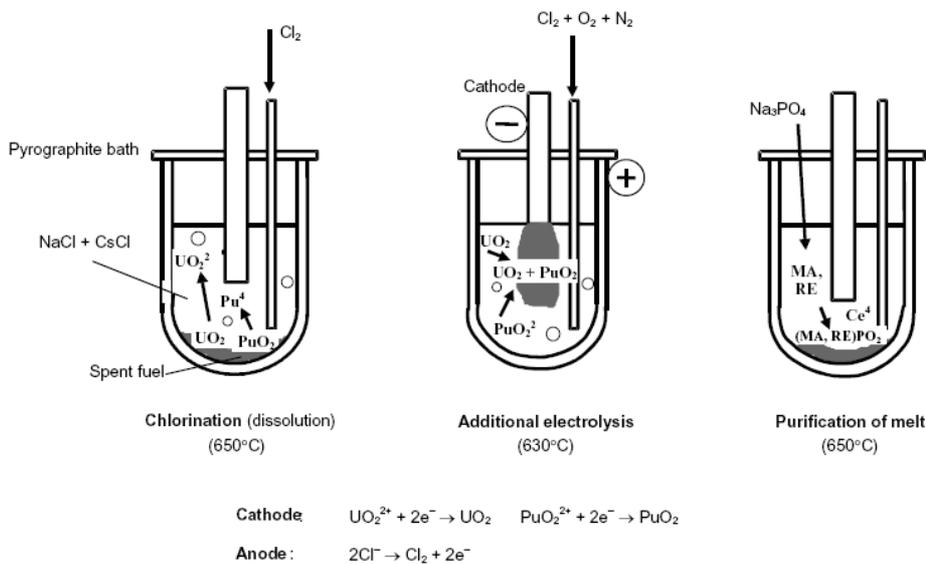


Figura 9. Sequenza operativa per il riprocessamento elettrochimico di combustibile MOX

 Ricerca Sistema Elettrico	Sigla di identificazione	Rev.	Distrib.	Pag.	di
	NNFISS – LP3 - 057	0	L	12	16

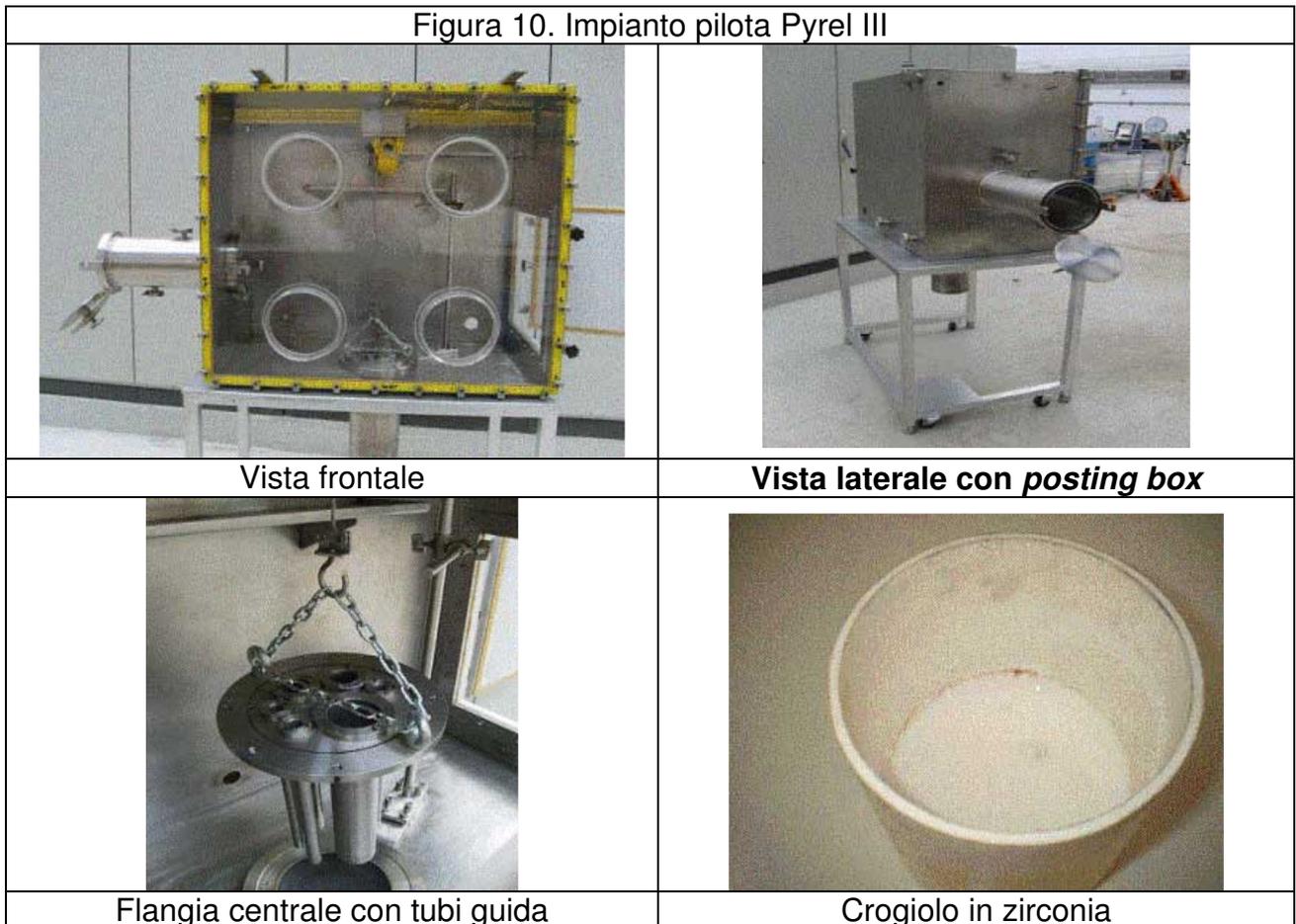
La sequenza operativa di cui alla Figura 8 comprende le fasi seguenti:

- Clorurazione del combustibile in un fuso di NaCl-KCl o di LiCl-NaCl-KCl-CsCl, ove si verifica la clorurazione completa dei componenti del combustibile.
- Elettrolisi per la rimozione di parte dell'ossido di uranio dal plutonio. Alcuni prodotti di fissione (Zr, Nb, Ru, Rh, Pd, Ag) sono catturati dal deposito catodico. Il fattore di separazione U/Pu in questa fase è di 120-140.
- Cristallizzazione per precipitazione di PuO₂ decontaminato dai prodotti di fissione, che consente di ottenere PuO₂ cristallino, pronto per la vibrocompattazione; 99.5-99.9% di plutonio viene recuperato da PuO₂.
- Ulteriore elettrolisi per la rimozione dell'uranio. La principale quantità dei prodotti di fissione viene depositata simultaneamente con UO₂ dal bagno.
- Purificazione del sale fuso dalle impurezze. L'operazione viene effettuata introducendo fosfato di sodio nel fuso. Ne deriva la formazione e precipitazione di fosfati delle impurezze stesse, che sono insolubili sia nei cloruri fusi che in acqua. Soltanto Cs, Rb e, in parte, Sr, rimangono nel sale fuso.

Nel 1991-92 sono stati effettuati i primi test di riprocessamento del combustibile irraggiato MOX. Il combustibile venne irraggiato nel reattore veloce BN-350 e sottoposto a *decladding* termico. Il riprocessamento del combustibile ha confermato la confrontabilità delle prove in scala laboratorio e in scala reale. Sono stati ottenuti complessivamente 520 g di PuO₂.

4. L'IMPIANTO PILOTA PYREL III

Nell'ambito dell'Accordo di Programma PAR 2010 [6], 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 10).



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 crogolo 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.

Nell'ambito del presente Accordo di Programma, PAR 2011, 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 le fasce scaldanti, il materiale per la coibentazione esterna del vessel, nonché il sistema di acquisizione dati durante le campagne sperimentali (Figure 11 e 12).

Una volta assemblati tutti i componenti, l'impianto sarà sottoposto a prove di tenuta e prove di collaudo per verificarne la completa funzionalità.

Le campagne sperimentali previste riguarderanno l'elettrorefinazione di materiali che simulano alcuni tipi di combustibile nucleare; in particolare il combustibile metallico ed il combustibile ad ossido. Per quest'ultimo sarà interessante operare un confronto tra il metodo adottato negli USA, in Corea, ad anche in Giappone, ed il metodo russo, illustrati nei capitoli precedenti.

Figura 11. 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 12. Impianto pilota Pyrel III



Igrometro



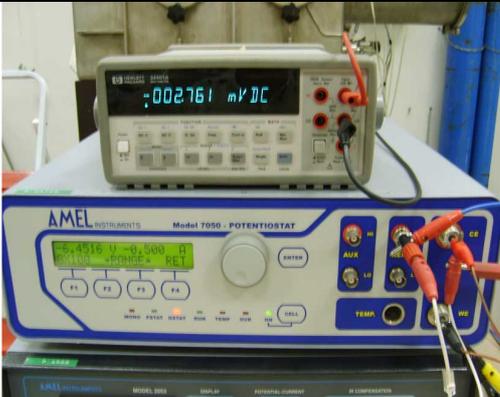
Manometro centrale



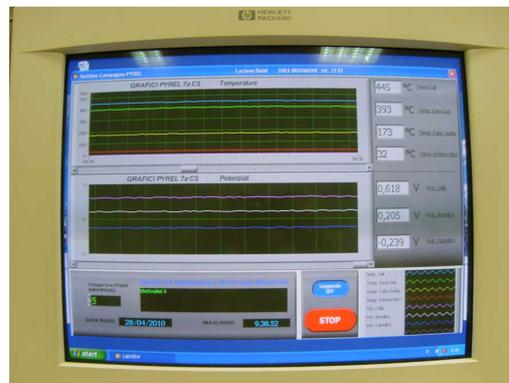
Pompa centrifuga per *posting box*



Prese elettriche a parete



Potenziostato/galvanostato



Schermo del PC per registrazione dati



Flangia centrale con tubi guida e crogiolo



Serpentina di raffreddamento in rame

 Ricerca Sistema Elettrico	Sigla di identificazione	Rev.	Distrib.	Pag.	di
	NNFISS – LP3 - 057	0	L	16	16

6. 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] “Pyrochemical Separations in Nuclear Applications. A Status Report”, OECD/NEA No. 5427, Nuclear Science, ISBN 92-64-02071-3, 2004

[6] G. De Angelis, “Riprocessamento del combustibile nucleare mediante pirometallurgia”. AdP ENEA-MSE, PAR 2010, Deliverable ENEA-LB1-005.