



Agenzia Nazionale per le Nuove Tecnologie,
l'Energia e lo Sviluppo Economico Sostenibile



Ministero dello Sviluppo Economico

RICERCA DI SISTEMA ELETTRICO

Metodiche di cleaning per componenti LFR/SFR

M. Agostini, V. Cuzzola

METODICHE DI CLEANING PER COMPONENTI LFR/SFR
M. Agostini, V. Cuzzola (ENEA)

Settembre 2011

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 Progetto: Paride Meloni, ENEA

Titolo

Metodiche di cleaning per componenti LFR/SFR

Descrittori

Tipologia del documento: Rapporto Tecnico
Collocazione contrattuale: Accordo di programma ENEA-MSE: tema di ricerca “Nuovo nucleare da fissione”
Argomenti trattati: Chimica
 Tecnologie dei Materiali
 Tecnologia dei Metalli Liquidi

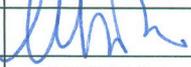
Sommario

In questo rapporto vengono confrontate alcune metodologie di pulizia di componenti meccanici di reattori LFR/SFR per la rimozione del piombo, delle sue leghe e composti. Le metodologie sono valutate in funzione del loro costo, delle tecniche e dei tempi di trattamento (per componenti di piccola, media e grande taglia) e della loro efficacia, come anche dalle problematiche relative alla gestione dei rifiuti liquidi e solidi derivanti dai vari processi

Note

Autori: Massimo Agostini, Vincenzo Cuzzola

Copia n.
In carico a:

| | | | | | | |
|------|-------------|------------|-------|--|---|---|
| 2 | | | NOME | | | |
| | | | FIRMA | | | |
| 1 | | | NOME | | | |
| | | | FIRMA | | | |
| 0 | EMISSIONE | 02/09/2011 | NOME | M. Agostini | M. Tarantino | P. Meloni |
| | | | FIRMA |  |  |  |
| REV. | DESCRIZIONE | DATA | | REDAZIONE | CONVALIDA | APPROVAZIONE |

Sommario

| | |
|---|----|
| 1. Introduzione..... | 3 |
| 1.1. La filiera SFR..... | 3 |
| 1.2. La filiera LFR..... | 4 |
| 2. Sodio..... | 5 |
| 2.1. Generalità sui sistemi di rimozione del sodio..... | 5 |
| 2.2. Pulizia del sodio mediante vapore e gas inerte..... | 7 |
| 2.3. Pulizia del sodio mediante alcool..... | 8 |
| 2.4. Pulizia del sodio mediante distillazione sotto vuoto..... | 10 |
| 2.5. Trattamento dei reflui da pulizia del sodio..... | 10 |
| 3. Piombo..... | 11 |
| 3.1. Dati essenziali relativi al piombo ed all’LBE..... | 12 |
| 3.2. Sicurezza..... | 13 |
| 3.3. Generalità sui sistemi di rimozione dell’ LBE, del piombo, dei suoi ossidi e leghe in laboratorio, su componenti di piccola scala..... | 14 |
| 3.4. Generalità sui sistemi di rimozione dell’ LBE, del piombo, dei suoi ossidi e leghe da componenti di medie e grandi dimensioni..... | 16 |
| 3.4.1. Componenti smontabili e movimentabili..... | 16 |
| 3.4.2. Componenti non rimovibili e non ispezionabili..... | 17 |
| 3.4.3. Componenti non rimovibili e ispezionabili..... | 18 |
| 3.5. Considerazioni generali..... | 18 |
| 3.6. Gestione dei residui liquidi e solidi derivanti dalle operazioni di pulizia..... | 19 |
| 3.7. Esempio concettuale di integrazione delle procedure di pulizia..... | 20 |
| 3.8. Proposte operative a supporto di una facility di pulizia per impianti convenzionali a Pb ed LBE..... | 20 |
| Bibliografia..... | 23 |

1. Introduzione.

I criteri che governeranno i futuri sistemi nucleari sono la sostenibilità, la competitività e l'assicurazione dei più elevati standard di sicurezza. A questo scopo fin dal 2000 su iniziativa del Department of Energy statunitense è stata lanciata l'iniziativa di una cooperazione di ricerca e sviluppo per stabilire la fattibilità e le caratteristiche dei reattori del futuro.

Questa iniziativa è stata formalizzata nel luglio 2001 sotto la forma del "Generation IV International Forum" cui partecipano tredici paesi membri (Sud Africa, Argentina, Brasile, Canada, Corea del Sud, Cina, Stati Uniti, Francia, Giappone, Regno Unito, Russia, Svizzera ed Unione Europea).

Nell'ambito dei sei concetti di reattore selezionati dal Forum per la loro capacità di soddisfare i requisiti richiesti, due sono del tipo a neutroni veloci e raffreddati a metallo liquido: la filiera SFR (sodium-cooled fast reactor) e quella LFR (lead-cooled fast reactor).

1.1. La filiera SFR.

I reattori veloci raffreddati a sodio (SFR - sodium-cooled fast reactor), sono un sistema associato ad un ciclo chiuso del combustibile che consente un integrale riciclo degli attinidi e la fertilizzazione del plutonio. Grazie alla fertilizzazione del materiale fissile questo tipo di reattore può operare per periodi di tempo molto estesi senza richiedere alcun intervento sul nocciolo. Due sono le principali opzioni che possono essere considerate: una, che utilizza il riprocessamento di combustibile metallico e risulta di una taglia di potenza intermedia nell'intervallo 150-500 MWe; l'altra caratterizzata dal riprocessamento Purex di combustibile ad ossidi misti (MOX) che si colloca tra le unità di potenza elevata nell'intervallo 500-1500 MWe.

Gli SFR presentano un'utilizzazione molto vantaggiosa delle risorse naturali e delle caratteristiche di gestione degli attinidi. Essi hanno poi mostrato delle ottime caratteristiche dal punto di vista della sicurezza. Diversi prototipi di SFR sono stati o sono attualmente eserciti nel mondo inclusi ad es. Joyo e Monju in Giappone, BN600 in Russia e Phénix e Superphénix in Francia. I principali filoni di ricerca nel settore degli SFR riguardano:

- Il riprocessamento completo degli attinidi e dei lantanidi (la produzione di combustibili contenenti attinidi è difficoltosa a causa della loro radioattività)
- L'ispezionabilità di impianti e condotte (il sodio liquido è opaco per cui l'ispezione visiva non è possibile)
- La sicurezza (gli approcci riguardanti la sicurezza passiva degli impianti sono ancora in fase di studio e progettazione)
- Il contenimento dei costi di realizzazione.

Un altro aspetto in fase di studio è quello della sostituzione dell'acqua con CO₂ allo stato supercritico nel circuito secondario di conversione di potenza

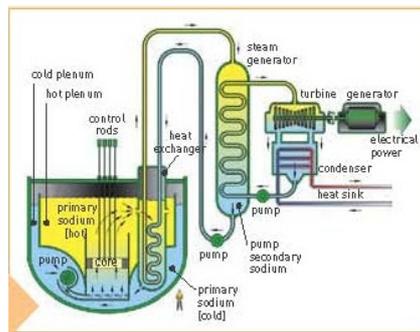


Fig. 1 : schema di funzionamento di un reattore SFR:

1.2. La filiera LFR.

I reattori veloci raffreddati a piombo (LFR – Lead-cooled fast reactor) o a lega eutettica piombo-bismuto (Lead-bismuth alloy), sono un sistema associato ad un ciclo chiuso del combustibile che consente una gestione ottimale dell'uranio.

Sono stati selezionati diversi sistemi di riferimento:

- a) Unità comprese tra 50 e 100 MWe per i cosiddetti concetti a batteria
- b) Unità comprese tra 300 e 400 MWe per i cosiddetti concetti modulari
- c) Fino a 1200 MWe per unità standard

Le caratteristiche di funzionamento prevedono una gestione del combustibile su periodi di lunga durata tra 10 e 30 anni. Il combustibile può essere sia metallico che sotto forma di nitruuri e consente un completo riprocessamento degli attinidi.

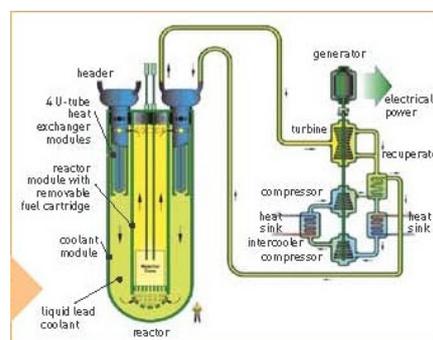


Fig. 2 : schema di funzionamento di un reattore LFR

L'utilizzo del sodio e del piombo nei reattori SFR ed LFR rispettivamente comporta la messa a punto di tecnologie e metodiche per la gestione specifica del refrigerante. Tecnologie e metodiche che sono descritte nella notevole mole di documentazione prodotta negli ultimi cinquant'anni, dall'entrata in esercizio dei primi reattori SFR.

Tra queste tecnologie e metodiche, una parte importante riveste quella della pulizia dei componenti venuti a contatto con i metalli liquidi, ai fini della loro manutenzione e riqualificazione, come anche del loro decommissioning.

In questo documento si affronta da un punto di vista compilativo la sintesi di una vasta ricerca storico-bibliografica volta a dare un quadro il più esauriente possibile delle tecniche relative allo sviluppo e caratterizzazione di metodiche per la pulizia di

componenti operanti in metallo liquido, relativamente alle filiere SFR ed LFR e per lo smaltimento dei reflui relativi.

Questo lavoro servirà da punto di partenza per la successiva verifica sperimentale in laboratorio od in impianto, di quelle che saranno ritenute le tecniche più promettenti ed efficaci sia dal punto di vista tecnico che economico.

2. Sodio.

L'utilizzo del sodio e degli acciai inossidabili è estremamente diffuso nell'ambito dei reattori veloci.

Il contatto fisico tra sodio ed acciaio alle temperature di esercizio di un reattore veloce porta alla formazione di un sottile strato di sodio che aderisce alla superficie dei componenti di acciaio a causa della loro caratteristica bagnabilità.

Per quanto la bagnabilità favorisca l'efficienza dello scambio di calore nel nocciolo e negli scambiatori intermedi essa genera degli effetti negativi dal punto di vista della manipolazione e manutenzione dei componenti, a causa dell'elevatissima reattività chimica del sodio con l'umidità, oltre alla sua radioattività nel caso di componenti del circuito primario.

Durante la vita utile del reattore può essere richiesta la sostituzione o la manutenzione di alcuni componenti che devono essere estratti dall'impianto. Ma, l'esposizione all'aria di componenti che sono stati bagnati dal sodio può portare alla formazione di incendi o generare possibili esplosioni a causa della reazione fortemente esotermica tra il sodio e l'umidità. Oltre al pericolo di incendi, la reazione sodio-acqua influenza negativamente le proprietà meccaniche degli acciai a causa della formazione di idrossido di sodio che causa stress caustico da corrosione.

Generalmente, per limitare questi problemi, i componenti vanno manipolati e stoccati in gas inerte (azoto, argon) e il sodio che ne bagna la superficie va rimosso con apposite procedure di lavaggio che descriveremo in seguito.

2.1. Generalità sui sistemi di rimozione del sodio.

Sono state messe a punto ed utilizzate diverse tecniche per la rimozione del sodio. Esse vanno da metodi puramente fisici come la sabbiatura e la distillazione nel vuoto a metodi chimici quali, ad esempio, la dissoluzione in alcool ed appositi solventi, l'uso di vapore acqueo misto ad azoto od anche ad anidride carbonica, ecc. .

Nel selezionare la tipologia del processo da utilizzare è necessario tenere conto delle dimensioni del componente, della sua struttura (spessore, natura della superficie, presenza di cavità, ecc.), e della quantità di sodio residuo presente.

Inoltre poiché l'idrogeno è uno dei prodotti di reazione, è necessario controllarne la concentrazione, anche mediante l'utilizzo della diluizione con gas inerte, per mantenerla sempre al disotto del 4% in presenza di aria, in modo da prevenire ogni rischio di esplosione.

Ad esempio, per componenti delicati e di piccole dimensioni, sono generalmente impiegati: l'etanolo, l'isopropanolo od una miscela di alcool contenente una piccola percentuale (5%) di acqua. Il vantaggio del processo che utilizza l'alcool è il basso

punto di ebollizione e l'alto valore di pressione di vapore. Ciò limita l'escursione di temperatura durante il processo di dissoluzione del sodio, mediante l'evaporazione dell'alcool, che controlla efficacemente la reazione.

I componenti di grandi dimensioni sono generalmente puliti con una miscela di vapore acqueo ed anidride carbonica in gas inerte. Questo metodo è preferito rispetto a quello che utilizza il vapore acqueo insieme al solo gas inerte in quanto quest'ultimo provoca la formazione di idrossido di sodio che genera sugli acciai stress da corrosione caustica. Mentre, l'anidride carbonica, se presente nella miscela pulente, reagisce con gli idrossidi di sodio generando carbonati e bicarbonati che non danneggiano i materiali presenti.

Di seguito nella Tab. 1 sono confrontati vantaggi e svantaggi dei differenti processi di pulizia suesposti e successivamente descritti in maggiore dettaglio.

| Processo | Vantaggi | Svantaggi |
|---|---|--|
| Gas inerte (azoto o argon) e vapore acqueo | 1) Velocità di reazione facilmente controllabile mediante il rapporto tra azoto e vapore acqueo 2) Il vapore acqueo si diffonde nell'intero volume, anche in aree difficilmente raggiungibili 3) La reazione rimuove oltre al sodio anche i suoi ossidi 4) I reagenti hanno un basso costo 5) I reagenti sono innocui | 1) Formazione di soluzioni caustiche che possono portare a rotture per stress di corrosione se si supera il limite di sicurezza per la temperatura di circa 120 °C 2) La reazione col sodio in fessure e cavità è limitata dalla diffusione del vapore attraverso le stesse e dall'assorbimento della soluzione caustica nell'interfaccia gas-liquido 3) Si sviluppa idrogeno allo stato gassoso. |
| Alcool | 1) Bassa velocità di reazione che può essere controllata con l'aggiunta di acqua 2) Si evita la formazione di una soluzione di NaOH 3) Facile mantenimento di una bassa temperatura di reazione 4) La reazione col sodio nelle fessure è limitata dalla diffusione dei prodotti di reazione attraverso le stesse fessure verso la massa di alcool | 1) Non rimuove gli ossidi di sodio, per cui il componente non deve essere ossidato 2) Gli alcool sono estremamente infiammabili e tossici 3) Gli alti costi dei reagenti possono richiedere il loro recupero e ridistillazione 4) Il sodio non può essere rimosso da aree che formano tasche di gas 5) Si formano composti alcalini organici che possono causare fratture per stress corrosivo se non rimossi 6) Si sviluppa idrogeno allo stato gassoso. |
| Distillazione in vuoto | 1) Rimuove il sodio senza formare soluzioni caustiche 2) E' possibile la pulizia delle piccole fessure senza lasciare residui caustici 3) Può essere effettuata "in situ", tracciando il componente mediante cavi scaldanti 4) Il costo dei reagenti non è presente e viene minimizzato il quantitativo di rifiuto da smaltire 5) Non vi è produzione di idrogeno | 1) I composti del sodio non volatili non possono essere rimossi 2) Deve essere possibile riscaldare uniformemente il componente fino ad almeno 430 °C portando la pressione al disotto di 0,1 millibar 3) Infiltrazioni di aria possono ossidare il sodio e prevenirne la distillazione 4) L'utilizzo della tecnica su componenti di grandi dimensioni ed elevata complessità può essere molto costoso |

Tab. 1 - Confronto tra i principali processi di pulizia dal sodio.

2.2. Pulizia del sodio mediante vapore e gas inerte

Come è ben noto il rischio associato alla pulizia dell'acciaio inossidabile austenitico mediante vapore, è la potenziale rottura per stress da corrosione. Essa può essere causata sia dal trasporto di cloruri nel vapore o nell'acqua di risciacquo utilizzata, che dalla formazione di NaOH generato nella reazione tra sodio ed acqua.

La contaminazione da cloruri può essere controllata, mentre la formazione di NaOH è inerente al processo di pulizia.

Il metodo che usa il vapore acqueo ed il gas inerte è probabilmente il più utilizzato negli ultimi cinquant'anni con molti successi ed alcuni fallimenti, nel caso di componenti di piccole e grandi dimensioni e con diversi livelli di complessità.

Un altro metodo sperimentato per la pulizia di piccoli componenti, è quello in atmosfera non controllata mediante flusso di vapore secco. In questo caso possono verificarsi piccole esplosioni durante il processo, risultanti dalla reazione dell'idrogeno con l'aria, ma di solito esse si verificano in volumi non confinati, senza alcun danneggiamento dei componenti. Le stesse problematiche relative alla formazione dell'idrogeno insorgono dall'utilizzo del lavaggio mediante acqua finemente nebulizzata. In entrambi i casi, i reflui contengono NaOH che va poi neutralizzato e smaltito. Nel caso dell'utilizzo di vapore secco surriscaldato sono stati riportati in letteratura casi di danneggiamento degli acciai a causa presumibilmente del superamento della temperatura critica di stress caustico.

Per un'efficace utilizzo di questi metodi su componenti che debbano essere riqualificati, è necessario predisporre dei parametri molto rigorosi affinché non possano verificarsi danneggiamenti, in particolare devono essere strettamente controllate le temperature di processo, i flussi del fluido pulente, le concentrazioni di NaOH sulle superfici metalliche e quelle dell'idrogeno che va possibilmente rimosso per motivi di sicurezza.

Un'ulteriore metodo, il cui uso è preferito in Francia, è quello che combina l'utilizzo di una miscela di anidride carbonica e vapore acqueo assieme al gas inerte (azoto).

Questa procedura consente di abbattere l'NaOH mediante la produzione di carbonati di sodio, conseguendo il duplice vantaggio di ridurre la possibilità di danneggiamento degli acciai e di facilitare lo smaltimento dei reflui.

Unica attenzione da porre è che la formazione dei carbonati può rallentare la cinetica del processo di asportazione del sodio e formare una barriera tra lo stesso ed il fluido pulente per cui vanno messe in atto le necessarie procedure operative caso per caso.

In sintesi, i processi suesposti hanno queste caratteristiche:

- La cinetica globale del rateo di eliminazione del sodio può essere controllata mediante il flusso del reagente (vapore o acqua) variandone la portata
- Le misure contro la formazione di elevate concentrazioni di idrogeno consistono nell'operare sotto atmosfera inerte, mantenendo il flusso dell'acqua o del vapore monitorato e misurando la concentrazione dell'idrogeno nel gas effluente affinché rimanga nell'ordine dell'1%. Qualora la concentrazione dovesse salire e raggiungere il 3%, devono intervenire sistemi automatici di allarme e messa in sicurezza. Inoltre la zona di trattamento va mantenuta in permanente sovrappressione, rispetto a quella atmosferica, per impedire qualsiasi ingresso d'aria.

- La corrosione caustica può essere prevenuta, prima della pulizia, mantenendo i componenti sotto atmosfera inerte per evitare la formazione di NaOH dovuta al contatto con l'aria umida. Durante la pulizia, poiché la produzione di NaOH è inevitabile, va controllata l'esotermicità della reazione e la temperatura mantenuta al disotto dei 60 °C, ad esempio variando il flusso dell'acqua o del vapore. Nel caso di utilizzo della CO₂ per l'abbattimento dell'NaOH, l'efficacia della sua azione può essere controllata dalla misura del pH della soluzione reflua. Infine, dopo il processo di rimozione del sodio, gli eventuali residui di NaOH presenti sui componenti dovrebbero essere eliminati nel modo più completo, con un accurato lavaggio in acqua circolante per un tempo sufficientemente lungo.

Una variante del metodo suesposto, utilizza acqua ad una pressione ambientale ridotta in modo che la sua temperatura di ebollizione sia inferiore a quella di fusione del sodio. Ciò cambia il carattere della reazione sodio-acqua perché, evitando il processo di fusione del sodio, è possibile rimuovere efficacemente il calore e la produzione di idrogeno è più lenta e controllabile.

Tali condizioni specifiche possono essere ottenute in contenitori a tenuta stagna con sistemi di vuoto continuo, in eccesso di acqua. Tipicamente i parametri ottimali sono di una pressione di 440 mm Hg, temperature di 65-70 °C, con eccesso di acqua rispetto al sodio ed un rapporto di 15 g di acqua per ogni grammo di sodio da rimuovere. I vantaggi di questo metodo sono il basso impatto ambientale, l'assenza di corrosione alcalina (uso di basse temperature) e l'alta qualità della decontaminazione. Inoltre, per ottenere i necessari livelli di sicurezza, l'idrogeno prodotto va rimosso in continuazione e la reazione può essere interrotta semplicemente fermando l'afflusso dell'acqua. Svantaggi sono l'impossibilità di rimuovere il sodio da intercapedini strette, il fatto che la quantità di sodio presente nel serbatoio di reazione va regolata accuratamente ed il fatto che vi è sviluppo di idrogeno potenzialmente pericoloso.

2.3. Pulizia del sodio mediante alcool

Gli alcoli (alcool etilico, metilico, isopropilico ed alcoli superiori con gruppi etere quali: etil carbitolo, butyl cellosolve, ecc.) sono stati utilizzati per la pulizia di componenti per la loro lenta e controllabile reazione col sodio ed il basso rischio di danneggiamento degli acciai.

A dispetto degli elevati costi dei reagenti e dei possibili rischi di incendio l'alcool è stato utilizzato con successo per la pulizia anche di grossi componenti di reattori nucleari quali ad es. pompe e generatori di vapore del reattore veloce Fermi in USA fin dal 1962.

L'alcool reagisce col sodio producendo idrogeno gassoso ed i corrispondenti alcoolati solubili, con una velocità di reazione lenta e controllabile, rimuovendolo dalle superfici metalliche in modo molto efficiente. Pur tuttavia va tenuto presente sia il problema dell'inflammabilità che quello della tossicità dei composti prodotti dalla reazione e ciò richiede delle particolari procedure sia nella fase di stoccaggio che in quella di utilizzo e successivo smaltimento.

Ad esempio l'uso di etil carbitolo ha portato ad un incidente in Francia presso il reattore Rapsodie nel 1994 ed all'NRCK di Karlsruhe in Germania nel 1996, per cui in Francia è attualmente bandito il suo uso.

In altri casi si preferisce utilizzare l'alcool solo per la pulizia di componenti in laboratorio e solo di dimensioni limitate per ridurre i quantitativi di materiale infiammabile coinvolti.

D'altra parte l'IGCAR indiano dichiara che l'esperienza di utilizzo dell'alcool per la pulizia del sodio è molto positiva una volta definite delle rigorose procedure di impiego, mentre ha rinunciato all'utilizzo di alcool contenenti gruppi eteri quali l'etil carbitolo e il butyl cellosolve. Infatti, sono stati evidenziati con questi ultimi, fenomeni di produzione di perossidi che possono risultare esplosivi a contatto con l'aria e la luce e ne rendono anche problematico lo stoccaggio per tempi medio lunghi.

D'altra parte gli alcoli non consentono la rimozione dei composti del sodio quali ossidi, idrossidi e carbonati, per cui i componenti da sottoporre al processo di pulizia vanno manipolati al di fuori del contatto con l'atmosfera.

Studi effettuati negli USA con un prodotto commerciale denominato Jaysol SS (alcool etilico 85,8%, alcool metilico 4,3%, alcool isopropilico 9% e 0,9% metil isobutil chetone) hanno caratterizzato le velocità di reazione in diversi contesti operativi di rimozione del sodio (fessure, tubazioni, ecc.). Alla temperatura di 27°C, il Jaysol reagisce con una pastiglia di sodio da 1 g con una velocità di reazione pari a $4,5 \cdot 10^{-4}$ g/sec, mentre per gli alcoli presi singolarmente in esame si trova una reattività decrescente a partire dal metanolo verso l'isopropanolo come da Tab. 2.

| Alcool | Velocità di reazione (g/sec * 10⁻⁴) |
|---------------|---|
| Metanolo | 20,2 |
| Etanolo | 9,4 |
| Propanolo | 4,5 |
| Jaysol SS | 4,5 |
| Isopropanolo | 0,028 |

Tab. 2 : Velocità di reazione di vari alcool con pastiglie di sodio a 27°C.

Inoltre è stato studiato l'effetto di aggiunta di acqua in varia proporzione, che porta ad un aumento della velocità di reazione e l'effetto di una variazione della temperatura, riportati in Tab. 3. Sono stati inoltre testati degli additivi che però non influenzano la velocità di reazione ma solo la rimozione dei composti del sodio.

| Acqua (% vol) | Velocità di reazione (g/sec * 10 ⁻⁴) | | | |
|---------------|--|------|------|------|
| | 27°C | 38°C | 49°C | 60°C |
| 0,0 | 4.5 | 6.8 | 15.4 | 23.9 |
| 0,0 | 6.8 | 13.9 | 17.1 | 33.1 |
| 2,0 | 12.7 | 21 | 33.1 | 56.7 |
| 0,5 | 11.2 | 20.6 | 43.3 | 39.8 |
| 1,0 | 9.6 | 19.5 | 45.4 | 54.6 |
| 1,5 | 11.3 | 25.2 | 52.8 | 57.5 |

Tab. 3 : Velocità di reazione di pastiglie di sodio con soluzione acquosa di Jaysol SS additivato in funzione della temperatura .

Una particolare attenzione va comunque rivolta al fatto che queste soluzioni danneggiano e/o dissolvono i comuni materiali elastomerici utilizzati per le guarnizioni, tipicamente il neoprene, il nitrile e il silicone, per cui se ne deve tenere conto in fase progettuale ed operativa.

Viceversa, le soluzioni alcooliche sono generalmente poco aggressive con gli acciai, a basse e medie temperature, ma lo diventano sempre più a mano a mano che si formano i prodotti di reazione, per cui vanno rimosse una volta completato il processo di pulizia.

Diverse soluzioni sono state poi proposte per l'efficace smaltimento delle soluzioni di lavaggio suesposte e tra queste si può citare l'assorbimento mediante vermiculite che può successivamente essere mescolata al cemento allo scopo di migliorarne le caratteristiche strutturali.

2.4. Pulizia del sodio mediante distillazione sotto vuoto.

La rimozione del sodio mediante distillazione sotto vuoto sfrutta le proprietà fisiche del metallo che ha un basso punto di fusione ed una tensione di vapore relativamente elevata. Questa tecnica è stata impiegata sia in laboratorio che per la pulizia di piccoli componenti e sistemi. Il suo utilizzo per la pulizia "in situ" di grandi componenti che sono difficili da rimuovere e di componenti non drenabili appare attraente poiché:

- le temperature di operazione non sono molto più elevate di quelle utilizzate nel normale funzionamento degli impianti
- il livello di vuoto richiesto non prevede pressioni tali da utilizzare sistemi di pompaggio particolarmente sofisticati, né tempi lunghi per raggiungerlo.

Ovviamente è necessario che in fase progettuale sia prevista la possibilità di isolare il componente da sottoporre a pulizia per collegarlo al sistema da vuoto e che siano calcolati i relativi stress termici senza fluido termovettore.

Questo procedimento tuttavia non rimuove gli ossidi ed altri composti e non decontamina le superfici interessate. Il procedimento si è comunque rivelato molto efficace per la pulizia di piccoli componenti, anzi è il solo metodo che garantisce la completa rimozione del metallo da intercedimenti lunghe e sottili e giunti imbullonati.

Dal punto di vista commerciale peraltro sono già apparsi diversi brevetti per l'utilizzo del metodo che quindi appare consolidato.

2.5. Trattamento dei reflui da pulizia del sodio.

A parte il caso dell'evaporazione sotto vuoto (che porta alla condensazione successiva di sodio allo stato puro, che può essere stoccato tale e quale con le opportune precauzioni), i sistemi con acqua e vapore danno luogo a produzione di idrogeno che può essere bruciato o smaltito in atmosfera e soluzioni di idrossido di sodio che possono essere neutralizzate con reagenti acidi ed essiccate per lo

stoccaggio finale. Inoltre, le soluzioni di idrossido di sodio, se sufficientemente pure, possono essere utilizzate come input in alcuni processi industriali.

Diversamente, nel caso dell'utilizzo delle soluzioni alcoliche, a seconda della effettiva tipologia di composto utilizzato, è necessario prevedere uno smaltimento specifico e tra queste si può citare l'assorbimento mediante vermiculite che può successivamente essere mescolata al cemento allo scopo di migliorarne le caratteristiche strutturali oppure, per grossi quantitativi la distillazione che recupera, per ulteriori processi, la fase alcolica e lascia un rifiuto solido da smaltire.

Nel caso invece di componenti che presentino anche problematiche di rischio radiologico per la presenza di radionuclidi, rimandiamo alla letteratura citata in bibliografia.

3. Piombo

I metalli liquidi pesanti (Heavy Liquid Metals) come il piombo o la lega eutettica piombo–bismuto sono stati proposti e studiati come refrigeranti per i reattori veloci fin dagli anni 50.

Il sodio divenne però la scelta preferita negli anni 60 per la più alta densità di potenza ottenibile con questo refrigerante, che portava a tempi minori di conversione dell'uranio 238, obiettivo importante all'epoca.

Tuttavia la lega eutettica di piombo e bismuto (Lead Bismuth Eutectic) era stata nel frattempo scelta nell'Unione Sovietica come refrigerante per i reattori di propulsione dei sottomarini di classe Alfa.

Ciò aveva portato ad una ricerca ed a uno sviluppo molto estesi della tecnologia del refrigerante e dei materiali relativi, con un'attenzione particolare sul controllo della chimica del metallo liquido, per evitare ostruzione dei condotti dovuti alla formazione di ossidi, e per migliorare la resistenza alla corrosione degli acciai utilizzati per le strutture.

Più di recente si è manifestato in Russia un rinnovato interesse nei reattori veloci refrigerati a piombo – bismuto e piombo per uso civile, che hanno ispirato diversi progetti nel campo emergente degli ADS (Accelerator Driven System), per la trasmutazione dei rifiuti nucleari ad alta attività.

Ciò si è concretizzato infine nel quadro dell'iniziativa dei Sistemi per l'Energia Nucleare di IVa generazione; una classe di reattori veloci (LFR), refrigerati a Pb o LBE, che è stata scelta come una delle sei filiere di futuro sviluppo.

I metalli liquidi pesanti (Pb/LBE) sono molto indicati per il raffreddamento del nocciolo dei reattori nucleari per le loro caratteristiche, quali:

- piccole sezioni d'urto di cattura dei neutroni veloci
- alta sezione d'urto di scattering
- piccola perdita energetica per collisione
- alta temperatura di ebollizione
- bassa aggressività nei confronti dei materiali strutturali e di contenimento
- alta stabilità chimica
- alto coefficiente di trasferimento del calore e quindi piccole dimensioni degli scambiatori

L'alta temperatura di ebollizione costituisce inoltre un'importante caratteristica di sicurezza intrinseca, mentre la temperatura di esercizio più elevata consente di ottenere una maggiore efficienza termodinamica.

3.1. Dati essenziali relativi al piombo ed all'LBE

Dai dati presenti in letteratura, la temperatura nominale di fusione del piombo è pari a 600.6 ± 0.1 °K (327,45 °C), quello del bismuto è pari a 544.4 ± 0.3 °K (271,25 °C), mentre la lega eutettica PbBi (LBE) composta da 44.5 % Pb e da 55.5 Bi (% in peso) fonde a 397.7 ± 0.6 °K (124,55 °C).

Il piombo puro se fuso presenta un aumento di volume del 3.6 – 3.8 %.

Il bismuto puro se fuso mostra una diminuzione del volume del 3.3 % circa.

Per la lega LBE il cambiamento di volume dovuto alla fusione è minimo e, per tempi di fusione lunghi, vicino allo zero.

Viceversa per fusioni e raffreddamenti dovuti a cambiamenti veloci di temperatura l'LBE presenta variazioni di volume fino a circa l'1.5 % a causa della possibile cristallizzazione in due diverse fasi solide.

Comunque, sia nel caso di utilizzo di solo piombo, che di lega LBE, la purezza del materiale è un fattore determinante, in quanto:

- a) la sua mancanza agevola la formazione di elementi radioattivi per irraggiamento (che provoca contaminazione del refrigerante e può avere effetto sui parametri del reattore)
- b) un contenuto elevato di alcune impurezze può avere effetto sul controllo della chimica del refrigerante ed influire sulla resistenza alla corrosione degli acciai strutturali
- c) se le impurezze reagiscono con altri elementi prodotti sotto irraggiamento possono indurre precipitazioni solide sui componenti del nocciolo e nelle zone più fredde del circuito primario

Le impurezze presenti, provengono sia dal materiale commerciale in quanto tale, che arriva a gradi di purezza del 99.98% in peso, sia dalla corrosione ed erosione dei circuiti, che dall'interazione con i gas atmosferici e di copertura essendo quindi presenti fin dal riempimento dell'impianto.

In sintesi i contributi iniziali provengono da:

- impurezze originali del materiale impiegato
- ossigeno residuo e vapori d'acqua
- gas adsorbiti sulle superfici interne
- prodotti di corrosione degli acciai sulle pareti del circuito
- impurezze casuali (trucioli, scorie di saldatura, ecc.)

Successivamente in condizioni operative i fattori base che causano ulteriore presenza di impurezze sono:

- corrosione, erosione ed abrasione dei materiali strutturali
- penetrazione di lubrificanti dalle tenute delle pompe e dei giunti

- interazione del refrigerante col gas di copertura (che a sua volta può contenere gas estranei)
- additivi aggiunti al refrigerante per agevolare la formazione di film protettivi.

Le impurezze possono essere trovate in diverse sezioni degli impianti, come il pelo libero a contatto con i gas di copertura e le sezioni stagnanti. Infatti, poiché la densità della maggior parte delle impurezze è inferiore a quella del piombo o del PbBi, esse galleggiano sulla superficie del metallo fuso, e si depositano sulle strutture, con varia granulometria, da quella di polvere a quella di agglomerato poroso. Queste deposizioni, durante l'esercizio degli impianti, si staccano e possono essere trasportate lungo il circuito. La loro composizione è tipicamente quella di ossidi misti di piombo, con la presenza di PbBi, ossidi di ferro, composti intermetallici, ecc. .

Durante le operazioni, il controllo delle impurezze sotto forma di ossidi, viene svolto monitorando ed influenzando sulla composizione del gas di copertura (ad es. aggiungendo idrogeno od ossigeno) e additivando il metallo con sostanze opportune (magnesio, ecc.).

Ad esempio la formazione di scorie a base di ossidi (PbO) sono rimosse dalla lega per mezzo di riduzione con idrogeno, mentre quelle originate dalle impurezze disperse derivanti dall'interazione con i materiali strutturali (Fe, Cr e Ni) possono essere filtrate meccanicamente o per sedimentazione.

I lubrificanti ed i prodotti di pirolisi di materiale organico sono rimossi utilizzando solventi organici o vapor d'acqua iniettato nel circuito.

I principali tipi di danneggiamento da corrosione in Pb, Bi ed LBE consistono nella dissoluzione degli acciai e dei loro componenti in questi refrigeranti. La cinetica dei processi di dissoluzione può essere di diversa natura. Per esempio in alcuni casi la dissoluzione è localizzata sul confine dei grani, causando penetrazioni del metallo liquido all'interno degli acciai.

La principale soluzione per assicurare una maggiore resistenza alla corrosione dei materiali strutturali è il controllo della concentrazione dell'ossigeno disciolto.

Al raggiungimento di certi livelli di concentrazione di ossigeno disciolto, il processo di corrosione superficiale è bloccato a causa della formazione di un sottile strato superficiale di ossido che funge da barriera protettiva .

Questo strato di ossido previene il contatto e l'interazione della superficie dell'acciaio col metallo liquido, a condizione però di essere ben aderente, senza soluzione di continuità e di spessore adeguato, poiché la rottura dello strato, in condizioni operative è sempre possibile se non ne vengono mantenuti lo spessore e la densità.

Il principale problema tecnologico è quello di mantenere da un lato un contenuto di ossigeno disciolto tale da consentire la formazione di uno strato stabile di ossido (Fe₂O₄) sulla superficie dell'acciaio, ma dall'altro impedire la formazione di ossidi di piombo (PbO).

3.2. Sicurezza

Il piombo è una sostanza altamente tossica, come anche i suoi ossidi, specialmente sotto forma di polveri e fumi. Quindi nel contesto della tecnologia del raffreddamento con piombo e sue leghe, va posta una grande attenzione agli aspetti della sicurezza.

Per questo motivo, a parte le necessarie politiche di protezione nelle fasi operative di esercizio degli impianti, assume un'importanza rilevante quella della corretta gestione dei componenti, attrezzature e materiali, utilizzati e contaminati da piombo, dalle sue leghe, ossidi ed impurezze.

Quindi la pulizia delle strutture e dei componenti di impianto, si voglia per ordinaria manutenzione, riparazione e/o sostituzione o smaltimento, diventa un requisito essenziale.

A questo scopo è necessario distinguere alcuni casi:

- esperienze convenzionali di laboratorio su componenti di piccola scala
- esperienze convenzionali su impianti e componenti di dimensioni medie e grandi
- esperienze nucleari su componenti a scala reale.

Nel prosieguo del documento saranno descritte alcune tecniche e modalità di pulizia dal piombo, suoi ossidi e leghe, applicabili nei casi precedenti, senza entrare nel dettaglio relativo al caso nucleare, che richiede una trattazione specifica che tenga conto dei radionuclidi presenti e delle problematiche relative alla movimentazione e gestione dei componenti radioattivi. Saranno inoltre descritti metodi per la gestione dei residui liquidi e solidi derivanti dai relativi processi.

3.3. Generalità sui sistemi di rimozione dell' LBE, del piombo, dei suoi ossidi e leghe in laboratorio, su componenti di piccola scala

Tipicamente, nel caso di esperienze di laboratorio o su componenti di piccola scala, è necessario rimuovere il Pb o l' LBE di solito presente assieme ad ossidi superficiali. Un esempio tipico sono le valvole, i raccordi, le guarnizioni ecc. smontati dalle facilities sperimentali per diagnostica e/o riparazione/manutenzione.

Per definire una scala, consideriamo per questa casistica di intervento, un quantitativo limite di metallo e/o lega presenti inferiore al Kg e dimensioni dei componenti interessati inferiori a 0.5 x 0.5 x 0.5 m.

Inoltre, non ci soffermiamo sul fatto che è necessario applicare al processo di pulizia tutte le buone pratiche di laboratorio, tenendo presente la pericolosità dei materiali impiegati, la necessità di operare sotto cappa aspirante, di utilizzare guanti e mascherine protettive, ecc. .

Possiamo anzitutto distinguere due categorie di metodi: fisici e chimici.

Il metodo fisico più semplice è l'asportazione meccanica mediante ablazione (sabbatura a secco ed in base acquosa, utilizzo di abrasivi, ecc.), praticabile per superfici accessibili di componenti non delicati.

Altri metodi fisici utilizzano un fluido portato ad una temperatura superiore a quella di fusione del metallo da rimuovere e all'interno del quale è immerso il componente. Questo metodo è tipicamente usato per l'LBE a causa del suo basso punto di fusione (circa 125 °C).

In letteratura ci sono esempi di utilizzo sia di glicerina (bolle a 290 °C ed è utilizzabile fino a circa 150 °C) che di olio di silicone (quest'ultimo bolle ad una temperatura di 300 °C e può essere utilizzato fino a 200 °C) .

Il componente viene immerso nel fluido e riscaldato (fino a circa 180 °C per l'olio di silicone, fino a circa 150° per la glicerina) e l'LBE che aderisce ad esso, fonde staccandosi dalle sue pareti. Appena il componente appare pulito (tipicamente dopo 5-10 minuti), viene estratto ed immediatamente strofinato con tessuti per asportare l'eventuale patina superficiale residua di lega e poi fatto raffreddare ed asciugare. Successivamente può essere effettuato un lavaggio con etanolo in una vasca ad ultrasuoni per eliminare i residui di olio e successivamente risciaquato in acqua.

Per geometrie complesse o provviste di cavità e/o tubazioni di piccolo diametro, può essere necessario ripetere più volte il procedimento. Analogamente ci si comporta se la quantità di LBE da rimuovere è elevata.

Alla fine del processo l'olio di silicone o la glicerina rimangono contaminati dall' LBE, ma è sufficiente attendere che le particelle in sospensione decantino assieme ad eventuali frammenti dei loro ossidi, filtrare la soluzione e recuperarla per usi successivi, smaltendo poi il fondo come rifiuto solido.

Questo metodo non è praticamente utilizzabile per il Pb od il Bi puro che fondono a temperature molto più elevate, come per l' asportazione degli ossidi aderenti alle superfici, per cui è necessario utilizzare altri metodi di natura chimica. Sono stati proposti a tale scopo sistemi che vanno dall' attacco chimico acido all'uso di bagni di metallo liquido quale il sodio (non preso in considerazione per le sue evidenti problematiche).

La soluzione più semplice consiste nell'utilizzo di acido nitrico al 65% diluito con acqua in parti uguali. La rimozione dell'LBE come del Pb, Bi ed ossidi relativi è rapida ed efficace per immersione del componente nella soluzione, ma va attentamente controllata per limitare i fenomeni corrosivi della superficie metallica da pulire. La velocità di reazione può essere controllata in certi limiti variando la concentrazione dell'acido e/o la temperatura del processo (a temperatura ambiente 50 micron di LBE sono rimossi in circa 5 minuti).

Elementi negativi sono l'emissione di idrogeno che va adeguatamente smaltito, l'intrinseca pericolosità del reagente ed il fatto che se il componente presenta delle superfici non contaminate, esse vanno adeguatamente protette durante l' operazione.

Per quanto riguarda lo smaltimento, una volta diminuita l'efficacia della soluzione, essa può essere neutralizzata con una base (soluzione di NaOH ad es.), e fatta evaporare ottenendo nitrati solidi quale rifiuto finale.

Una soluzione alternativa che, pur richiedendo tempi di reazione relativi circa 5-6 volte più lunghi (per 50 micron di LBE i tempi sono di circa 30 minuti), è quella che utilizza una miscela di alcool etilico (C₂H₅OH), perossido di idrogeno (H₂O₂) e acido acetico (CH₃COOH) in parti uguali.

L'alcool etilico ha, tra l'altro, la funzione di rallentare la reazione mentre il perossido d'idrogeno rende l'ambiente maggiormente ossidante e l'acido acetico rimuove l'LBE , il Pb, il Bi e gli eventuali ossidi se intrappolati nella lega. La soluzione non rimuove invece gli ossidi aderenti direttamente alla superficie metallica in quanto non li discioglie, in questo caso può essere utile un veloce successivo passaggio in soluzione nitrica diluita.

Anche in questo caso l'idrogeno che si forma via via, va rimosso. Il vantaggio rispetto all' uso dell' acido nitrico, malgrado i tempi di reazione più lunghi, è la maggiore controllabilità del processo di rimozione e la minore aggressività nei confronti delle superfici metalliche.

Contrariamente alla soluzione nitrica che è stabile e può essere preparata in anticipo, quella acetica è instabile e va miscelata al momento dell'utilizzo e, anche se non completamente sfruttata, si degrada rapidamente.

Lo smaltimento avviene dopo la neutralizzazione (tramite soluzione di NaOH per es.) ed evaporazione, in questo caso la miscela solida da smaltire contiene tipicamente acetati.

In entrambe le tipologie di pulizia, il componente estratto dal bagno deve essere lavato in etanolo per rimuovere i residui delle soluzioni, ed in alcuni casi può essere necessario effettuare questa operazione in vasca ad ultrasuoni per alcuni minuti. In ogni caso alla fine di entrambi i processi è necessario un lavaggio del componente in acqua.

Per l'asportazione specifica dei soli ossidi residui di Pb e Bi aderenti alle superfici metalliche (a valle della rimozione del piombo e/o LBE), sono disponibili soluzioni e prodotti commerciali descritti in diversi brevetti che utilizzano generalmente miscele di EDTA (acido etilendiamminotetraacetico), citrato di ammonio, acido ascorbico, tensioattivi ed acqua (ad es. per 1,2 l di acqua sono stati proposti rispettivamente EDTA 160 g, citrato di ammonio 15g, acido ascorbico 15g, tensioattivo Triton x-100 3 ml) .

Non ci risultano, in questo caso, sperimentazioni di laboratorio volte a caratterizzare la composizione ottimale di questi prodotti per la pulizia di acciai specifici utilizzati a livello impiantistico, e/o valutazioni riguardo all'efficacia della rimozione degli ossidi e dell'aggressività verso le superfici.

3.4. Generalità sui sistemi di rimozione dell' LBE, del piombo, dei suoi ossidi e leghe da componenti di medie e grandi dimensioni

L'unica differenza nelle modalità di pulizia di componenti di medie e grandi dimensioni (tubazioni, sezioni di prova, pompe, scambiatori, ecc.) è nel fatto che la loro movimentazione è difficile, se non impossibile in alcuni casi, per questioni oggettive (ingombro, peso, ecc.).

Possiamo distinguere alcuni casi:

- componenti smontabili e movimentabili nell'area di un impianto: in questo caso è preferibile realizzare un' area dedicata alla pulizia nelle immediate vicinanze
- componenti non rimovibili e non ispezionabili: in questo caso è necessario prevedere in fase progettuale, la possibilità di intercettazione ed isolamento dall'impianto per una pulizia in loco
- componenti non rimovibili ma ispezionabili: oltre all' intercettazione ed isolamento è possibile l' intervento mediante sistemi manuali e/o remotizzati a controllo diretto.

3.4.1. Componenti smontabili e movimentabili.

In questo caso, se si prevede nella zona adiacente all'impianto una facility di pulitura, essa può consistere di una vasca od un serbatoio di contenimento di acciaio inox. E' necessario che il sistema sia munito di finestre di ispezione e di sistemi di rimozione dei gas e di drenaggio dei liquidi di processo, come anche di sistemi di riscaldamento, agitazione, movimentazione e spruzzo sotto pressione degli stessi. Il contenimento va a sua volta collegato con un sistema di alimentazione dove vengono stoccati e preparati il liquido pulente ed i liquidi di lavaggio. Inoltre è necessario predisporre sistemi di drenaggio, filtraggio e recupero dei liquidi di processo.

E' essenziale predisporre un sistema di controllo dei gas (pressione e percentuale di idrogeno) per mantenere il sistema in sicurezza ed una verifica in continua del quantitativo di piombo ed LBE nel liquido di drenaggio per valutare l'andamento del processo ed il suo completamento.

A seconda della natura del componente (dimensioni, geometria, complessità strutturale, ecc.) e dei tempi di intervento richiesti, esso può essere immerso nella soluzione di lavaggio in maniera statica per il tempo necessario, oppure in soluzione fluente o spruzzata mediante iniezione sotto pressione; a temperatura ambiente o a temperature più elevate per rendere più rapido ed efficace il processo.

Nel caso di componenti complessi (ad es. le serpentine di uno scambiatore), può essere necessario prevedere degli attacchi muniti di pompe per far circolare i liquidi all'interno.

Tra i fluidi di processo utilizzabili per piombo ed LBE, a seconda delle esigenze operative è possibile scegliere: soluzioni di perossido d'idrogeno, etanolo e acido acetico oppure, qualora si vogliano tempi più ristretti di operazione, i soli perossido d'idrogeno ed acido acetico. Un'alternativa più aggressiva è l'uso di acido nitrico diluito. Per la rimozione degli ossidi invece va usata di preferenza la soluzione contenente l'EDTA. Si tratta su larga scala delle stesse soluzioni testate per la pulizia in laboratorio.

In questo caso il processo consiste di una prima fase in cui il componente viene chiuso nel contenimento e tramite gli iniettori irrorato col fluido di processo e/o sommerso in esso per il tempo necessario, a temperatura ambiente o più elevata. Successivamente il sistema è drenato, (il liquido, è filtrato e recuperato e viene esaminato per valutarne l'efficacia residua). Sono poi effettuati uno o più lavaggi con acqua che è anch'essa trattata. A seconda delle necessità può essere necessario un trattamento ulteriore con altro reagente (ad es. prima perossido d'idrogeno ed acido acetico e successivamente acido nitrico diluito o, in presenza di ossidi, soluzione con EDTA) fino a pulizia completa.

Rimane comunque possibile, ad integrazione e/o sostituzione della procedura "umida" sopra descritta, pulire con metodi "meccanici" le superfici accessibili dei componenti se ciò è consentito progettualmente.

3.4.2. Componenti non rimovibili e non ispezionabili.

Fatto salvo quanto detto in precedenza, in questo caso è necessario in ogni intervenire sull'impianto, intercettando gli accessi al componente da pulire e collegandolo ad un sistema esterno.

Esso sarà formato da più serbatoi di fluidi di processo e lavaggio, muniti di drenaggi e sistemi di sicurezza e controllo che saranno di volta in volta collegati al componente.

Un sistema di pompaggio farà fluire i fluidi di processo attraverso il componente in singoli circuiti chiusi fino al raggiungimento dello scopo.

In questo caso il processo sarà suddiviso in diverse fasi che si susseguono fino al lavaggio finale.

In questo caso, un controllo del quantitativo di LBE, Pb od ossidi residui può essere effettuato chimicamente, a valle del processo, con una soluzione vergine per la pulizia da usare come controllo o, con metodi diretti (endoscopia) in caso di componenti dalla geometria complessa.

3.4.3. Componenti non rimovibili e ispezionabili

A differenza di quanto sopra detto, l'ispezionabilità del componente consente l'intervento umano diretto o remotizzato.

Qui, l'opzione di pulizia "a secco" è più praticabile, ed a questo scopo sono utilizzabili tecniche speciali commerciali, già sviluppate per il decommissioning di impianti nucleari, manutenzione di impianti chimici e/o petroliferi ecc. .

Esse consentono, con apposite attrezzature remotizzabili che utilizzano ad es. speciali abrasivi a base polimerica (NuVision engineering), spazzole meccaniche, oppure sistemi portatili e brandeggiabili (Pentek), di pulire le superfici metalliche al grado desiderato senza sollevare polveri e/o altri inquinanti, conformemente alle specifiche di grado nucleare ed alle normative ambientali. Ciò è realizzato tramite la contestuale aspirazione e relativo filtraggio del particolato generato dal processo di ablazione superficiale durante la pulizia.

Qualora invece si ipotizzasse l'opzione "umida", l'approccio deve essere necessariamente diverso di volta in volta a seconda delle dimensioni e della forma dei componenti. Infatti se abbiamo ad esempio a che fare con un serbatoio cilindrico verticale apribile dall'alto, può essere necessario realizzare un sistema consistente in un tubo lungo quanto il cilindro stesso collocato lungo il suo asse con ugelli laterali che spruzzano il fluido sotto pressione verso la sua superficie, e questo per aumentare l'efficacia del processo e ridurre la quantità di liquido pulente.

Ovviamente in fase progettuale è necessario quantomeno scegliere il sistema di pulizia che si pensa di utilizzare e tenerne conto nella fase realizzativa.

3.5. Considerazioni generali

Oltre alle indicazioni precedenti relative alla specifica rimozione di Pb, LBE e relativi ossidi, potremmo essere comunque in presenza di ossidazione delle superfici degli acciai impiegati e, nel caso generale anche di una contaminazione superficiale.

In letteratura e nei numerosi brevetti commerciali, utilizzati anche per il decommissioning, si utilizza un metodo comune che è suddiviso in due fasi, una che impiega una soluzione caustica ed un ossidante e la successiva di tipo acido più o meno aggressivo.

Agli albori era invalso l'utilizzo di:

- a) soluzione alcalina (NaOH 20%) + ossidante (KMnO₄ 1%) a 90 °C per 15 min.
 - b) bagno acido (HCl 2%) a 90 °C per 5-10 min.
- dove il bagno acido a seconda della tipologia di acciaio poteva anche utilizzare l'acido nitrico od il solforico.

Successivamente sono state proposte procedure simili quali:

- a) soluzione alcalina (NaOH 10%) + ossidante (KMnO₄ 5%) a 90 °C
- b) soluzione acquosa di citrato di ammonio 5% + acido citrico 2% + EDTA "Versene" 0.5% a 90 °C

oppure:

- a) soluzione alcalina (NaOH da 1 a 20%) + ossidante (KMnO₄ 3%) a 90 °C
- b) soluzione acquosa di acido ossalico 25 g/l + citrato d'ammonio 50 g/l + solfato ferrico 2 g/l e dietil tiourea 1 g/l

meno aggressive nei confronti degli acciai e più controllabili rispetto a quelle che utilizzano acidi "forti".

Tra le altre varianti possibili del metodo, sperimentate con successo, vi sono anche quelle che utilizzano come ossidante il perossido d'idrogeno, oppure che invece della tradizionale soluzione alcalina, effettuano il primo attacco in base acida.

In bibliografia sono indicati numerosi e dettagliati brevetti che descrivono con dovizia di particolari i metodi suesposti e possono essere utili per trarre spunto sulle modalità applicative dei relativi metodi di pulizia, essenziale nei casi in cui sia richiesta una efficace procedura di decontaminazione.

3.6. Gestione dei residui liquidi e solidi derivanti dalle operazioni di pulizia

I reflui liquidi finali derivanti dal drenaggio successivo alla pulizia, una volta che siano state filtrate e recuperate le soluzioni riutilizzabili, sono stoccati secondo le norme di sicurezza previste.

I prodotti di filtraggio vanno direttamente allo stoccaggio quali rifiuti solidi.

A questo punto, a seconda delle esigenze e dei costi è possibile destinare i reflui ad un trattamento esterno da parte di ditte specializzate o effettuare un pretrattamento all'interno riducendo i volumi e le tipologie di materiali da destinare allo smaltimento finale.

Ad es., una volta misurato il grado di acidità del refluo è possibile con aggiunta di soluzione acida e/o alcalina a seconda dei casi riportarlo alla neutralità e successivamente, facendo evaporare la parte acquosa (con eventuale separazione degli alcool) concentrare i sali ed il materiale in sospensione allo stato solido. Ciò consente di ridurre drasticamente i volumi in gioco. Ovviamente il residuo solido

| | | | | | |
|--|---------------------------------|-------------|-----------------|-------------|-----------|
|  Ricerca Sistema Elettrico | Sigla di identificazione | Rev. | Distrib. | Pag. | di |
| | NNFISS – LP3 - 021 | 0 | L | 20 | 25 |

concentrato va trattato come materiale tossico nocivo per l' elevata concentrazione di Pb e metalli pesanti.

Qualora invece si voglia recuperare il Pb od il Bi presenti in soluzione, sono disponibili diversi metodi, alcuni dei quali descritti in bibliografia, valutandone accuratamente i costi. In questo caso le soluzioni depurate del piombo vanno comunque trattate per la rimozione degli altri ossidi metallici.

Più semplice risulta il trattamento dei residui solidi dovuti alla procedura di pulizia "a secco", in quanto direttamente trattenuti dai filtri dei sistemi di depurazione. Essi possono quindi essere conferiti direttamente ad uno stoccaggio intermedio da cui vengono poi inviati all' esterno per lo smaltimento finale, essendo costituiti principalmente da polveri di lega, Pb, Bi, acciaio e suoi ossidi metallici.

3.7. Esempio concettuale di integrazione delle procedure di pulizia

Un esempio, presente in bibliografia, è quello relativo all' "LBE test facility" dell' Idaho National Laboratory. Nel documento relativo ai requisiti di progettazione, i sistemi di supporto della facility comprendono anche il sistema di pulizia (che utilizza perossido d' idrogeno ed acido acetico) ed i suoi sottosistemi di stoccaggio e trattamento dei rifiuti pericolosi. In questo caso il sistema consente di conseguire anche un ulteriore obiettivo: permettere il passaggio in sicurezza, da una configurazione di lavoro sperimentale con una lega ad un' altra, semplicemente drenando, effettuando la pulizia e ricaricando nuovamente l' impianto.

L' approccio è quindi quello di trattare il tema della pulizia in fase progettuale, in modo da rendere possibili, per tutti i componenti che lo richiedano, interventi adeguati. Inoltre ciò consente di definire in maniera trasparente i costi delle procedure richieste facendo emergere eventuali conflitti di gestione, specialmente su componenti complessi o collocati in posizioni difficili negli impianti, che in questa fase possono essere ancora affrontati e risolti.

In ogni caso, queste tematiche, probabilmente per la loro natura puramente applicativa e ormai consolidata da un punto di vista tecnico, non sono molto trattate in letteratura. Come d' altronde l' accento è sempre posto su come realizzare le facility che diano la possibilità di effettuare le necessarie prove sperimentali nelle migliori condizioni, piuttosto che come le stesse vadano messe in sicurezza e/o ripulite o dismesse; ed inoltre i costi relativi raramente fanno parte dei budget sperimentali.

Nel caso di impianti che usano Pb o LBE, i requisiti di sicurezza, sui limiti di esposizione, l' inquinamento da polveri, gas ecc. sono molto stringenti. Un approccio preventivo al cleaning può influire fortemente sul poter continuare o meno ad utilizzare un impianto sperimentale da un certo punto in poi della sua vita utile, specialmente se si tiene conto dei tempi e costi che le pulizie manuali possono richiedere.

3.8. Proposte operative a supporto di una facility di pulizia per impianti convenzionali a Pb ed LBE.

Da quanto sinora esposto, si evince che sono già disponibili e testati diversi metodi di pulizia che coprono le necessità degli impianti sperimentali convenzionali che utilizzino Pb ed LBE.

La ricerca e la sperimentazione di laboratorio dovrebbe invece soffermarsi sugli aspetti applicativi e di ottimizzazione dei singoli metodi.

Dovrebbero essere sperimentate a livello di laboratorio tutte le soluzioni indicate con i materiali effettivamente utilizzati negli impianti e le condizioni previste per la pulizia. Tutto ciò per ottimizzare le composizioni, le concentrazioni, le temperature delle soluzioni per determinarne i tempi reali di processo, in quanto una verifica in condizioni operative di tutti i parametri del caso è indispensabile prima di progettare un metodo efficace di pulizia.

Anzitutto va definito un protocollo sperimentale di utilizzo delle varie soluzioni disponibili, eventualmente applicate in successione, a seconda del tipo di impurezza da rimuovere.

Va inoltre verificata anche la modalità di interazione tra soluzione e pezzo da pulire, se ad esempio è sufficiente bagnare la sua superficie, o è necessario uno spruzzo in pressione od un' atomizzazione oppure ancora l'immersione o lo sfregamento.

Va poi certificata, per ogni tipologia di soluzione e di materiale da pulire, l'aggressività in termini di corrosione ed eventuale danneggiamento superficiale.

Acquisita questa griglia di informazioni testate e verificate, è possibile, conoscendo la tipologia, dimensioni e caratteristiche geometriche del componente, progettare con cognizione di causa un efficace sistema di pulizia.

Avendo poi a disposizione, l'intero inventario dei componenti è possibile raggrupparli in insiemi omogenei che possano essere trattati allo stesso modo.

Infine con queste informazioni è possibile quantificare i costi ed i tempi dell'intero processo, valutando tra le varie alternative disponibili qual'è la più efficace e/o conveniente.

Nella successiva Tab. 4 sono brevemente sintetizzati i vari aspetti sia positivi che negativi dei metodi sino a qui descritti.

| <u>Processo</u> | <u>Vantaggi</u> | <u>Svantaggi</u> |
|---|---|---|
| Glicerina ed olio di silicone | 6) Economicità nella rimozione dell' LBE 7) Relativa rapidità ed efficacia 8) Recupero integrale del fluido di processo mediante filtraggio | 4) Utilizzabile esclusivamente in laboratorio e per piccoli componenti 5) Non rimuove Pb e Bi metallici 6) Non rimuove gli ossidi 7) Non adatta a geometrie complesse e piccole cavità 8) E' necessario lavorare in temperatura |
| Acidi forti diluiti: acido nitrico, cloridrico, ecc. | 5) Efficacia 6) Elevata velocità di reazione 7) Adatto a qualsiasi tipo di geometria del componente 8) Rimozione degli ossidi | 7) Elevata pericolosità 8) Emissione di idrogeno 9) Costo 10) Criticità dei tempi di processo 11) Alta aggressività superficiale e possibilità di corrosione 12) Soluzione a perdere da neutralizzare per lo smaltimento |
| a) Acidi deboli diluiti con coadiuvanti: acido acetico + perossido d'idrogeno con o senza aggiunta di alcool etilico | 6) Efficacia 7) Velocità di reazione controllabile facilmente (in funzione della quantità di alcool che la rallenta) | 5) Media pericolosità 6) Emissione di idrogeno 7) Costo 8) Soluzione a perdere da neutralizzare per lo |

| | | |
|--|---|---|
| | 8) Bassa aggressività superficiale 9) Adatto a qualsiasi tipo di geometria del componente | smaltimento 9) Non rimuove gli ossidi |
| b) Acidi deboli diluiti con coadiuvanti: acido etilendiamminotetraacetico (EDTA) + citrato di ammonio + acido ascorbico + tensioattivi | 1) Efficacia nella rimozione degli ossidi 2) Scarsa pericolosità 3) Controllabilità della velocità di reazione 4) Bassa aggressività superficiale | 1) Non rimuove LBE, Pb e Bi metallici 2) Soluzione a perdere da neutralizzare per lo smaltimento |
| Bagni di soluzione alcalina 1) e successivo attacco acido : o forte 2) o debole 3)-4): 1) $KMnO_4 + NaOH$ 2) HCl o HNO_3 3) EDTA + citrato d'ammonio + acido citrico 4) acido ossalico + citrato d'ammonio ecc. | 1) Efficacia nella rimozione di Pb, Lbe ed ossidi 2) Efficacia nella decontaminazione 3) Nel caso di acidi deboli, scarsa aggressività e facilità di controllo della reazione | 1) Media pericolosità 2) Emissione di idrogeno 3) Costo 4) Soluzione a perdere da neutralizzare per lo smaltimento 5) E' necessario lavorare in temperatura |

Tab. 4 - Confronto tra i principali processi di pulizia dal piombo ed LBE e loro ossidi.

| | | | | | |
|--|---------------------------------|-------------|-----------------|-------------|-----------|
|  Ricerca Sistema Elettrico | Sigla di identificazione | Rev. | Distrib. | Pag. | di |
| | NNFISS – LP3 - 021 | 0 | L | 23 | 25 |

Bibliografia

- 1) Thermal decomposition and kinetic analysis of sodium propoxides. K. Chandran et al. Journal of Nuclear Materials 374 (2008) 158-167
- 2) Developments in sodium technology. R.D. Kale et al. Current Science, Vol. 86, N° 10 marzo 2004
- 3) The status of sodium cleaning processes in the LMFBR program USA. G.R. Taylor et al. Westinghouse Advanced Reactors Division and U.S. Atomic Energy Commission, RDT internal report 29/03/1973 AEC contract AT(11-1)-3045
- 4) Sodium removal & decontamination process and decommissioning considerations for the PFBR components. M. Rajan et al. Indira Gandhi Centre for Atomic research (IGCAR) Kalpakkam – India
- 5) Sodium cleaning in Phénix steam generator modules. O. Gastaldi et al. CEA – France
- 6) Sodium removal and decontamination of components. F.H. Welch e al. , ERDA task , DOE/SF/91001-T6
- 7) Sodium removal and decontamination of components. F.H. Welch e al. , ERDA task , DOE/SF/91001- T7
- 8) Peroxide Formation and kinetics of sodium dissolution in alcohols P.Muralidaran et al. – Materials Chemistry Division – Indira Gandhi Center for Atomic Research (IGCAR) Kalpakkam – India
- 9) Short report of an accident during sodium cleanup with ethyl carbitol in a storage tank of a research facility. J. Minges et al. – FZK Karlsruhe
- 10) Information about the accident occurred near Rapsodie (13 march 1994). P. Marmonier et al. CEA, IWGFR IAEA Report 1995.
- 11) Sodium removal and decontamination of components. F.H. Welch e al. , ERDA task , DOE/SF/91001-T8
- 12) Cleaning of the equipment of residual sodium by means of water-vacuum technology. B.P. Klykov et al. – OKB Mechanical Engineering, Nizhny Novgorod, Russia
- 13) US Patent n° 4,828,760 May 9, 1989 - Method of cleaning a spent fuel assembly, Dong K. Chung et al.
- 14) Liquid sodium technology development. Kazuo Furukawa et al. – Journal of Nuclear Science and Techn., 3 (12), p. 501-515 december 1966
- 15) Sodium removal by alcohol process. S. Nakai et al. – Power reactor and nuclear fuel development corporation , Ibaraki Prefecture Japan
- 16) Synthesis and characterization of sodium alkoxides. K. Chandran et al. – Department of industrial chemistry, Algappa University, Karaikudi , India. - Bull. Mater. Sci vol. 29, n° 2, april 2006, p. 173-179, Indian Academy of Sciences.
- 17) French sodium waste storage rules. F. Baqué et al. – CEA Cadarache
- 18) Evolution of sodium technology R&D actions supporting french liquid-metal fast breeder reactors. G. Rodriguez et al. – CEA Cadarache
- 19) Fermi 1 sodium residue cleanup. L. Goodman – Fermi 1 Detroit EDISON Company , USA

| | | | | | |
|--|---------------------------------|-------------|-----------------|-------------|-----------|
|  Ricerca Sistema Elettrico | Sigla di identificazione | Rev. | Distrib. | Pag. | di |
| | NNFISS – LP3 - 021 | 0 | L | 24 | 25 |

- 20) Decommissioning of experimental breeder REACTOR-II complex, post sodium draining. J:A: Michelbacher et al. – IDAHO National Laboratory , Idaho Falls, USA
- 21) AEA TECDOC 1289: Comparative assessment of thermophysical and thermohydraulic characteristics of lead, lead bismuth and sodium coolants for fast reactors. IAEA 06/2002
- 22) IAEA TECDOC 1569: Liquid Metal Cooled Reactors: experience in design and operation. IAEA 12/2007
- 23) IAEA Proceedings of the Technical Committee Meeting on “Sodium removal and disposal from LMFRs in normal operation and in the framework of decommissioning” CEA Cadarache 3-7 nov. 1997.
- 24) IAEA TECDOC 1633: Decommissioning of fast reactors after sodium draining. AIEA 2009
- 25) IAEA TECDOC 1534: radiocative sodium waste treatment and conditioning. AIEA 01/2007
- 26) ESG-DOE-13403: Sodium reactor experiment decommissioning final report. Department of Energy – Rockwell International.
- 27) Process selection for removal of sodium from PFBR components. Sulekh Chander et al. – Nuclear System division, Indira Gandhi Centre for Atomic Research, Kalpakkam, India.
- 28) Some techniques for sodium removal in CIAE. Yuan Waimei et al. – China Institute of Atomic Energy, Beijing, China.
- 29) Sodium cleaning and disposal methods in experimental facilities. K.K. Rajan et al. - Indira Gandhi Centre for Atomic Research, Kalpakkam, India.
- 30) Study of optimal transformation of liquid effluents resulting from the destruction of radioactive sodium by water into ultimate solid wastes. G. rodriguez et al. – CEA Cadarache
- 31) Radioactive liquid waste treatment at Superphenix plant. – C. Roux et al. in International working group on fast reactor IWFGR. Aix en Provence nov. 1997.
- 32) Handbook on lead-bismuth eutectic alloy and lead properties, material compatibility, thermal-hydraulics and technologies – ed. 2007 – OECD/NEA – ISBN 978-92-64-99002-9
- 33) Cleaning lead-bismuth eutectic on surfaces of specimens after corrosion test – Yong Dai – PSI Paul Scherrer Institut – MPR-11-DY34-002-V1 – 05.08.2010
- 34) Lead-bismuth eutectic compatibility with materials in the concept of spallation target for ADS – K. Kikuchi et al. – Tokay Research Establishment – JSME International journal Series B, Vol. 47, n° 2, 2004.
- 35) Examination of Pb-Bi cleaning tchnology – Saito Shigeru et al.– Japan Atomic Energy Res. Inst. – Nihon Kikai Gakkai Nenji Taikai Koen Ronbunshu – 2002 , vol. 4, pag. 267-8
- 36) Technology for cleaning of Pb-Bi adhering to steel – Saito Shigeru et al.– Japan Atomic Energy Res. Inst. – Nihon Kikai Gakkai Nenji Taikai Koen Ronbunshu – 2004 , pag. 45
- 37) Removal of lead contaminated dusts from hard surfaces – Roger D. Lewis et al. – St. Louis University – Environmental Science and technology – vol. 40 n° 2 – 2006
- 38) US Patent n° 5,591,270 Jan 7, 1997 – Lead oxide removal method, Thomas F. D’Muhala

| | | | | | |
|--|---------------------------------|-------------|-----------------|-------------|-----------|
|  Ricerca Sistema Elettrico | Sigla di identificazione | Rev. | Distrib. | Pag. | di |
| | NNFISS – LP3 - 021 | 0 | L | 25 | 25 |

- 39) US Patent n° 5,678,232 Oct 14,1997 – Lead decontamination method, Thomas F. D’Muhala
- 40) US Patent n° 1,899,734 Feb 28,1933 – Removal of oxides from ferrous metal, F. Stockton
- 41) US Patent n° 3,496,017 Feb 17,1970 – Method and composition for decontamination of stainless steel surfaces, R. D. Weed
- 42) US Patent n° 3,873,362 Mar 25,1975 – Process for cleaning radioactively contaminated metal surfaces, R.G. Mihram et al.
- 43) US Patent n° 4,226,640 Oct. 7,1980 – Method for the chemical decontamination of nuclear reactor componens, Horst-Otto Bertholt
- 44) US Patent n° 4,587,043 May 6,1986 – Decontamination of metal surfaces in nuclear power reactors, A.P. Murray
- 45) US Patent n° 5,045,273 Sep 3,1991 – Method for chemical decontamination of the surface of a metal component in a nuclear reactor, Rainer Gassen et al.
- 46) US Patent n° 5,093,073 Mar. 3,1992 – Process for the decontamination of surfaces, E. Schenker
- 47) US Patent n° 4,481,040 Nov 6, 1984 – Process for the chemical dissolution of oxide deposits, I.R. Brookes et al.
- 48) Lead removal via soil washing and leaching – H.K. Lin et al. JOM Dec. 2001 p. 22-25
- 49) Removal of heavy metals from calcareous contaminated soil by edta leaching – N. Papassiopi et al. – Water, air and soil pollution 109: 1-15, 1999
- 50) Lead removal from water by use of activated alumina – G. Whitman – Dynamic Adsorbents Atlanta gA , USA, brochure
- 51) US Patent n° 3,013,909 Dec 19,1961 – Method of chemical decontamination of stainless steel nuclear facilities, G.P. Pancer et al.
- 52) Idaho National laboratory, Lead or LBE test facility, R&D Requirements etc. , Eric P. Loewen , May 2005, INL/EXT-05-00267
- 53) Idaho National laboratory, Lead coolant test facility tecnicl and functional requirements etc., Soli Khericha, Sep 2006, INL/EXT-06-11768
- 54) NuVision Engineering – Mooresville NC, USA – Sponge abrasive cleaning and decontamination services – brochure
- 55) Pentek Inc. – Decontamination products division – Coraopolis, Pennsylvania, USA - brochure