



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



Ministero dello Sviluppo Economico

RICERCA DI SISTEMA ELETTRICO

Prove sperimentali per la valutazione di un processo di pirometallurgia in sali fusi

*R. Calvigioni, M. Capone, A. Compagno, G. De Angelis, C. Fedeli,
G. Tiranti, E. Baicchi, L. Baldi, A. Ventura*

Report RdS/2011/96

PROVE SPERIMENTALI PER LA VALUTAZIONE DI UN PROCESSO DI PIROMETALLURGIA IN SALI FUSI

R. Calvigioni, M. Capone, A. Compagno, G. De Angelis, C. Fedeli, G. Tiranti, E. Baicchi, L. Baldi, A. Ventura - 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

Prove sperimentali per la valutazione di un processo di pirometallurgia in sali fusi

Descrittori

Tipologia del documento: Rapporto Tecnico
Collocazione contrattuale: Accordo di programma ENEA-MSE: tema di ricerca "Nuovo nucleare da fissione"
Argomenti trattati: Trasmutazione e partizione nucleari

Sommario

Ai fini di una ricerca sul recupero degli attinidi dal combustibile nucleare irraggiato è stato allestito un impianto pilota di elettrorefinazione in sali fusi, denominato PYREL II, per lo studio della separazione dell'uranio dagli attinidi minori. Prove "a freddo" condotte utilizzando metalli di transizione (ferro e nichel) e metalli delle terre rare (lantanio) hanno permesso di stabilire attraverso quali processi avviene l'elettrodeposizione ad un catodo solido immerso in un sale eutettico costituito da LiCl-KCl.

Viene data inizialmente un'accurata descrizione dell'impianto, con dettagli sui suoi componenti e indicazione della funzione da essi svolta, mentre, per ciascuna esperienza, vengono dettagliate le condizioni sperimentali (densità di corrente, dimensioni del catodo, velocità di agitazione, etc.) e sono tabellati i risultati ottenuti.

Per l'elemento di maggior interesse - l'uranio - si prevede un comportamento intermedio tra i metalli di transizione e le terre rare, che permette di definire tale elemento come "elettrotrasportabile" al catodo, quindi purificabile dal plutonio e dagli attinidi minori.

Contemporaneamente alle campagne sperimentali sull'impianto Pyrel II, è stato progettato, e conseguentemente dato l'avvio alla realizzazione dell'impianto Pyrel III, analogo al precedente ma con modifiche migliorative, destinato a future esperienze di elettrorefinazione di ossidi metallici.

Note: Lavoro svolto in esecuzione della linea progettuale I.P4 - Obiettivo E, PAR2008-09

Autori: Roberto Calvigioni, Mauro Capone, Alfonso Compagno, Giorgio De Angelis, Carlo Fedeli, Giuliano Tiranti, Elio Baicchi, Luciano Baldi, Alessandro Ventura.

Copia n.

In carico a:

| REV. | DESCRIZIONE | DATA | NOME | REDAZIONE | CONVALIDA | APPROVAZIONE |
|------|-------------|------------|-------|---------------|-----------|--------------|
| 2 | | | NOME | | | |
| | | | FIRMA | | | |
| 1 | | | NOME | | | |
| | | | FIRMA | | | |
| 0 | EMISSIONE | 16-09-2011 | NOME | G. De Angelis | A. Luce | P. Meloni |
| | | | FIRMA | | | |

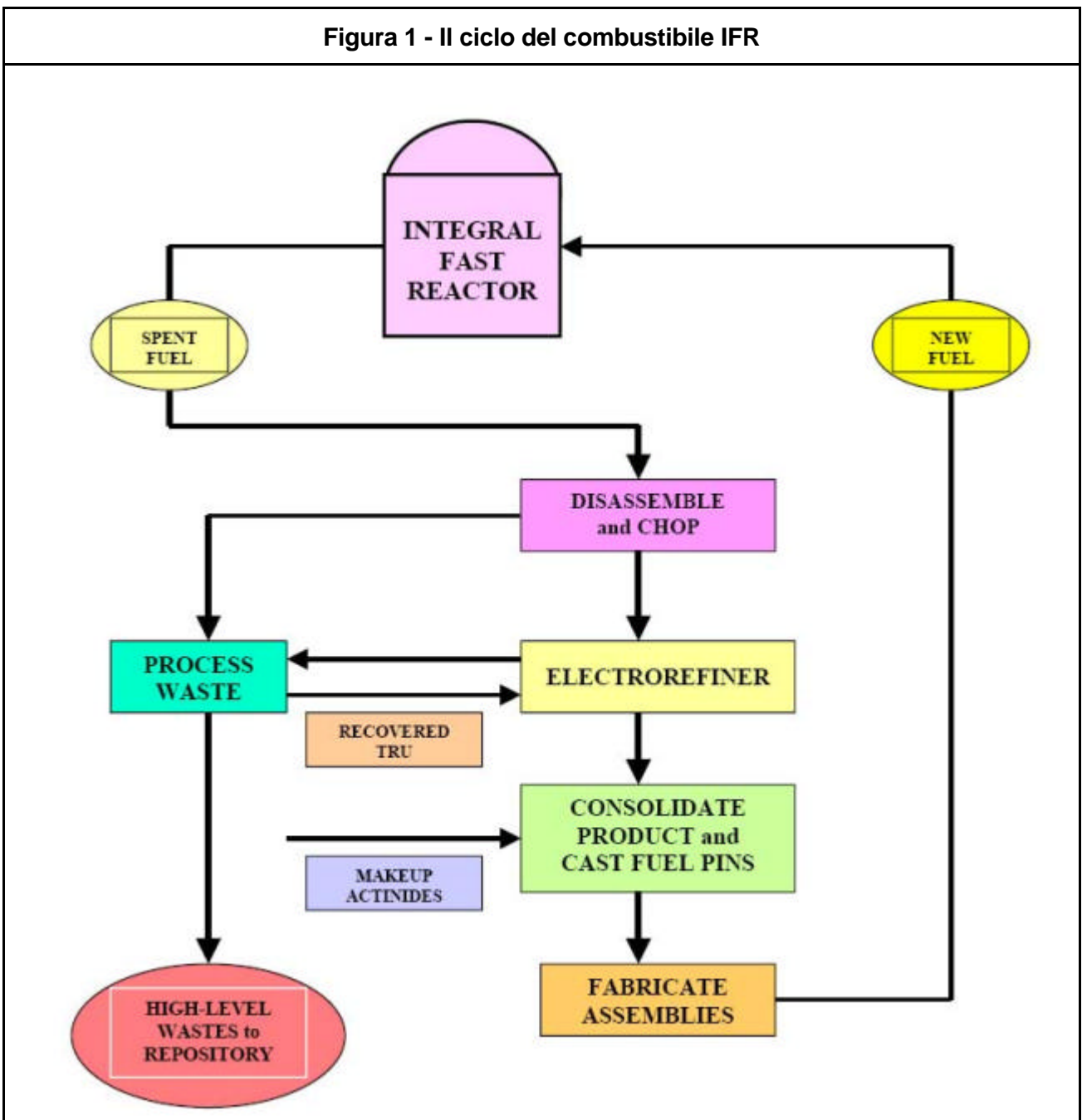
Indice

| | |
|---|-----------|
| 1. INTRODUZIONE: SVILUPPO DELLA TECNOLOGIA DI PIROMETALLURGIA IN SALI FUSI | 3 |
| 2. ATTIVITA' ENEA NELL'AMBITO DEI PROGRAMMI EUROPEI EUROPART E ACSEPT | 6 |
| 3. ATTIVITA' ENEA NELL'AMBITO DELL'ACCORDO DI PROGRAMMA ENEA-MSE | 8 |
| 3.1 L'impianto pilota Pyrel II quale elettrolizzatore per studi di processo | 8 |
| 3.1.1 Componenti principali dell'impianto Pyrel II | 13 |
| 3.1.2 Scelta dei materiali adatti per le operazioni di impianto | 20 |
| 3.1.3 Prove funzionali | 24 |
| 3.1.3.1 Caricamento del crogiolo con bismuto e sali | 24 |
| 3.1.3.2 Fusione del bismuto e dell'eutettico | 24 |
| 3.1.3.3 Miscelazione delle fasi liquide | 25 |
| 3.1.3.4 Rimozione dell'umidità residua dall'eutettico fuso | 26 |
| 3.1.3.5 Campionamento del sale e del metallo | 26 |
| 3.1.3.5.1 Fase salina | 26 |
| 3.1.3.5.2 Fase metallica | 27 |
| 3.1.4 Esperienze di elettrorefinazione | 28 |
| 3.1.4.1 Elettrorefinazione con metalli di transizione (ferro e nichel) | 34 |
| 3.1.4.2 Elettrorefinazione con metalli delle terre rare (lantanio) | 43 |
| 3.2 Realizzazione dell'impianto Pyrel III | 51 |
| 3.2.1 Caratteristiche del nuovo impianto | 51 |
| 4. Considerazioni conclusive | 54 |
| 5. Bibliografia | 55 |
| Appendice | 57 |

1. INTRODUZIONE: SVILUPPO DELLA TECNOLOGIA DI PIROMETALLURGIA IN SALI FUSI

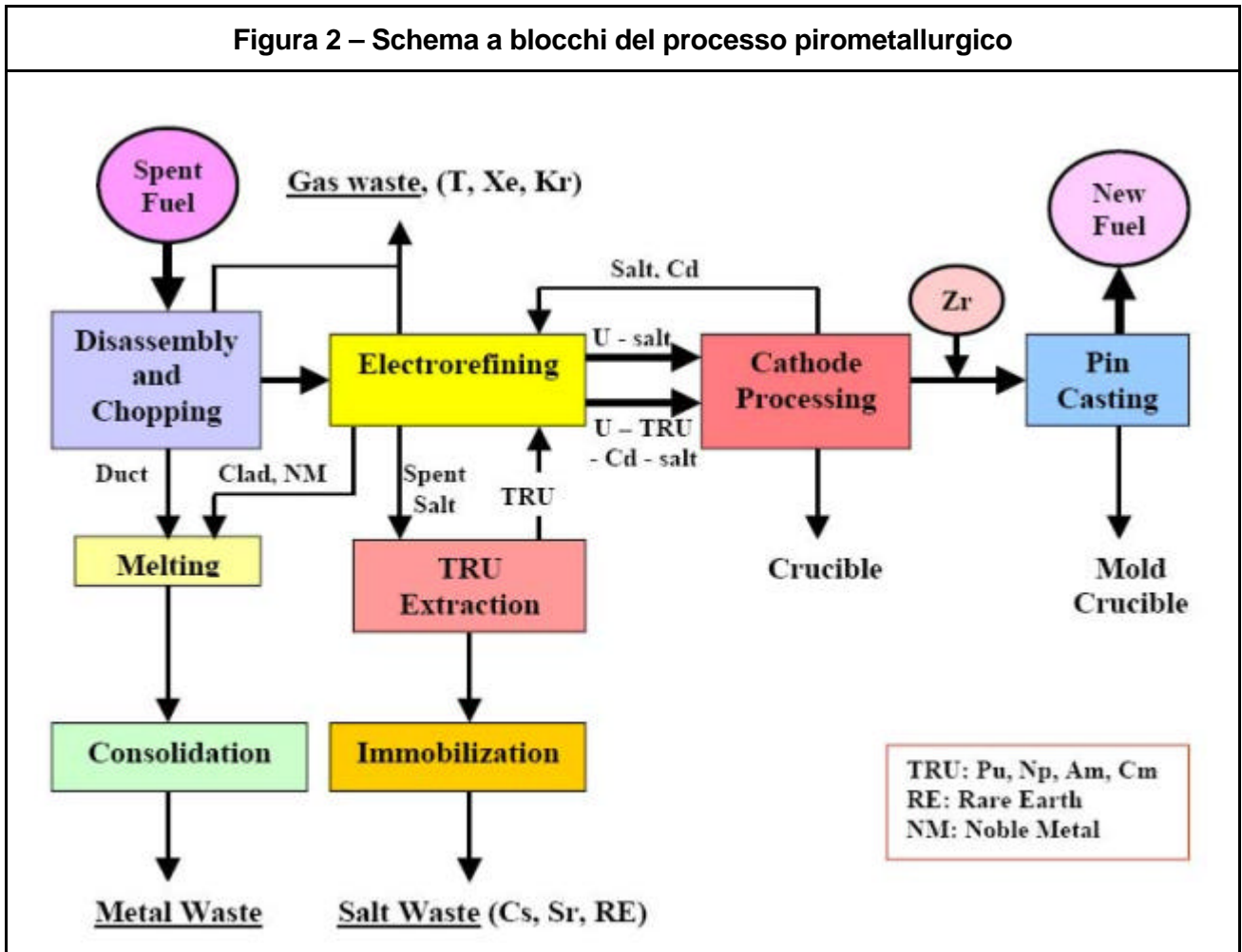
Il recupero degli attinidi dal combustibile nucleare irraggiato, come pure il riciclo di questi elementi nei reattori di potenza, è da sempre un obiettivo della ricerca nel campo nucleare. Le prime tecnologie di riprocessamento si basavano su processi in soluzione acquosa per il recupero di plutonio da impiegare in ordigni nucleari. Il processo PUREX (Plutonium Uranium Extraction), sviluppato all'inizio degli anni 50, è stato usato negli Stati Uniti sia per scopi civili che militari.

Figura 1 - Il ciclo del combustibile IFR



Il programma americano IFR (*Integral Fast Reactor*) rappresenta oggi un sistema innovativo integrato per il riciclaggio del combustibile esaurito, e si basa su un procedimento combinato di pirometallurgia e di elettrochimica (“*pyroprocessing*”) (Figura 1). Obiettivo nello sviluppo di questa tecnologia è stato quello 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 *limitare 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*.

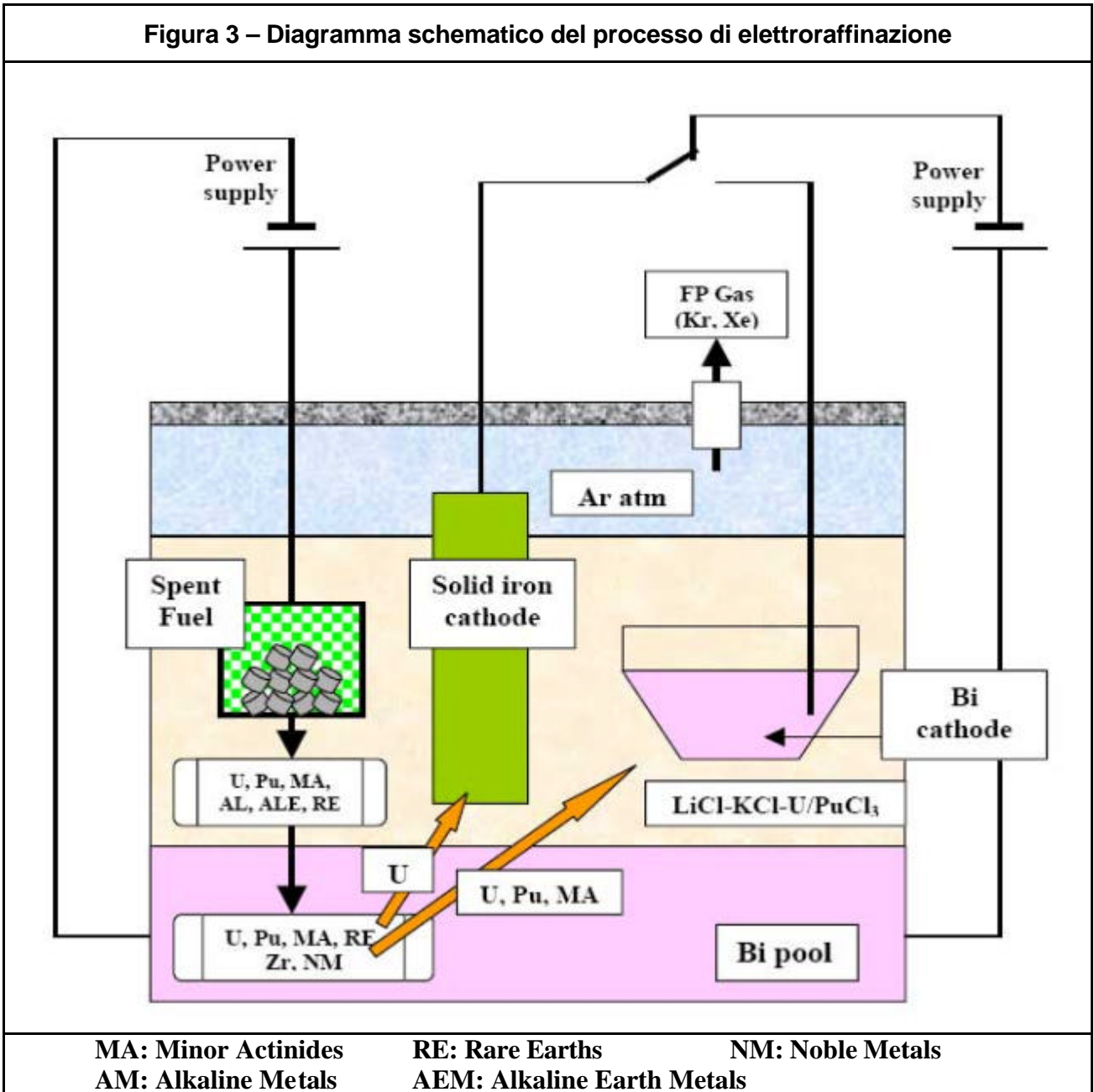
Figura 2 – Schema a blocchi del processo pirometallurgico



Inoltre, con il venir meno dei requisiti di estrema purezza per il combustibile nucleare, *il recupero degli attinidi minori (Np, Am, Cm) avviene simultaneamente al plutonio*, grazie alle proprietà termodinamiche del sistema di sali fusi in cui opera l’elettrorefinatore. Le caratteristiche di questi ultimi offrono altri importanti vantaggi: la notevole stabilità alle radiazioni consente il riprocessamento di combustibile esaurito ad elevata attività (combustibile con un tempo di raffreddamento breve), senza che questo comporti un

aumento dei rifiuti prodotti; poiché il sale fuso non è un moderatore di neutroni (a differenza dell'acqua), può essere trattata, al confronto, una grande quantità di materiale fissile, il che si ripercuote sulla compattezza ed economicità degli apparati sperimentali utilizzati. Inoltre è ridotto il numero degli stadi di conversione chimica, grazie all'eliminazione del ciclo solido - soluzione acquosa – solido, necessario nei processi in fase acquosa, ed i rifiuti con prodotti di fissione si presentano in forma secca e concentrata, quindi più facilmente gestibili.

Figura 3 – Diagramma schematico del processo di elettrorefinazione



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 2). Si tratta di un processo a più stadi, che inizia

con lo smantellamento ed il sezionamento degli elementi di combustibile irraggiato, 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 3) ha il compito di separare gli attinidi dai prodotti di fissione presenti nel combustibile esaurito [1]. 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.

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).

2. ATTIVITA' ENEA NELL'AMBITO DEI PROGRAMMI EUROPEI EUROPART E ACSEPT

Nell'ambito del Programma EUROPART (1.1.2004 – 31.3.2007), che ha visto coinvolti laboratori e centri di ricerca di diversi paesi europei, e la partecipazione (senza contributo finanziario) di Stati Uniti, Giappone ed Australia, erano previste attività di ricerca (finanziate al 50%) relative allo studio dei processi di idrometallurgia e pirometallurgia.

Il contributo ENEA al programma di pirometallurgia era basato su uno studio del procedimento di elettrorefinazione che, con l'ausilio di un programma di modellizzazione, permettesse di acquisire utili informazioni riguardo a:

- comprensione dei fenomeni chimico-fisici che si verificano in fase salina e in fase metallo fuso (bismuto);
- definizione delle prestazioni di un elettrorefinatore con riferimento alle diverse modalità operative: trasporto diretto al catodo (solido o di metallo fuso); dissoluzione anodica; dissoluzione diretta (nel metallo fuso); deposizione catodica; strippaggio catodico; purificazione dell'eutettico;
- valutazione dell'efficacia del processo di elettrorefinazione nella separazione delle varie classi di metalli che costituiscono il combustibile nucleare esaurito (metalli alcalini, AL, alcalino-terrosi, ALE, terre rare, RE, metalli di transizione, TM, metalli nobili, NM).

Per la realizzazione del programma di cui sopra è stata effettuata una serie di campagne sperimentali su un impianto (PYREL II), che lavora "a freddo", utilizzando alcuni lantanidi, nonché metalli alcalini, alcalino-terrosi, elementi di transizione e metalli nobili [2]. L'impianto è stato allestito presso il Centro Ricerche ENEA Brasimone.

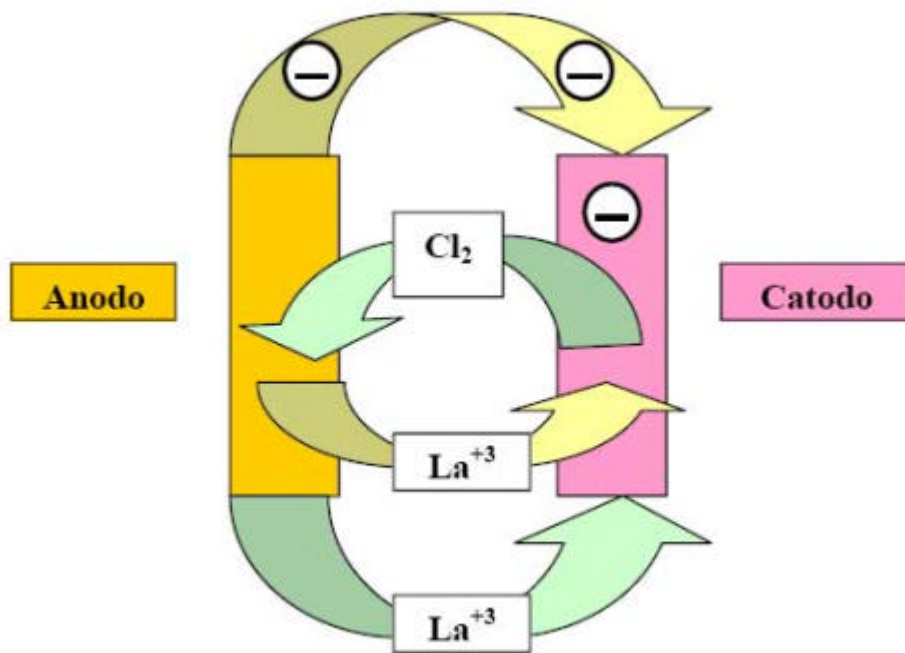
La maggior parte dei test sono stati condotti eseguendo prove di elettrorefinazione tra un cestello di metallo forato (*Fuel Dissolution Basket*, FDB) che fungeva da anodo, ed un catodo solido (*Solid Steel Cathode*, SSC), ambedue immersi in un sale fuso (miscela di eutettico LiCl-KCl, nel rapporto 59-41 moli %), sovrastante un bagno di bismuto fuso, alla temperatura di esercizio di 460°C. Il crogiolo in acciaio inox contenente il bagno era inserito all'interno di un contenitore, anch'esso in acciaio inox, collegato con una flangia al

pavimento di una scatola a guanti mantenuta in atmosfera di argon a basso tenore di umidità.

Nel cestello anodico erano stati preventivamente introdotti lingotti di lantano, al fine di simulare il comportamento dell'uranio. Tali prove, eseguite in ambito EUROPART e ACSEPT (quest'ultimo con inizio 1.3.2008), hanno permesso di comprendere attraverso quale meccanismo avviene l'elettrodeposizione del lantano: si tratta di due coppie di reazioni tra esse collegate, che porta, oltre alla suddetta deposizione catodica del metallo, allo sviluppo di cloro gassoso che entra nel circuito di reazione, fino a quando, aumentando la pressione del gas, lo stesso fuoriesce dal crogiolo.

Tale processo, schematizzato nella Figura 4, non è, fortunatamente, quello che si verifica nel caso dell'uranio (almeno stando a quanto riportato dalla letteratura sull'argomento), il quale si deposita secondo un meccanismo, più diretto, di ossidazione anodica del metallo ad uranio trivalente, e di riduzione catodica di quest'ultimo.

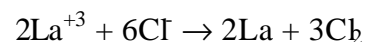
Figura 4 – Schema del meccanismo alla base della deposizione di lantano al catodo solido



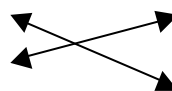
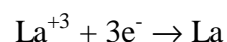
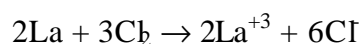
Reazioni anodiche:

Reazioni catodiche:

LOOP 1



LOOP 2



3. ATTIVITA' ENEA NELL'AMBITO DELL'ACCORDO DI PROGRAMMA ENEA-MSE

L'attività, sinergica e complementare a quella effettuata nell'ambito di EUROPART e ACSEPT, ha riguardato principalmente l'elettrorefinazione di metalli di transizione (ferro e nichel) e metalli delle terre rare (lantano) mediante l'impianto pilota PYREL II.

Le prove sono state eseguite soprattutto al fine di studiare i meccanismi che regolano il trasferimento dei metalli da un cestello in acciaio forato, operante come anodo, al catodo solido immerso nel bagno di eutettico.

3.1 L'impianto pilota Pyrel II quale elettrolizzatore per studi di processo

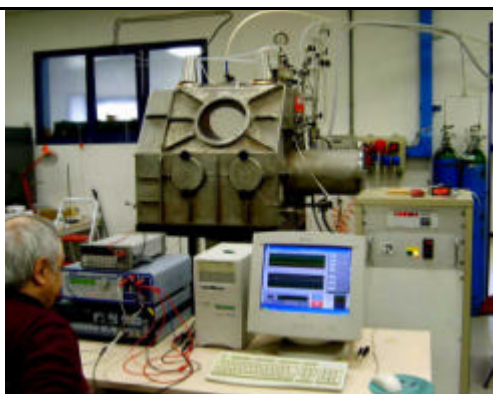
L'impianto pilota, denominato Pyrel II (Figura 5), è stato installato presso il Centro ENEA del Brasimone per lo studio dei processi pirometallurgici in condizioni "non attive". Il crogiolo dell'impianto è costituito da un cilindro in acciaio dolce (262 mm di diametro interno x 220 mm. di altezza) rivestito internamente, che viene riscaldato da 3 fasce scaldanti che avvolgono un pozzetto esterno (*vessel*), raffreddato superiormente attraverso un flusso di acqua corrente in una bobina di rame, collegato attraverso una flangia al pavimento della scatola a guanti (larga 1 m, profonda 1 m, alta 0.95 m) (Figura 6). Un flusso di argon pari a $10 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ mantiene una atmosfera caratterizzata da un basso tenore di ossigeno e di umidità.

Il crogiolo viene preventivamente caricato mediante 26.5 kg Bi (2.69 L) e 6.67 kg di sale eutettico LiCl-KCl (59-41 moli %) (4.04 L) ed opera normalmente alla temperatura di 460 °C.

Il livello del bismuto nel crogiolo è di 5.0 cm, su cui galleggiano 7.5 cm di sale. L'eutettico viene caricato in due fasi distinte, onde evitare che del sale trabocchi dal crogiolo. Dopo la prima carica e fusione del sale, quest'ultimo viene fatto raffreddare perchè solidifichi, consentendo quindi il caricamento della quantità rimanente di sale in condizioni di sicurezza [3].

La flangia superiore del contenitore del crogiolo (Figura 7) presenta otto fori da 50 mm di diametro, necessari per l'agitatore ad asta verticale, il tubo contenente le termocoppie, il cestello anodico (*fuel dissolution basket*, FDB), il catodo solido (*solid steel cathode*, SSC), gli elettrodi di riferimento per l'anodo ed il catodo, l'introduzione delle aste di campionamento dei sali e del bismuto fuso, ed un foro centrale di dimensioni maggiori (150 mm) per il caricamento dei sali. Quest'ultimo permette, tra l'altro, il posizionamento di un catodo di bismuto liquido. Il catodo solido è costituito da una bacchetta in acciaio dolce, generalmente del diametro di 12 mm, inserita in un tubo-guida in modo tale che un'area superficiale pari ad almeno 22 cm^2 sia esposta all'elettrolita: il catodo è generalmente dotato sul fondo di un piattino in allumina (*catch dish*), al fine di raccogliere frammenti di deposito metallico che non aderiscono al catodo stesso. Il catodo liquido è invece costituito da un piccolo crogiolo in zirconia (30 mm diametro interno x 40 mm di altezza; dal peso di 338 g), sospeso nel sale fuso mediante tre bacchette di allumina e riempito di bismuto liquido fino ad un'altezza di 30 mm; il metallo liquido è tenuto in agitazione per mezzo di un agitatore a pale. In entrambi i casi il bismuto fuso agisce come controlettrodo. Gli elettrodi sono collegati ad un potenziostato galvanostato della Amel Instruments (Modello 7050) collegato ad un PC per la registrazione dei dati (Figura 8). Il

contenuto in ossigeno nell'atmosfera della scatola a guanti è mantenuto al di sotto di 20 ppm, mentre l'umidità sta al di sotto di 10 ppm durante tutte le operazioni. La scatola a guanti è fornita di elettrovalvole per la regolazione della pressione. E' anche equipaggiata con una box di trasferimento (lunga 50 cm x 31 cm di diametro) per limitare l'ingresso di ossigeno durante le operazioni di introduzione ed estrazione di materiali vari. Cinque termocoppie in chromel-allumel permettono la misura delle temperature con la precisione di +/- 0.5 °C durante gli esperimenti. I valori forniti dalle termocoppie vengono registrati e inviati al PC, insieme con i dati forniti da un igrometro della Mitchell Instruments.

Figura 5 - Impianto pilota Pyrel II


Veduta generale dell'impianto Pyrel II, con la scatola a guanti, il sistema di riscaldamento, il galvanostato, il monitor di controllo, le bombole di gas argon


Glove-box sotto Argon

Coibentazione esterna

Particolare della scatola a guanti in acciaio, con il vessel che contiene il crogiolo rivestito esternamente da uno strato di cerablanket

Figura 6 - Vessel di contenimento del crogiolo



Vista dall'alto



Vista dal basso



Interno del vessel



Interno vessel con il crogiolo inserito



Esterno vessel con le 3 fasce scaldanti



Esterno vessel con le 3 fasce scaldanti

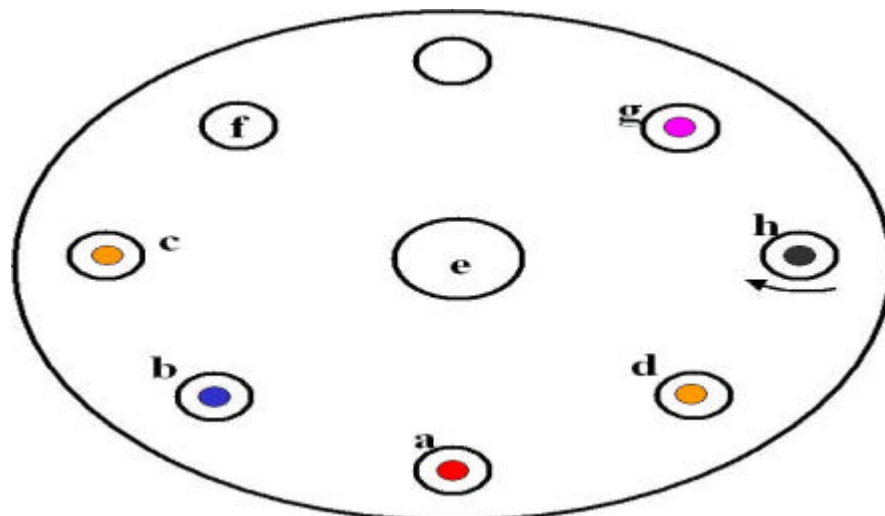
Figura 7 - Flangia superiore dell'impianto Pyrel II



Fori sulla flangia



Tubi guida inseriti



Posizioni dei vari componenti: FDB (a); SSC (b); Ref. 1 (c); Ref. 2 (d); agitatore (h); termocoppie (g); tubo guida per campionamenti (f); tubo guida per introduzione sali (e).
Distanza FDB – SSC: 8.26 cm

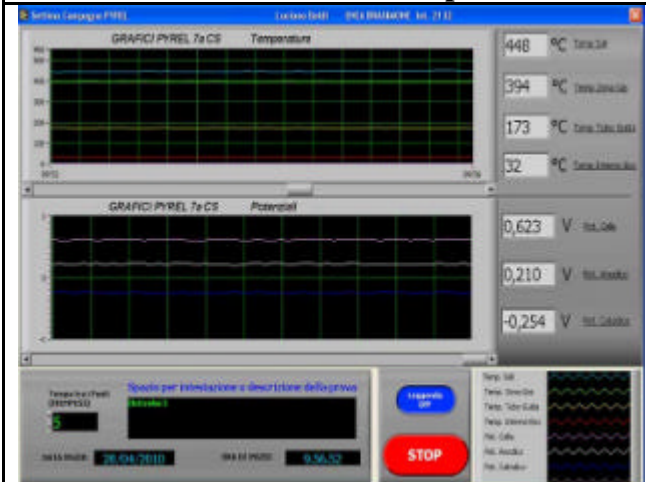
Figura 8 - Impianto Pyrel II: vista in 3D e sistema di controllo



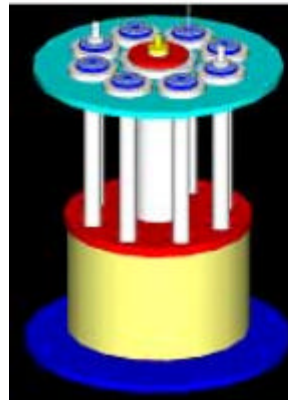
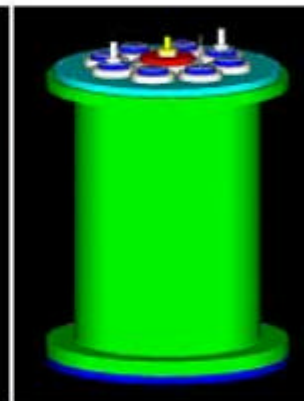
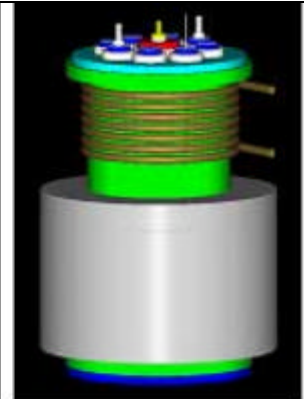
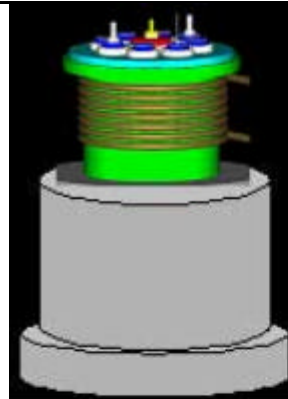
Galvanostato AMEL



PID di controllo delle temperature



Registrazione temperature (schermo superiore) e potenziali (schermo inferiore) durante una prova di elettrolisi



Vista in 3D dell'elettrorefinatore

3.1.1 Componenti principali dell'impianto Pyrel II

I principali componenti dell'elettrorefinatore sono assemblati in Figura 9. Di seguito si riporta una breve descrizione degli stessi.

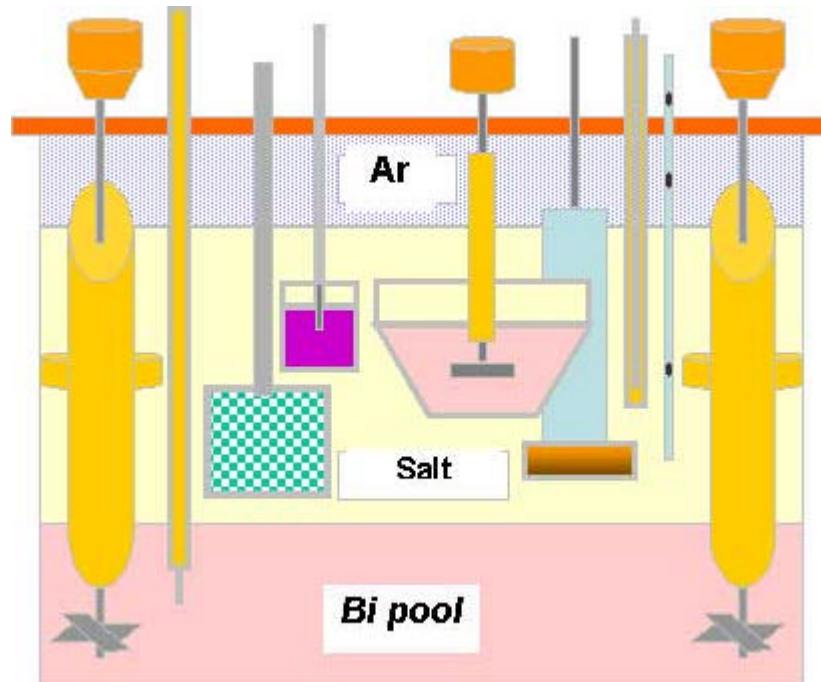
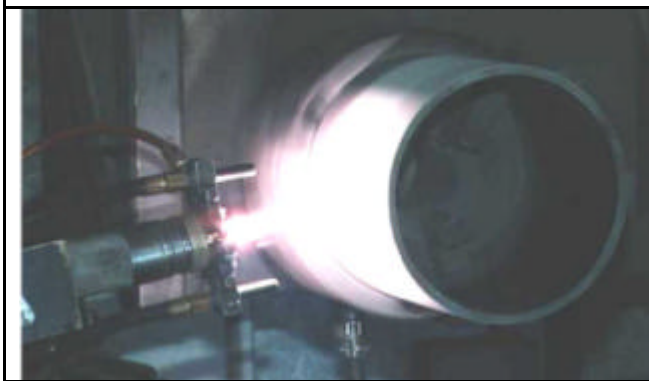


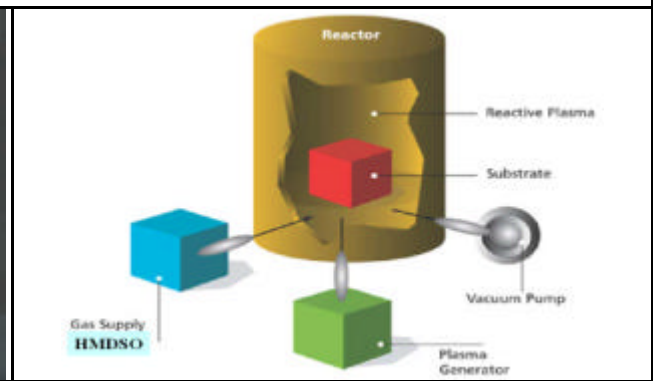
Figura 9: Assemblaggio generale dell'elettrorefinatore Pyrel II che mostra i vari componenti. Da sinistra a destra: agitatore verticale a pale; contatto elettrico per bismuto liquido (bacchetta di tantalio all'interno di un tubo in allumina), cestello anodico di dissoluzione del combustibile, anodo di Bismuto-Litio collegato con una bacchetta di molibdeno, catodo di bismuto liquido con un agitatore a palette, catodo solido in acciaio con disco di raccolta in allumina, elettrodo di riferimento (Ag/AgCl); tubo-guida per termocoppie chromel-allumel. I tubi in allumina che rivestono vari componenti consentono di impedire il contatto elettrico con il sale fuso.

Crogiolo: è un contenitore cilindrico (262 mm di diametro interno x 220 mm di altezza, avente spessore di 10 mm), in acciaio dolce. Al fine di proteggerlo dalla corrosione, uno strato di allumina viene preventivamente applicato alla sua superficie interna mediante un processo di *plasma-spraying*, secondo la procedura seguente: il materiale di rivestimento (p.f. 2054 °C; p.e. 3000 °C) viene fuso da una sorgente al plasma e spruzzato sulla superficie da rivestire, dove le particelle urtano, si depositano e solidificano (Figura 10) [4]. Una buona protezione richiede l'applicazione di due ulteriori strati protettivi: il primo, denominato rivestimento metallico, viene applicato (con la stessa procedura) al di sotto del rivestimento principale, con la duplice finalità di migliorare l'adesione al substrato e di mitigare il gap nel coefficiente di espansione termica tra l'allumina ed il substrato di acciaio; il secondo, denominato strato sigillante, permette di occludere i pori e le piccole crepe inevitabilmente presenti nello strato di allumina depositata (150-300 micron).

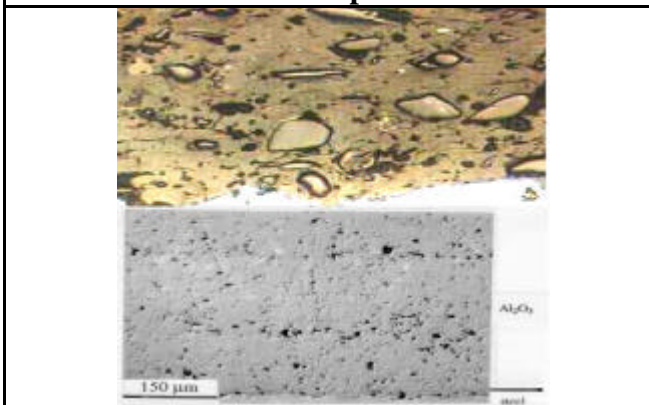
Figura 10 - Rivestimento del crogiolo



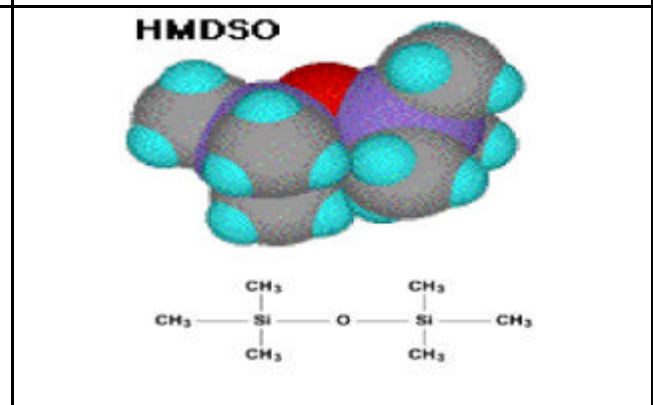
Torcia al plasma



PECVD



Microfotografie del rivestimento in allumina



Molecola di HMDSO

Il processo di *Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition* (PECVD) [5] è stato utilizzato al fine di depositare uno strato sigillante di silice sull'allumina (6-7 micron complessivi).

In Figura 11 è riportato il crogiolo, prima e dopo il processo di rivestimento protettivo.

Figura 11 - Rivestimento del crogiolo



*Crogiolo prima e dopo il rivestimento
(veduta laterale e centrale)*



*Crogiolo prima e dopo il rivestimento
(dettaglio dell'interno)*

Agitatore a pale: è una bacchetta in acciaio avente lo scopo di spingere gli ioni metallici in direzione verticale e orizzontale. Posizionato lateralmente nel bagno elettrolitico, ha un diametro di 12 mm (Figura 12), una lunghezza complessiva di 63 cm, e viene fatto ruotare da un motore alla velocità desiderata. La parte immersa nel bismuto fuso presenta quattro lame, mentre la parte superiore è inserita in un tubo di allumina per l'isolamento elettrico. L'agitatore utilizzato per il catodo di bismuto liquido è anch'esso del tipo ad asta con due pale, immerso nel bismuto liquido; la parte sovrastante, in contatto col sale fuso, è protetta da un tubo di allumina per assicurare, anche in questo caso, l'isolamento elettrico.



Figura 12 - Agitatore ad elica rivestito in allumina per l'isolamento elettrico dal sale

Contatto elettrico per il Bismuto liquido: viene assicurato da un'asta di tantalio da 3 mm di diametro, inserita in un tubo di allumina per l'isolamento elettrico.

Cestello di dissoluzione del combustibile (Fuel Dissolution Basket, FDB): trattasi di un contenitore cilindrico in acciaio inossidabile forato, aperto nella parte superiore e collegato ad un cavetto di 3 mm di diametro in acciaio per il contatto elettrico; il cestello ha un diametro di 30 mm e un'altezza di 40 mm (Figura 13).

Figura 13 - Componenti impianto Pyrel II: FDB



Cestello anodico



Interno del cestello anodico

Catodo solido in acciaio (*solid steel cathode, SSC*): è una bacchetta in acciaio dolce, avente un diametro di 12 mm, inserito in un tubo-guida in modo tale che una superficie apparente di almeno 22 cm² sia esposta all'elettrolita; è equipaggiato con un disco di raccolta in allumina (Figura 14), allo scopo di raccogliere frammenti di deposito metallico che non dovessero aderire al catodo.

Figura 14 - Componenti impianto Pyrel II: SSC



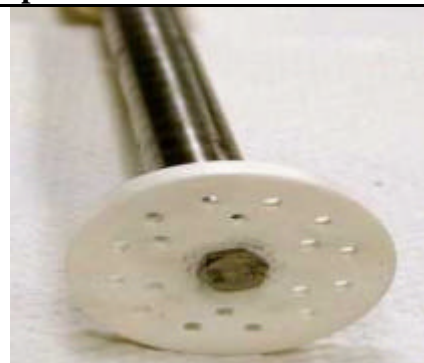
Catodi F 8, F 12, F 20 mm



Pinze con contatto elettrico in grafite per catodo rotante



**Disco di raccolta in allumina
(*catch dish*)**







**Disco di raccolta in allumina
(*catch dish*)**

Anodo di Bismuto-Litio (Bi-Li *anode*): è costituito da un lingotto di Bi-Li preparato per fusione all'interno di un contenitore in grafite pirolitica, versando il fuso in un crogiolo di magnesia, all'interno del quale è stata preventivamente inserita una bacchetta di molibdeno di 3 mm di diametro, protetta da un tubo di allumina per l'isolamento elettrico.

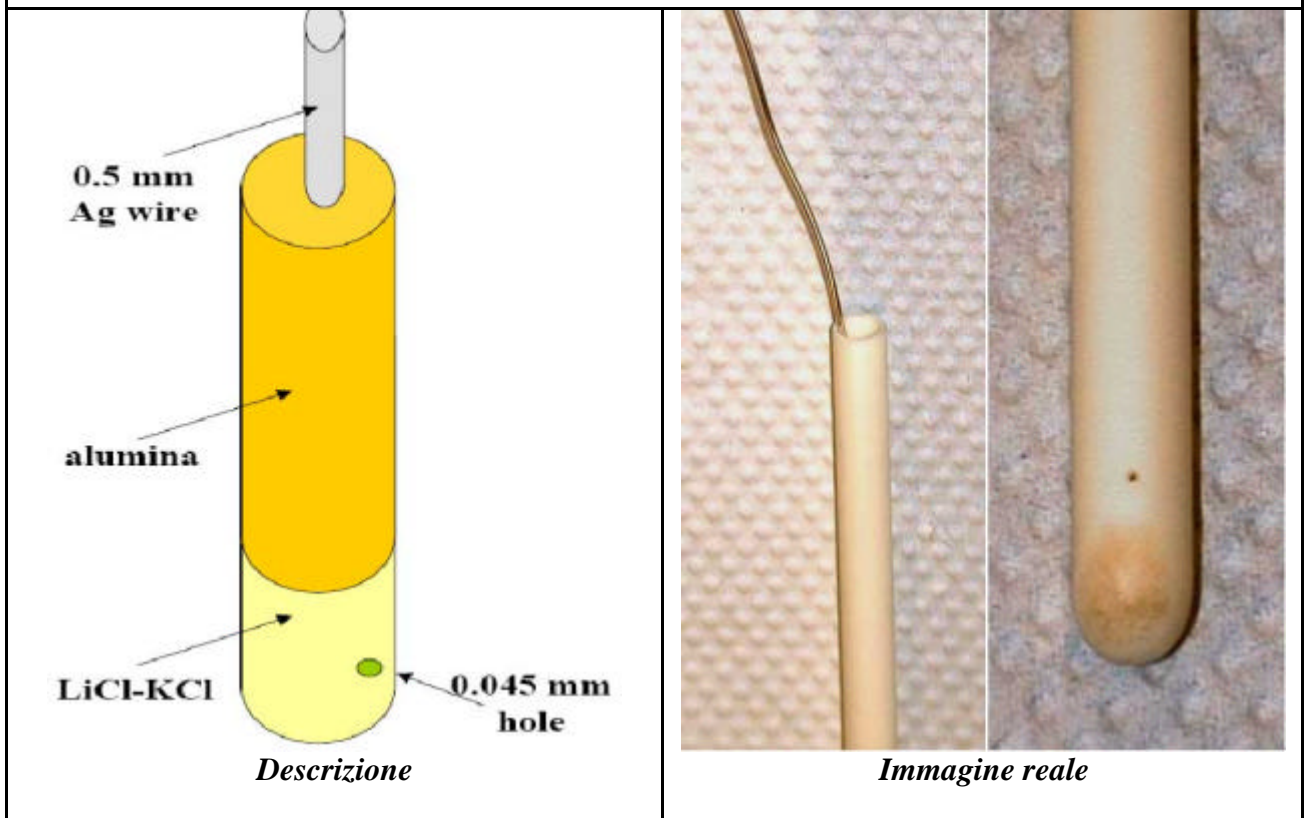
Catodo di bismuto liquido (*Liquid Bi Cathode, LBC*): trattasi di un contenitore in yttria stabilizzata con zirconia (30 mm di diametro interno x 40 mm di altezza; peso 338 g) (Figura 15), sospeso nel sale fuso mediante tre bacchette di allumina e riempito di bismuto fuso fino ad un'altezza di 30 mm; il metallo liquido viene agitato mediante un agitatore ad asta con piccole pale.

Figura 15 - Crogiolo in zirconia per LBC

| | |
|--|---|
|  |  |
| <p>Crogiolino in zirconia sostenuto da tre astine in allumina</p> | <p>Crogiolino dopo un'esperienza di elettrorefinazione (è visibile lo strato di sale)</p> |
|  |  |
| <p>Crogiolino dopo un'esperienza di elettrorefinazione (è visibile il bismuto dopo la rimozione dello strato di sale con acqua calda)</p> | <p>Lingotto di bismuto rimosso per rottura del crogiolino dopo un'esperienza di elettrorefinazione</p> |

Elettrodi di riferimento (RE): sono due, tra loro identici, uno per misurare il potenziale catodico, l'altro per quello anodico; sono costituiti da un tubo in allumina chiuso ad una estremità e contenenti un filo di argento (diametro 0,5 mm) immerso in soluzione eutettica fusa, nella quale cloruro di argento viene sciolto alla concentrazione dell'1%; un piccolo foro (0.045 mm di diametro) assicura il contatto elettrico (Figura 16).

Figura 16 - Elettrodo di riferimento Ag/AgCl



Tubo-guida per le termocoppie chromel-allumel: si tratta di un tubo in acciaio inox (5 mm di diametro) che porta tre delle cinque termocoppie chromel-allumel per la misura della temperatura nel sale fuso, nella zona immediatamente sovrastante lo stesso e nella zona gas superiore, all'interno del vessel.

3.1.2 Scelta dei materiali adatti per le operazioni di impianto

Le varie operazioni di impianto richiedono una scelta accurata dei componenti, che devono possedere buone caratteristiche meccaniche, specialmente in relazione alla corrosione e alla resistenza agli shock termici. Tra questi materiali, allumina e zirconia meritano un attento esame: la prima viene utilizzata principalmente per i tubi all'interno dei quali le bacchette metalliche ed i fili sono inseriti a fini di isolamento elettrico, come pure per il disco di raccolta al di sotto del catodo solido; la zirconia, addizionata di ossido di yttrio, è il materiale scelto per il crogiolo del catodo di bismuto liquido (Tabella 1).

Altri materiali refrattari, come la grafite pirolitica e la magnesia, sono stati utilizzati per la preparazione delle leghe di Bismuto-Litio.

Anche i materiali metallici sono stati scelti sulla base dei diversi utilizzi: acciaio AISI 304 (Tabella 2) per il contenitore esterno, i tubi-guida, il cestello di dissoluzione del combustibile, l'agitatore a pale ed il campionatore metallico; acciaio al carbonio A.I.S.I. - S.A.E. 1020 (Tabella 3) per il crogiolo ed il catodo solido; bacchetta di tantalio come contatto elettrico per il bagno di bismuto liquido; bacchetta di molibdeno immersa nella lega Bi-Li come anodo negli esperimenti di decontaminazione del sale. Materiali speciali utilizzati per garantire l'isolamento termico meritano anch'essi di essere menzionati: *cerablanket*, applicata attorno al contenitore esterno, e *cogetherm*, che consente di proteggere il coperchio superiore dell'elettroraffinatore (Figura 17). Il primo è un materiale refrattario contenente fibre ceramiche, caratterizzato da facile lavorabilità e bassa densità; risulta facile da tagliare con le forbici o con un coltello, dando allo stesso le forme richieste. Il secondo è adatto per essere utilizzato in condizioni molto severe, essendo realizzato da muscovite e mica, impregnate con resine e stratificate in modo da formare un laminato, presenta un'ottima resistenza al calore e perfino alla fiamma, bassa conducibilità termica, ottimo isolamento elettrico, buona resistenza meccanica, ed è impermeabile alla maggior parte delle sostanze chimiche, in particolare grassi ed oli.

Le principali caratteristiche e proprietà degli acciai suddetti sono illustrate nelle Tabelle 2 e 3, mentre quelle del bismuto fuso e del sale eutettico sono riportate nelle Tabelle 4 e 5. Infine, ogni volta che una bacchetta metallica viene inserita in un tubo di allumina per l'isolamento elettrico, uno speciale materiale sigillante deve essere utilizzato: CeramabondTM 503, un adesivo ceramico ad elevata temperatura prodotto da AREMCO. La sua applicazione segue lo schema seguente: 1 ora a temperatura ambiente, 2 ore a 93 °C, 2 ore a 200 °C, e 2 ore a 380 °C.

Tabella 1. Caratteristiche generali dei materiali refrattari

| Proprietà | <i>Allumina</i> | <i>Zirconia</i> | <i>Magnesia</i> |
|---|----------------------|---------------------|-----------------------|
| Punto di fusione, °C | 2072 | 2715 | 2852 |
| Densità, g/cc | 3.97 | 5.61 | 3.58 |
| Durezza, gradi Mohs | 9 | 6.5 | 6 |
| Conducibilità termica, W/cm °C | 0.10 | 0.02 | 0.12 |
| Coefficiente di espansione termica, in./(in.)(°C) | 8.8×10^{-6} | 10×10^{-6} | 13.5×10^{-6} |
| Porosità apparente, % | 23 | 23 | 19 |
| Resistenza allo shock termico | Buona | Ottima | Buona |

Tabella 2. Caratteristiche e proprietà dell'acciaio inox AISI 304 utilizzato nei seguenti componenti: vessel esterno, tubi-guida, cestello forato, agitatore ad asta verticale

| Proprietà | <i>Valore</i> | Proprietà | <i>Valore</i> |
|------------------------------------|------------------------------------|---------------------------------|-------------------------------|
| Resistenza allo snervamento | 30×10^3 lb./sq. in. | Resistenza a trazione | 85×10^3 lb./sq. in. |
| Durezza, gradi Brinell | 160 | Peso specifico | 8.02 kg/l |
| Punto di fusione, °C | 1399 °C | Calore specifico | 0.12 B.t.u./(lb.)(°F.) |
| Coefficiente di espansione termica | 9.6×10^{-6} in./(in.)(°F) | Conducibilità termica | 113 B.t.u./ (sq. ft.)(°F/in.) |
| Resistività elettrica (20°C) | 435 ohms/circ. mil. ft. | Modulo di elasticità a trazione | 28×10^6 lb./sq. in |

Tabella 3. Caratteristiche e proprietà dell'acciaio al carbonio A.I.S.I. - S.A.E. 1020 utilizzato per il crogiolo e per il catodo solido

| Proprietà | Valore | Proprietà | Valore |
|------------------------------------|------------------------------------|---------------------------------|-------------------------------|
| Resistenza allo snervamento | 38×10^3 lb./sq. in. | Resistenza a trazione | 65×10^3 lb./sq.in. |
| Durezza, gradi Brinell | 130 | Peso specifico | 7.86 kg/l |
| Punto di fusione, °C | 1515 °C | Calore specifico | 0.107 B.t.u./(lb.)(°F.) |
| Coefficiente di espansione termica | 6.7×10^{-6} in./(in.)(°F) | Conducibilità termica | 360 B.t.u./ (sq. ft.)(°F/in.) |
| Resistività elettrica (20°C) | 60 ohms/circ. mil. ft. | Modulo di elasticità a trazione | 30×10^6 lb./sq. in |

Tabella 4. Caratteristiche e proprietà del bismuto metallico

| Proprietà | Valore | Proprietà | Valore |
|---------------------------------|--------------------------|------------------------------|------------------------------|
| Peso atomico | 208.980 | Densità a 20°C | 9.80 g/cc |
| Punto di fusione | 271.3 °C | Punto di ebollizione | 1560 °C |
| Densità a 271.3 °C | 10.07 g/cc | Calore di fusione | 2.6 kcal/mole |
| Tensione superficiale a 271.3°C | 0.378 N m^{-1} | Viscosità dinamica a 271.3°C | 1.63 mPa.s |
| Densità a 450 °C | 9.85 g/cc | Viscosità dinamica a 450°C | 1.18 mPa.s |
| Conducibilità termica | 0.079 W/cm K | Resistività elettrica | 107.1×10^{-8} ohm m |

Tabella 5. Caratteristiche e proprietà dell'eutettico fuso (59-41 mol% LiCl-KCl) a 450 °C

| Proprietà | Valore | Proprietà | Valore |
|---|--|--|---|
| Peso molecolare medio | 55.59 | Densità | 1.648 ± 0.001 kg/l |
| Viscosità | 2.44 ± 0.01 mPa.s | Tensione superficiale | 0.1358 ± 0.0003 N/m |
| Conducibilità ionica | 157.2 S/m (1.572 Ω ⁻¹ cm ⁻¹) | Calore di fusione | 12.97 ± 0.08 kJ/mole (3.10 ± 0.02 kcal/mole) |
| Capacità termica del liquido (fino a 580°C) | 72.4 ± 2.5 J/mole K (17.3 ± 0.5 cal/mole K) | Capacità termica del solido (fino a 240°C) | 51.5 ± 0.8 J/mole K (12.3 ± 0.2 cal/mole K) |

Figura 17 - Materiali di rivestimento

Cogetherm
Cerablanket

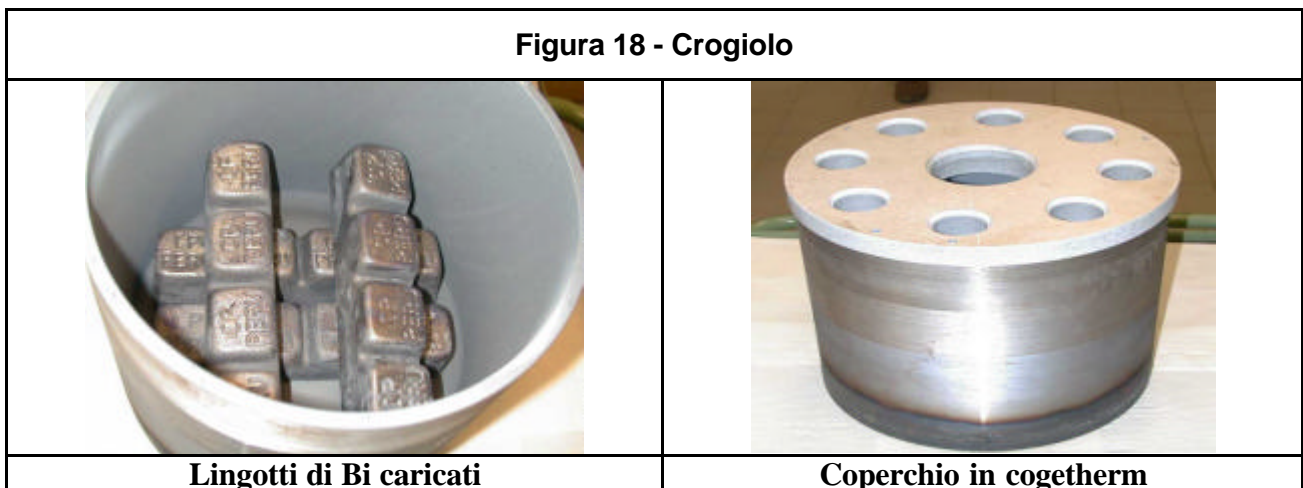
3.1.3 Prove funzionali

Test preliminari sono stati effettuati in modo da ottimizzare alcune operazioni fondamentali per la conduzione delle campagne sperimentali. Di seguito ne viene data una breve descrizione.

3.1.3.1 Caricamento del crogiolo con bismuto e sali

Lingotti di bismuto, per complessivi 26.5 kg, sono stati introdotti nel crogiolo prima della sua collocazione all'interno del vessel del Pyrel II. Il crogiolo è stato quindi chiuso con un coperchio in cogetherm, allo scopo di garantire l'isolamento termico (Figura 18).

I sali sono stati invece caricati, in misura di 6.67 kg, attraverso il tubo-guida dal centro superiore del vessel, in due riprese, fondendo e facendo cristallizzare il primo stock, dopo di che veniva introdotto il secondo, evitando in tal modo che una parte del sale traboccasse dal crogiolo.



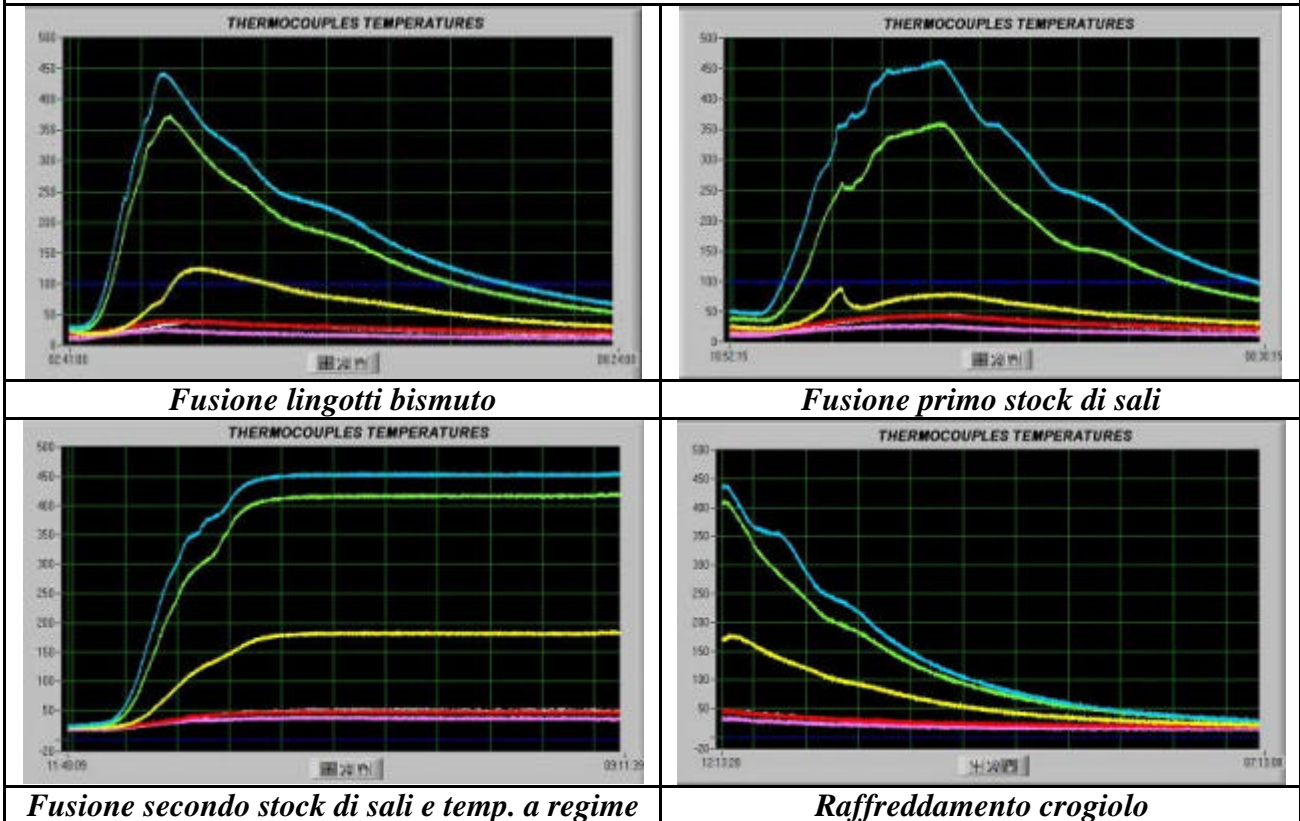
3.1.3.2 Fusione del bismuto e dell'eutettico

Grazie all'ottima conducibilità termica dell'elettroraffinatore in acciaio, l'operazione ha richiesto poche ore.

Cinque termocoppie chromel-allumel hanno permesso la misura delle temperature con una accuratezza di $\pm 0.5^{\circ}\text{C}$ nel corso degli esperimenti (Figura 19). Le stesse sono state posizionate come segue: Tc 1: sale fuso, Tc 2: zona gas immediatamente sovrastante il sale, Tc 3: zona gas all'interno della parte superiore del vessel, Tc 4: pavimento interno della scatola a guanti, Tc 5: rivestimento esterno del vessel.

La temperatura è stata aumentata progressivamente in modo da consentire la fusione delle due fasi: fase metallica (bismuto) e fase salina (eutettico LiCl-KCl).

Figura 19 - Andamento delle temperature



3.1.3.3 Miscelazione delle fasi liquide

Al fine di garantire un mescolamento uniforme delle due fasi liquide immiscibili con differente viscosità e per migliorare il movimento verso l'alto dei metalli ed il loro trasferimento al catodo, l'agitatore ad asta verticale è stato testato preventivamente con una soluzione acquosa di glicerina, avente una viscosità pari a 2.44 mPa.s.

L'asta dell'agitatore è stata incastonata in un tubo di allumina a fini di isolamento elettrico in zona sale.

3.1.3.4 Rimozione dell'umidità residua dall'eutettico fuso

L'eutettico viene comunemente preparato facendo fondere le opportune quantità dei costituenti salini puri in atmosfera inerte. Ciò, tuttavia, non è sufficiente ad ottenere un eutettico accettabile, dal momento che una residua quantità di acqua rimane legata al cloruro di litio, sale fortemente deliquescente.

Neppure un forte riscaldamento basta per rimuovere l'umidità residua, sia pure sotto vuoto. L'acqua purtroppo si può idrolizzare, dando luogo a O^{2-} e OH^- , ioni non volatili. E' pertanto necessario procedere alla rimozione degli stessi facendo gorgogliare acido cloridrico gassoso nel sale, e flussando poi argon per allontanare l'acido in eccesso. Il relativo *flow-sheet* del procedimento è mostrato in Figura 20.

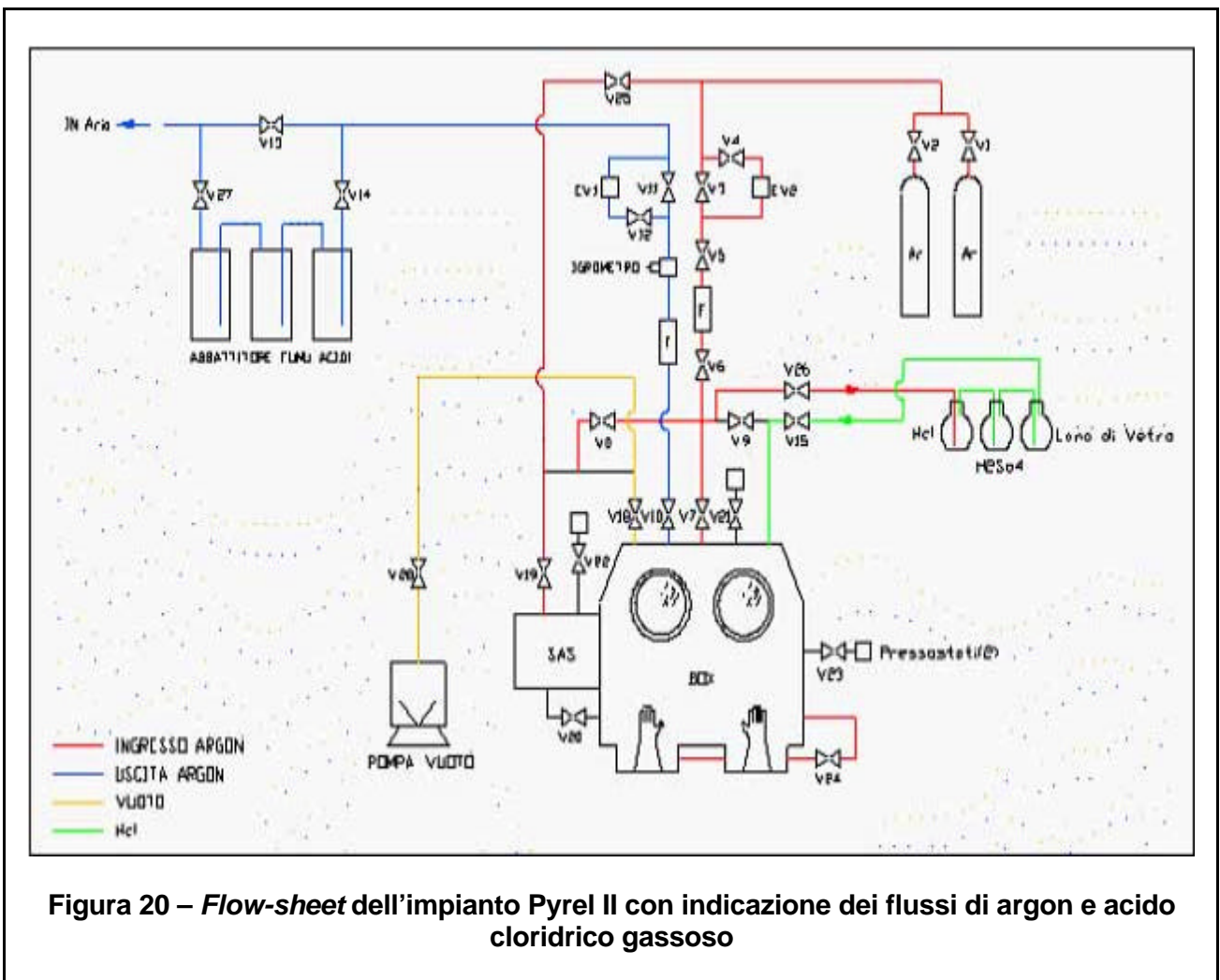


Figura 20 – *Flow-sheet* dell'impianto Pyrel II con indicazione dei flussi di argon e acido cloridrico gassoso

3.1.3.5 Campionamento del sale e del metallo

Mentre il campionamento del sale può essere eseguito facilmente mediante una bacchetta di vetro, la raccolta di un campione di metallo richiede una tecnica particolare.

3.1.3.5.1 Fase salina

Una bacchetta di vetro del diametro di 8 mm ca. viene usata per il campionamento del sale immergendola rapidamente nella fase salina fusa e ritraendola altrettanto

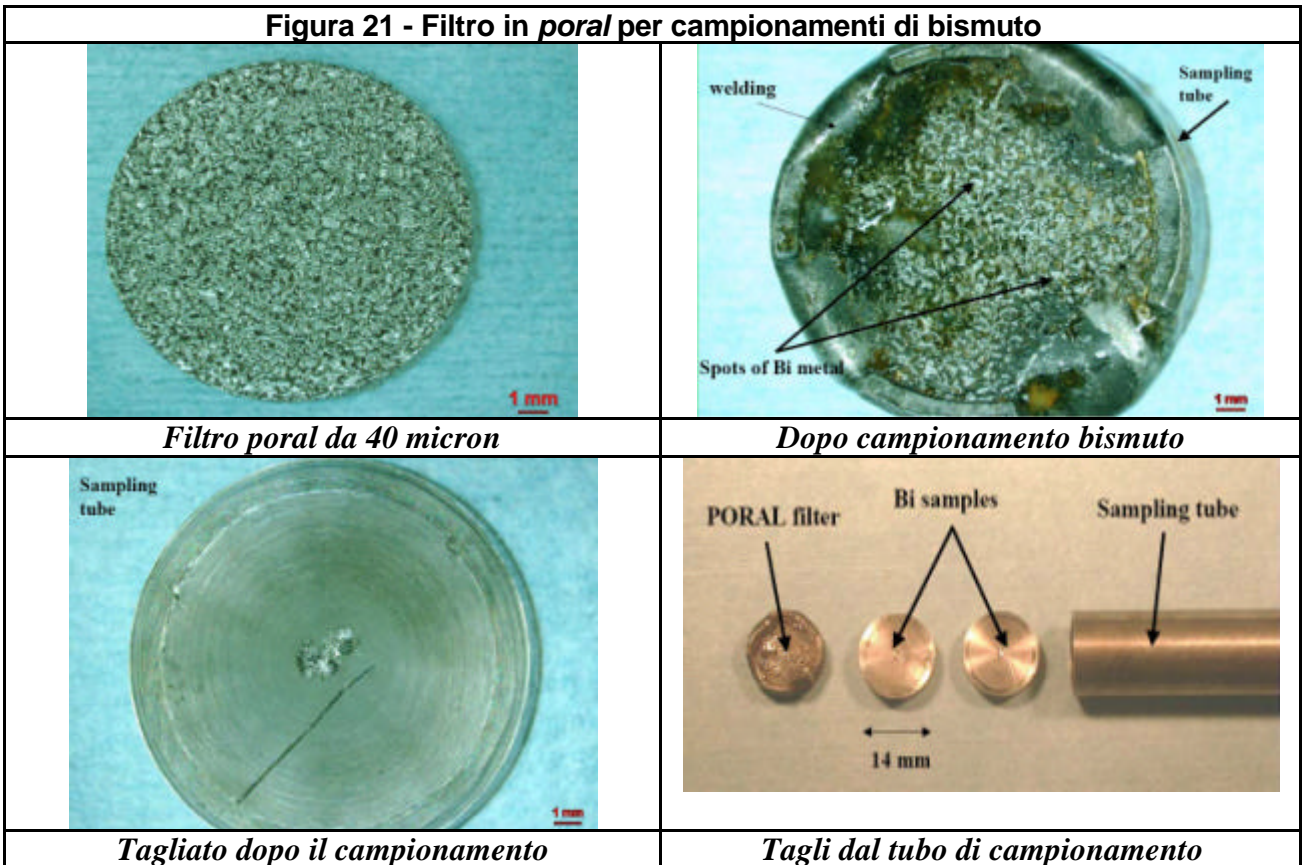
rapidamente per consentire al sale di cristallizzare. Quest'ultimo viene poi rimosso meccanicamente con una spatola, lasciato cadere in un mortaio di agata, tritato manualmente, posto in un piccolo contenitore in polietilene, estratto dalla *glove-box*, sciolto in HNO_3 1N e inviato al laboratorio per l'analisi mediante ICP-MS.

3.1.3.5.2 Fase metallica

La fase metallica viene campionata introducendo nel bismuto liquido un tubo in acciaio dolce (14 mm OD, 12 mm ID) dotato di un filtro in *Poral* (lungo 3 mm, con pori aventi diametro di 40 μm), inserito all'estremità inferiore. Il tubo viene preriscaldato mantenendolo un paio di minuti nella fase da campionare, quindi un campione di metallo fuso viene spinto all'interno del tubo mediante applicazione di un leggero vuoto all'estremità superiore dello stesso. Dal momento che il passaggio del tubo avviene inevitabilmente attraverso il sale, i campioni di metallo si possono contaminare con quest'ultimo. Tale contaminazione può tuttavia essere evitata o comunque ridotta al minimo con dei semplicissimi accorgimenti, quali la rapida introduzione del tubo nella fase da campionare e la sua pulizia esterna una volta estratto dalle fasi liquide.

Dopo il campionamento il tubo viene tagliato in sezioni di circa 0.5 cm (Figura 21).

Figura 21 - Filtro in *poral* per campionamenti di bismuto



3.1.4 Esperienze di elettrorefinazione

L'ENEA ha progettato ed allestito l'impianto pilota Pyrel II per lo studio e la sperimentazione di processi pirometallurgici sul combustibile nucleare irraggiato, in condizioni "a freddo", cioè in assenza di radioattività. Mediante elettrolisi, si mira a separare dalle barre di combustibile esaurito i vari radionuclidi, al fine di riciclare quanto possibile e di destinare i pochi rifiuti prodotti a processi di vetrificazione o vetro-ceramizzazione, e quindi allo stoccaggio definitivo. Obiettivo della ricerca è quello di acquisire dati sperimentali per la caratterizzazione dei parametri di processo e, in ultima analisi, per la comprensione del processo stesso, al fine di ottimizzare l'utilizzo di elettrorefinatori su scala industriale.

Gli elementi che più interessa separare e riciclare sono l'uranio e gli altri attinidi presenti nelle barre (nettunio, plutonio, americio, curio); ma grande interesse riveste anche la separazione delle terre rare e quella dei metalli di transizione, nonché dei metalli alcalini ed alcalino-terrosi che, soprattutto nel caso di cesio e stronzio, possono rappresentare un rischio radiologico.

Date le difficoltà pratiche ad operare con uranio, e considerato che il comportamento di quest'ultimo in una miscela di sali fusi quale l'eutettico cloruro di litio/cloruro di potassio a circa 460°C, è intermedio tra quello degli elementi di transizione e i metalli delle terre rare (Tabelle 6 e 7), si è ritenuto opportuno condurre due distinte campagne sperimentali: la prima, utilizzando nickel, la seconda mediante lantanio.

Quasi tutte le esperienze sono state condotte trasferendo il metallo in esame da FDB, operante come anodo, a SSC, catodo solido (Figura 22, a sinistra). In un singolo caso è stata effettuata un'esperienza di trasferimento del metallo dal bagno di bismuto nel quale era stato precedentemente disciolto, al catodo solido (Figura 22, a destra).

Al termine di ciascun esperimento il deposito catodico veniva disciolto in acido nitrico 1N (Figura 28), ed il contenuto analizzato mediante ICP-MS. Poiché il deposito catodico è costituito sia da sale aderente al catodo (in misura elevata, spesso fino a circa il 90% in peso), sia da metallo trasferito al catodo per elettrorefinazione, onde stabilire con esattezza la quantità di metallo depositato si è proceduto nel modo seguente: l'intero deposito veniva analizzato, determinando la quantità totale di metallo presente e sottraendo alla stessa la quantità di metallo sciolta nel sale depositato al catodo, quest'ultima determinata prelevando un campione dal bagno salino durante ciascun esperimento.

Le esperienze compiute, descritte nelle Figg. 29-37 e 39-46, sono state descritte utilizzando una nomenclatura del tipo # **1: FDB® SSC (F 12); 500 mA x 4.25 ore (7650 coulomb); RPM 70**, dove # 1 è il numero dell'esperimento; FDB → SSC rappresenta il tipo di trasporto elettrochimico (nel caso in oggetto dal cestello anodico al catodo solido); Φ 12 indica il diametro del catodo solido (12 mm nell'esempio); 500 mA x 4.25 ore (7650 coulomb) rappresenta la corrente misurata in milli-Ampère che è passata nella cella per il tempo indicato (è riportato anche il valore della corrente espresso in Coulomb); RPM 70 indica invece l'entità dell'agitazione del bagno elettrolitico (70 *Revolutions Per Minute* nel caso in oggetto).

I risultati ottenuti, relativi ai depositi catodici, sono riportati nelle Tab. 8-10 e 11-13 rispettivamente per le esperienze con Nichel-Ferro e Lantanio.

Al termine di ciascuna campagna il vessel veniva smontato, il crogiolo utilizzato era rimosso dalla sua sede e sostituito con un nuovo crogiolo per la campagna successiva (si vedano le Figg. 38 e 47).

Nelle Figure 23-28 sono infine presentate alcune fasi salienti degli esperimenti.

Tabella 6 [6]. Dati termodinamici a 450°C (DG_f° è espresso in kcal/mole)

| Relativamente stabile | | | Elettrotrasportabile | | | Relativamente instabile | | |
|-------------------------|---------------|--------------------------|----------------------|---------------|--------------------------|-------------------------|---------------|--------------------------|
| Cloruro | DG_f° | Coeff. di attività, g | Cloruro | DG_f° | Coeff. di attività, g | Cloruro | DG_f° | Coeff. di attività, g |
| BaCl ₂ | - 88.8 | n.a. | PuCl ₃ | - 62.4 | 0.539 | CdCl ₂ | - 33.2 | 5.485 x 10 ⁻² |
| CsCl | - 87.8 | n.a. | NpCl ₃ | - 58.1 | 2.017 x 10 ⁻³ | FeCl ₂ | - 29.2 | 5.004 x 10 ⁻² |
| KCl | - 86.7 | 1.713 | UCl ₃ | - 55.2 | 0.150 | NbCl ₃ | - 26.7 | 17.35 |
| SrCl ₂ | - 84.7 | n.a. | ZrCl ₄ | - 46.6 | 3.081 x 10 ⁻³ | CoCl ₂ | - 25.4 | 3.496 x 10 ⁻² |
| LiCl | - 82.5 | 0.885 | | | | NiCl₂ | - 23.4 | 1.115 |
| NaCl | - 81.2 | 28.62 | | | | SbCl ₃ | - 20.4 | 0.931 |
| LaCl₃ | - 70.2 | 0.503 | | | | MoCl ₃ | - 16.8 | 1.395 x 10 ⁻² |
| CeCl ₃ | - 78.6 | 1.785 x 10 ⁻³ | | | | | | |
| NdCl ₃ | - 67.9 | 1.851 x 10 ⁻² | | | | | | |
| GdCl ₃ | - 65.9 | 1.997 x 10 ⁻⁴ | | | | | | |
| YCl ₃ | - 65.1 | 2.743 x 10 ⁻⁵ | | | | | | |

Table 7 [7]. Potenziali catodici rispetto all'elettrodo di riferimento Ag/AgCl

| Coppia redox | E_m° (Ag), Volts |
|----------------------|-------------------------|
| Ce(III)/Ce(0) | - 2.183 |
| La(III)/La(0) | - 2.126 |
| Y(III)/Y(0) | - 2.109 |
| Nd(III)/Nd(0) | - 2.087 |
| Gd(III)/Gd(0) | - 2,066 |
| U(III)/U(0) | - 1,496 |
| Cd(II)/Cd(0) | - 0.589 |
| Fe(II)/Fe(0) | - 0,445 |
| Co(II)/Co(0) | - 0.264 |
| Ni(II)/Ni(0) | - 0.068 |
| Fe(III)/Fe(0) | - 0,031 |
| Sb(III)/Sb(0) | + 0.087 |
| Mo(III)/Mo(0) | + 0.119 |

Figura 22 - Esperienze di elettrorefinazione

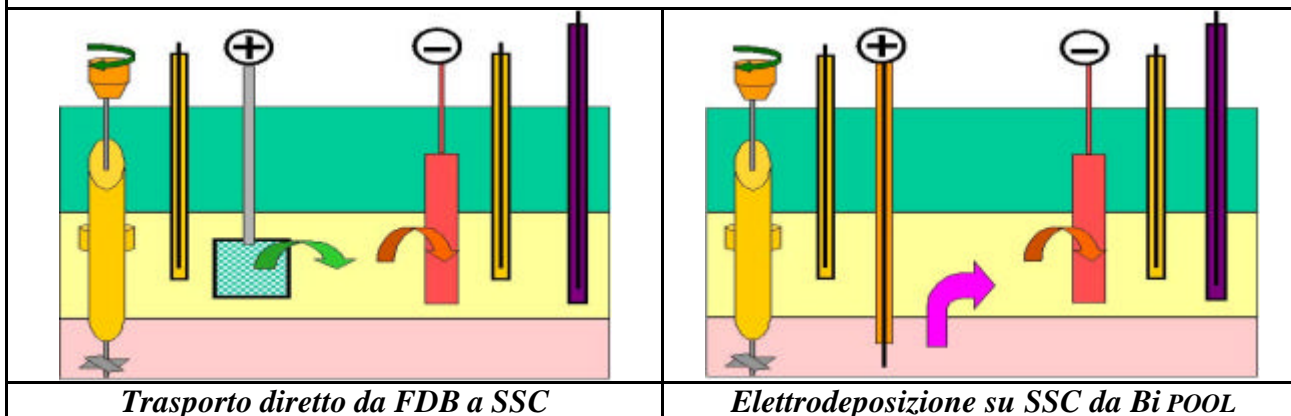


Figura 23 – Sequenza di caricamento lingotti di Lantanio nel cestello anodico

Figura 24 – Sequenza di introduzione del cestello anodico nel crogiolo

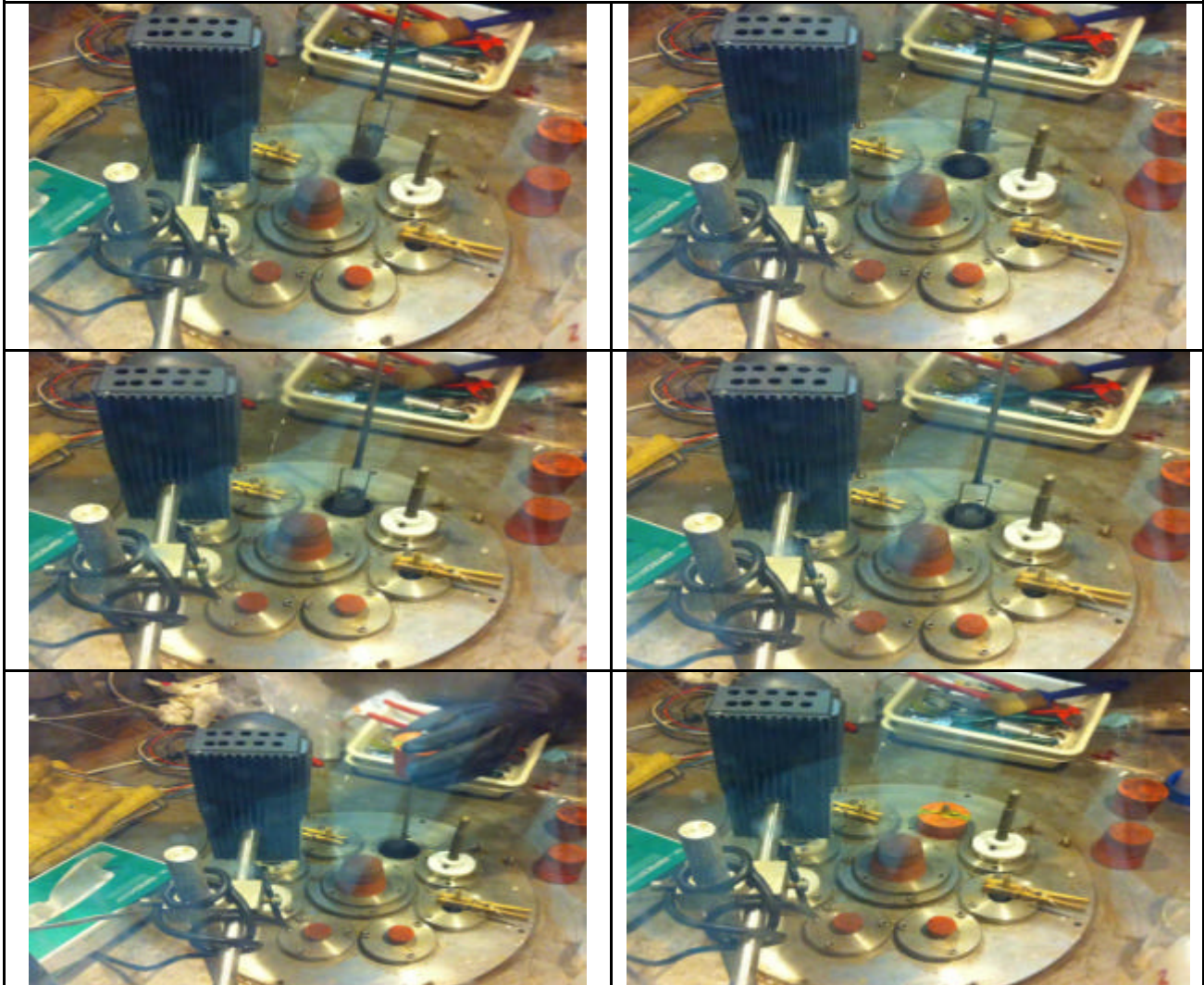


Figura 25 – Sequenza di estrazione del cestello anodico dal bagno elettrolitico



Figura 26 - Cestello anodico al termine della campagna sperimentale con Lantanio



Veduta d'insieme del cestello

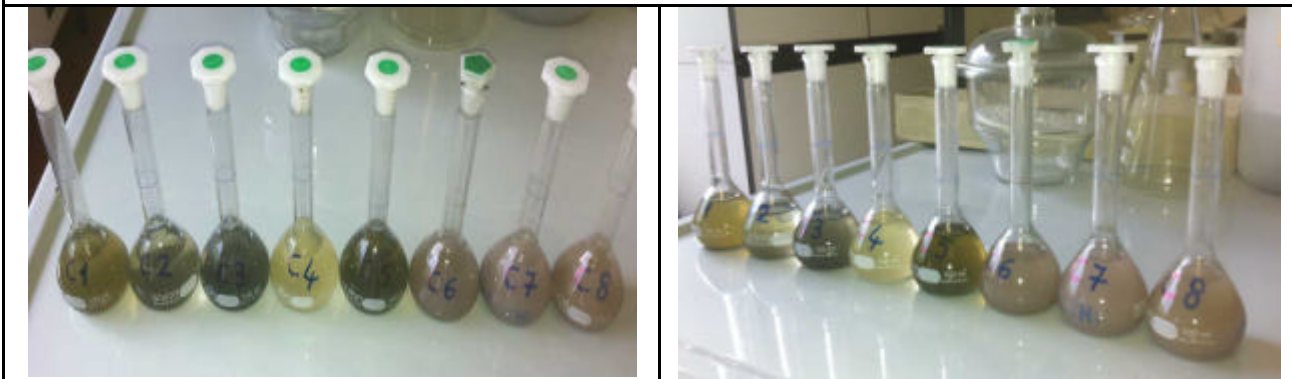


Interno del cestello: sono visibili lingotti di lantanio residuo e grumi di sale

Figura 27 – Sequenza di estrazione del catodo dal bagno elettrolitico



Figura 28 - Depositi catodici sciolti in HNO3 1N



3.1.4.1 Elettrorefinazione con metalli di transizione (ferro e nichel)

Barrette di nichel metallico sono state caricate nel cestello anodico e immerse nel bagno di sali fusi contenente una certa quantità di ioni Fe da una precedente campagna sperimentale. Nove esperimenti di elettrorefinazione sono stati condotti in condizioni galvanostatiche, vale a dire applicando una corrente continua costante per un tempo stabilito.

Nel corso degli esperimenti sono stati registrati i potenziali anodico, catodico e di cella, mentre venivano regolarmente controllate la temperatura in varie zone dell'elettrorefinatore e l'umidità all'interno della scatola a guanti.

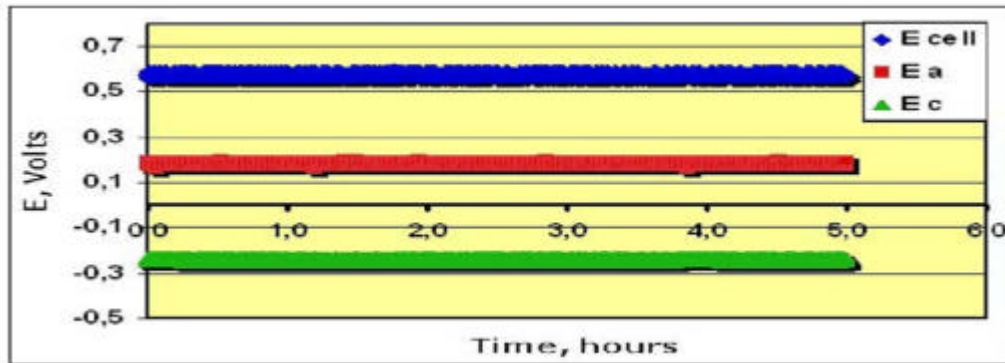
Si è operato quasi sempre con un catodo solido fisso, mentre in un caso (# 7) questo è stato fatto ruotare a 45 giri per minuto, onde valutare la differenza di comportamento nell'elettrodeposizione. In tal caso, infatti, il deposito catodico è risultato più omogeneamente distribuito.

Dei nove esperimenti, otto sono stati condotti come esperimenti di elettrotrasporto dal cestello anodico al catodo solido (FDB → SSC); uno è stato effettuato come deposizione catodica dal bagno di bismuto sul catodo solido (BiPOOL → SSC).

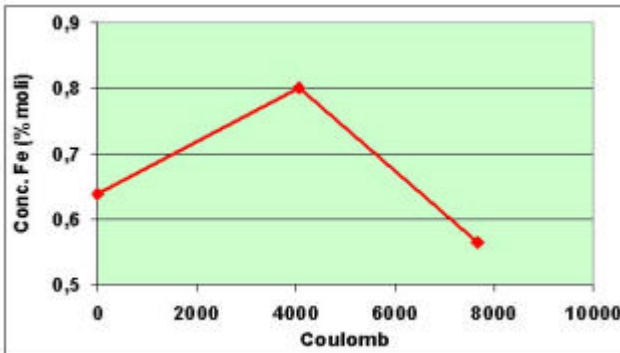
Il diametro del catodo solido era pari a Φ 12 nella maggior parte degli esperimenti, mentre in alcuni casi (# 5 e # 9) è stato utilizzato Φ 8 e, in un singolo caso (# 4), Φ 20; l'intensità di corrente è stata variata tra 300 e 700 milli-Ampère; la durata dei singoli esperimenti era compresa tra le 4 e le 6 ore circa; la velocità di agitazione del bagno, in genere di 70 giri al minuto, è stata aumentata a 140 e 150 rispettivamente nelle esperienze # 8, 9 e # 6.

Il risultato più eclatante delle esperienze svolte è stato l'elettrodeposizione del ferro al catodo solido, dovuta sicuramente alla notevole concentrazione dello stesso (verosimilmente allo stato di ossidazione II) nel bagno salino, ed alle condizioni più favorevoli rispetto al nichel (il potenziale di elettrodeposizione di Fe(II) risulta più basso di quello del Nichel (II) (Tabella 7). La deposizione di quest'ultimo sul catodo era pressoché trascurabile. Inoltre, come era già avvenuto in precedenti campagne sperimentali, in diversi casi si è avuta una resa faradica (calcolata rispetto al ferro) decisamente superiore rispetto a quella teorica (# 4, 5, 8, 9). In ogni caso la resa in ferro non è stata mai inferiore al 70% circa, con quantità di deposito comprese tra 1 e 5 g circa (Tabella 10), a conferma della notevole facilità di elettrodeposizione dei metalli di transizione.

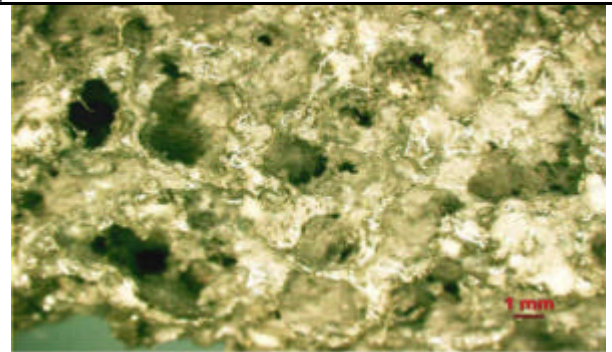
Figura 29 - # 1: FDB® SSC (F 12); 500 mA x 4.25 ore (7650 coulomb); RPM 70



Andamento potenziali

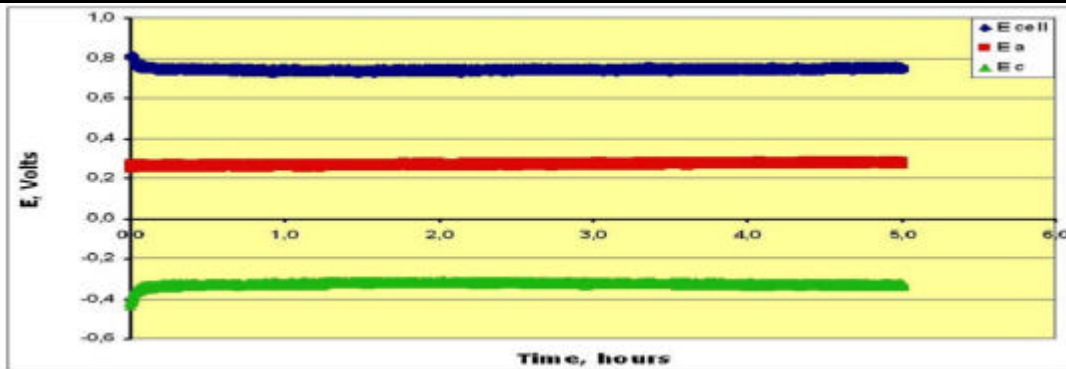


Concentrazione di Fe nel bagno di sali

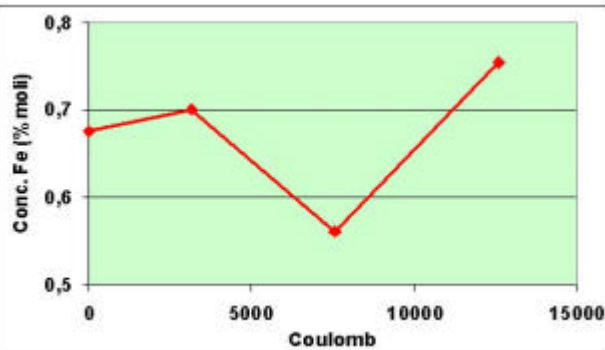


Deposito catodico

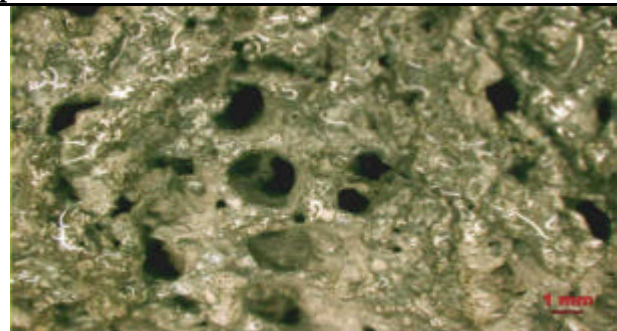
Figura 30 - # 2: FDB® SSC (F 12); 700 mA x 5.00 ore (12600 coulomb); RPM 70



Andamento potenziali

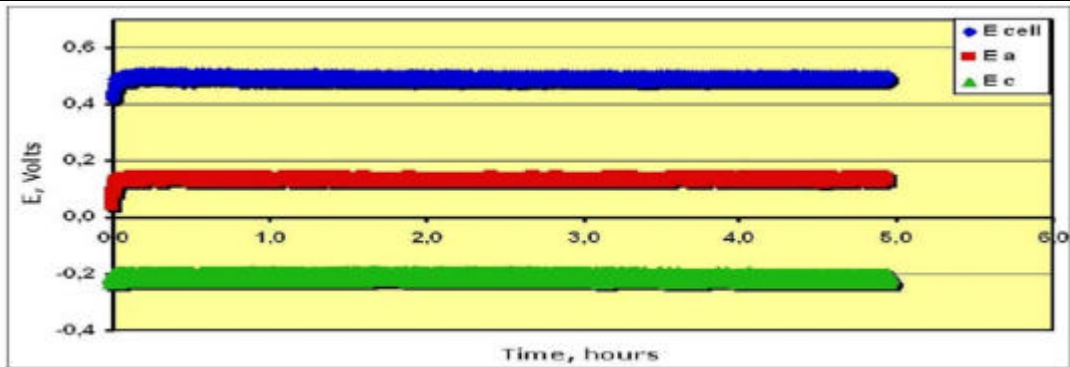


Concentrazione di Fe nel bagno di sali

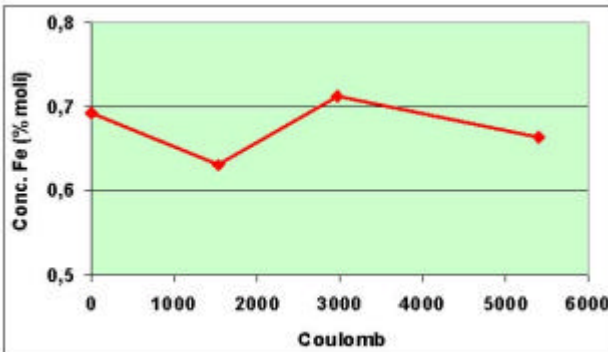


Deposito catodico

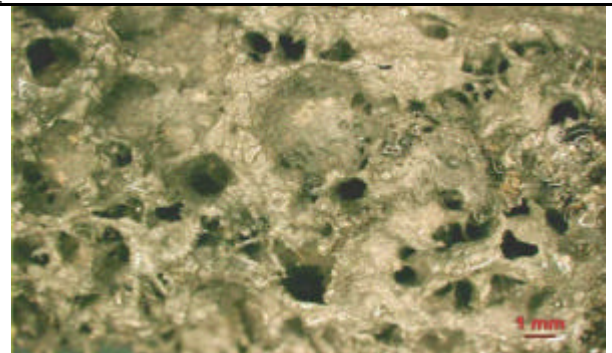
Figura 31 - # 3: FDB® SSC (F 12); 300 mA x 5.00 ore (5400 coulomb); RPM 70



Andamento potenziali

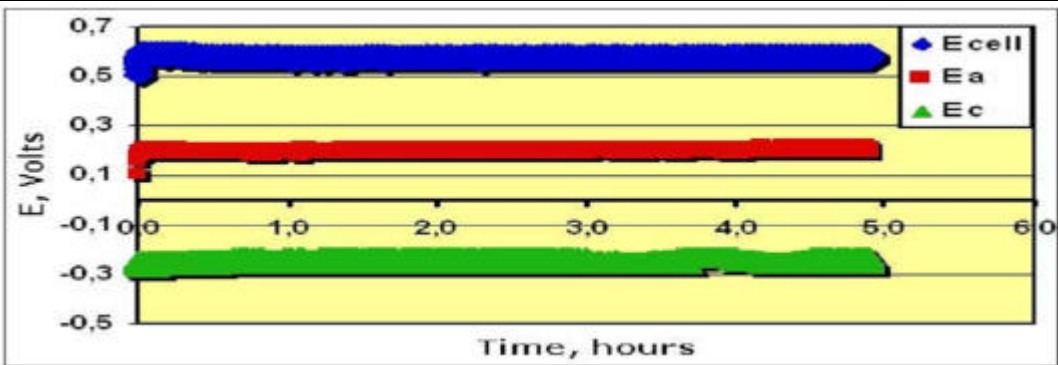


Concentrazione di Fe nel bagno di sali

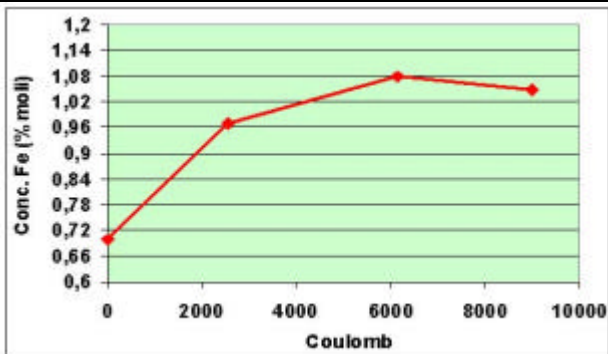


Deposito catodico

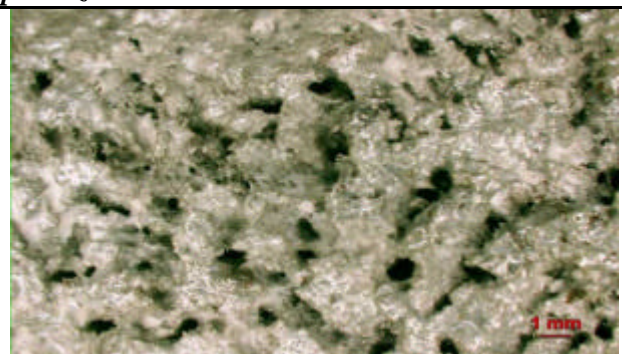
Figura 32 - # 4: FDB® SSC (F 20,5); 500 mA x 5.00 ore (9000 coulomb); RPM 70



Andamento potenziali

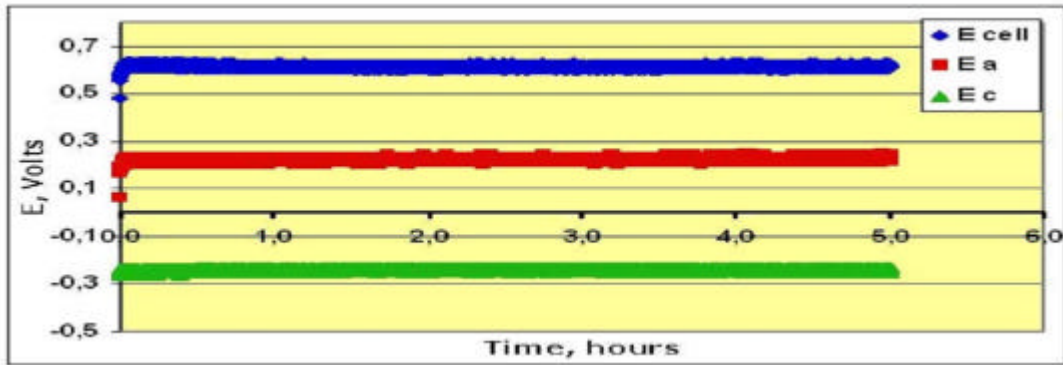


Concentrazione di Fe nel bagno di sali

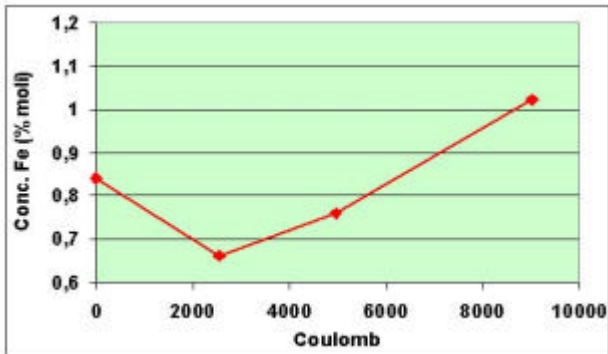


Deposito catodico

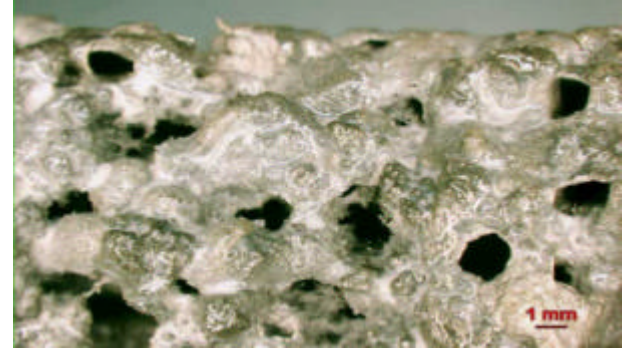
Figura 33 - # 5: FDB® SSC (F 8); 500 mA x 5.00 ore (9000 coulomb); RPM 70



Andamento potenziali

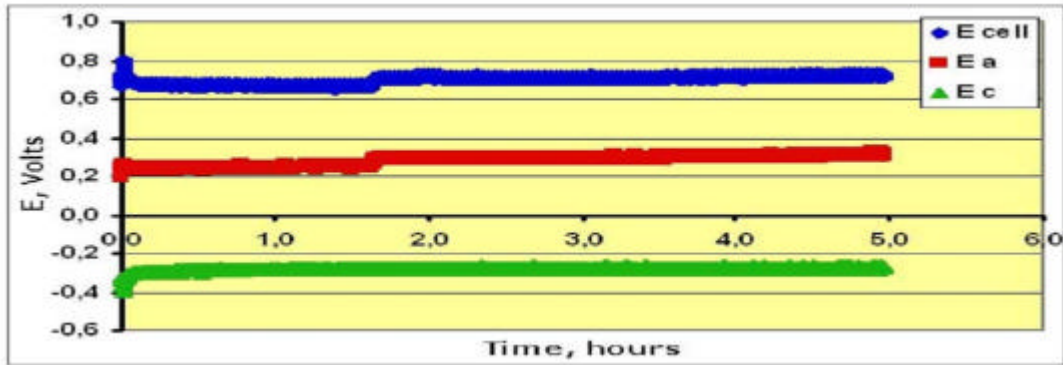


Concentrazione di Fe nel bagno di sali

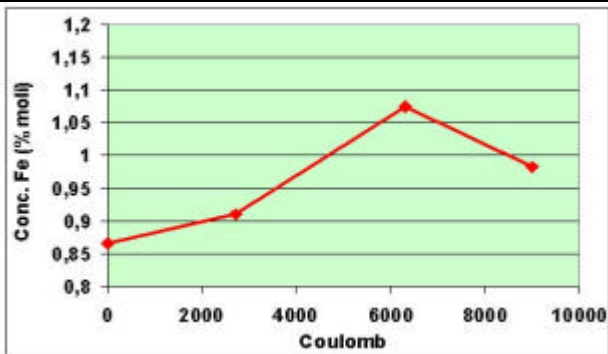


Deposito catodico

Figura 34 - # 6: FDB® SSC (F 12); 500 mA x 5.00 ore (9000 coulomb); RPM 150



Andamento potenziali

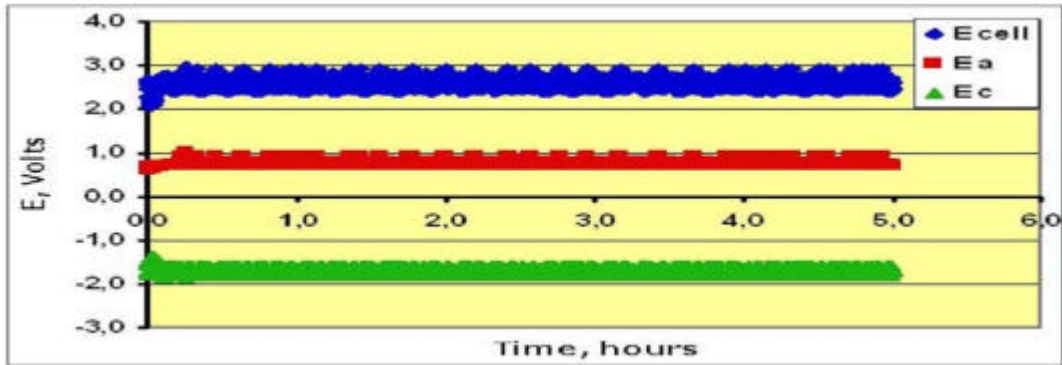


Concentrazione di Fe nel bagno di sali

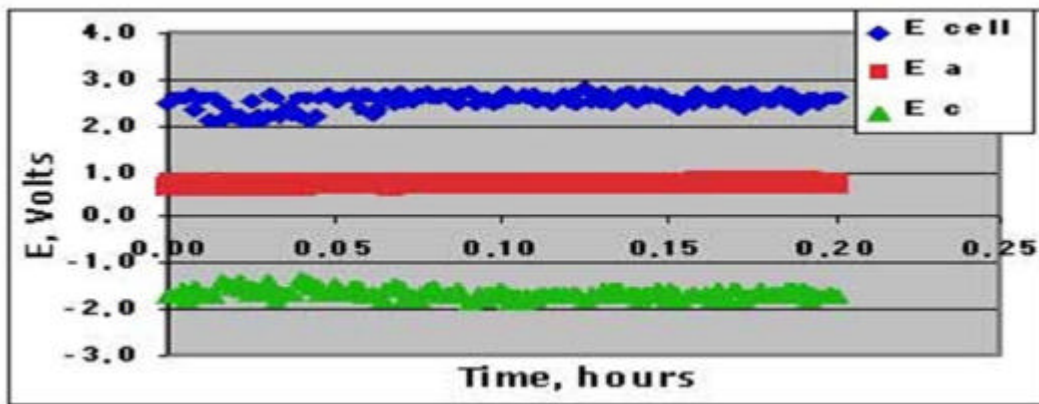


Deposito catodico

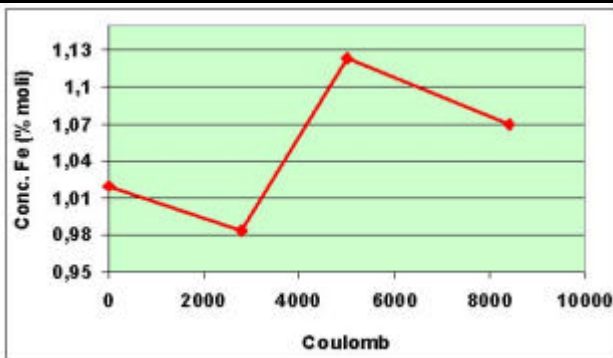
Figura 35 - # 7: FDB® SSC (F 12, a 45 RPM); 500 mA x 5.00 ore (9000 coulomb); RPM 70



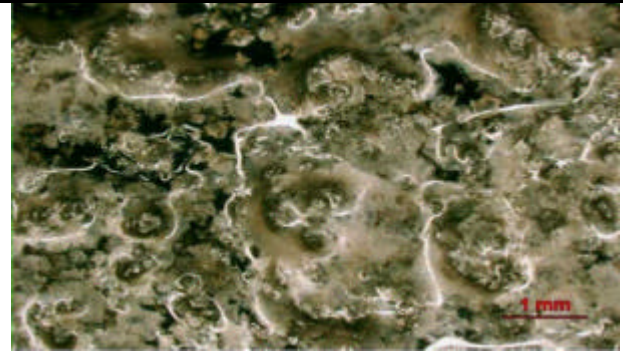
Andamento potenziali



Andamento iniziale dei potenziali

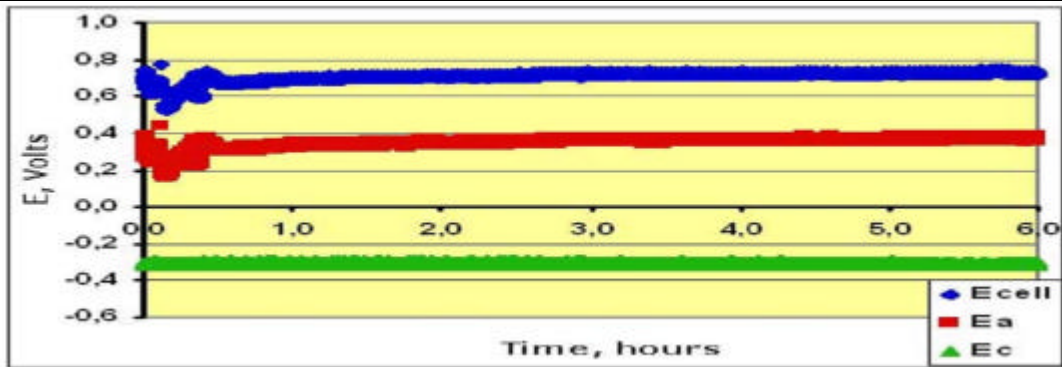


Concentrazione di Fe nel bagno di sali

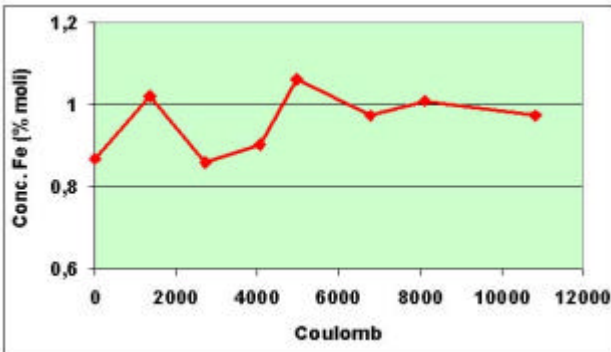


Deposito catodico

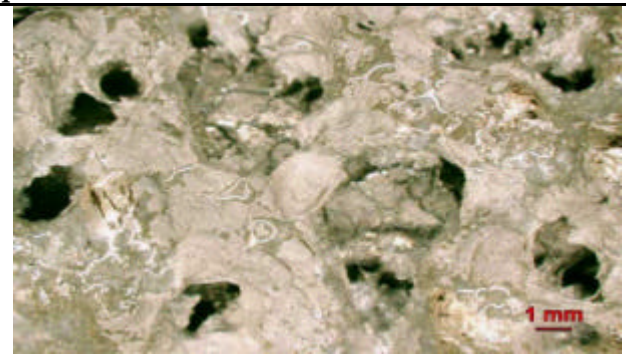
Figura 36 - # 8: FDB® SSC (F' 12); 500 mA x 6.00 ore (10800 coulomb); RPM 140



Andamento potenziali

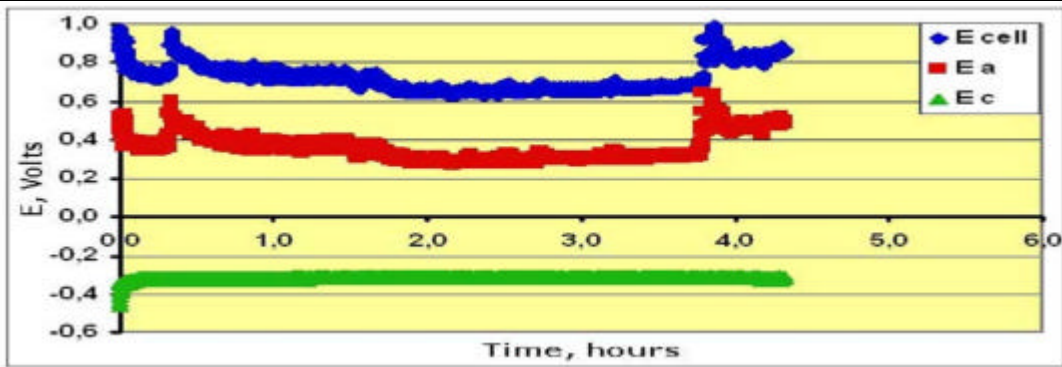


Concentrazione di Fe nel bagno di sali

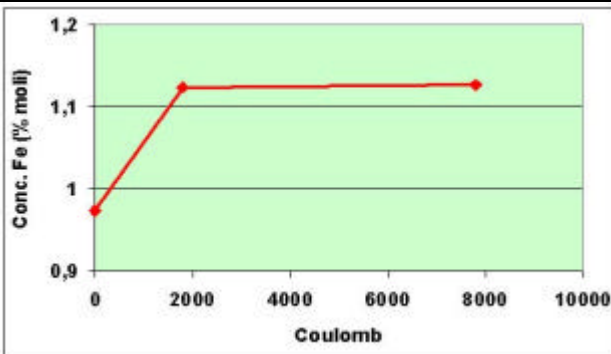


Deposito catodico

Figura 37 - # 9: BiPOOL® SSC (F' 8); 500 mA x 4.33 ore (7794 coulomb); RPM 140



Andamento potenziali



Concentrazione di Fe nel bagno di sali



Deposito catodico

Figura 38 - Vessel e crogiolo al termine della campagna con Fe e Ni







| | |
|---|--|
|  |  |
| <p>Vessel con il crogiolo all'interno</p> | <p>Dopo rimozione coperchio in cogetherm</p> |
|  |  |
| <p>Superficie strato dei sali</p> | <p>Esterno del crogiolo</p> |
|  |  |
| <p>Superficie strato dei sali</p> | <p>Strato di bismuto sotto lo strato dei sali</p> |
|  |  |
| <p>Superficie strato di bismuto</p> | <p>Superficie strato di bismuto</p> |

Tabella 8. Quadro sintetico degli esperimenti svolti


| Esperienza | Durata, ore | Coulomb |
|---|-------------|---------|
| # 1: FDB → SSC; 500 mA; F 12; 70 RPM | 4,25 | 7650 |
| # 2: FDB → SSC; 700 mA; F 12; 70 RPM | 5,00 | 12600 |
| # 3: FDB → SSC; 300 mA; F 12; 70 RPM | 5,00 | 5400 |
| # 4: FDB → SSC; 500 mA; F 20; 70 RPM | 5,00 | 9000 |
| # 5: FDB → SSC; 500 mA; F 8; 70 RPM | 5,00 | 9000 |
| # 6: FDB → SSC; 500 mA; F 12; 150 RPM | 5,00 | 9000 |
| # 7: FDB → SSC; 500 mA; F 12 (rotante a 45 RPM); 70 RPM | 5,00 | 9000 |
| # 8: FDB → SSC; 500 mA; F 12; 140 RPM | 6,00 | 10800 |
| # 9: BiPOOL → SSC; 500 mA; F 8; 140 RPM | 4,33 | 7794 |

Tabella 9. Deposito catodico e resa faradica

| Esperienza | Durata, ore | Densità di corrente, mA/cm ² /wt%Fe | Totale Fe, g | Resa teorica, g | Resa faradica, % |
|------------|-------------|--|--------------|-----------------|------------------|
| # 1 | 4,25 | 500/22,6/0,696 31,79 | 1,73 | 2,21 | 78,28 |
| # 2 | 5,00 | 700/22,6/1,451 21,35 | 2,69 | 3,65 | 73,70 |
| # 3 | 5,00 | 300/22,6/1,465 9,06 | 1,23 | 1,56 | 78,85 |
| # 4 | 5,00 | 500/37,68/1,408 9,42 | 2,75 | 2,61 | > 100 |
| # 5 | 5,00 | 500/15,07/1,440 23,04 | 2,67 | 2,61 | > 100 |
| # 6 | 5,00 | 500/22,6/1,970 11,23 | 1,79 | 2,61 | 68,58 |
| # 7 | 0,33 | 500/22,6/1,876 11,79 | 2,12 | 2,40 | 88,33 |
| # 8 | 6,00 | 500/22,6/1,895 11,67 | 4,86 | 3,13 | > 100 |
| # 9 | 4,33 | 500/15,07/0,45 73,73 | 2,41 | 2,26 | > 100 |

Tabella 10. Ferro depositato al catodo

| Esperienza | Peso deposito catodico, g | % Fe nel deposito | % Sale nel deposito | % Fe nel bagno salino | % Sale nel bagno | Totale Fe nel deposito, g |
|------------|---------------------------|-------------------|---------------------|-----------------------|------------------|---------------------------|
| # 1 | 7.43 | 23,84 | 76,16 | 0,696 | 99,30 | 1,73 |
| # 2 | 25.73 | 11,85 | 88,15 | 1,451 | 98,55 | 2,69 |
| # 3 | 5.63 | 23,15 | 76,85 | 1,465 | 98,54 | 1,23 |
| # 4 | 19.28 | 15,51 | 84,49 | 1,408 | 98,59 | 2,75 |
| # 5 | 16.74 | 17,28 | 82,72 | 1,440 | 98,56 | 2,67 |
| # 6 | 9.93 | 19,77 | 80,23 | 1,970 | 98,03 | 1,79 |
| # 7 | 0.87 | 18,77 | 81,23 | 1,876 | 98,12 | 0,14 |
| # 8 | 8.44 | 58,87 | 41,13 | 1,895 | 98,11 | 4,86 |
| # 9 | 5.57 | 44,82 | 55,18 | 1,995 | 98,08 | 2,41 |

| | | | | | |
|--|---------------------------------|-------------|-----------------|-------------|-----------|
|  Ricerca Sistema Elettrico | Sigla di identificazione | Rev. | Distrib. | Pag. | di |
| | NNFISS – LP4 - 026 | 0 | L | 43 | 72 |

3.1.4.2 Elettrorefinazione con metalli delle terre rare (lantanio)

Lingotti di lantanio metallico, conservati sotto un olio minerale protettivo all'interno di contenitori mantenuti in argon, sono stati caricati nel cestello anodico e immersi nel bagno di sali fusi contenente una certa quantità di ioni La(III), precedentemente disciolti come tricloruro di lantanio.

Otto esperimenti di elettrorefinazione sono stati condotti in condizioni galvanostatiche.

Nel corso degli esperimenti sono stati registrati i potenziali anodico, catodico e di cella, mentre venivano regolarmente controllate la temperatura in varie zone dell'elettrorefinatore e l'umidità all'interno della scatola a guanti.

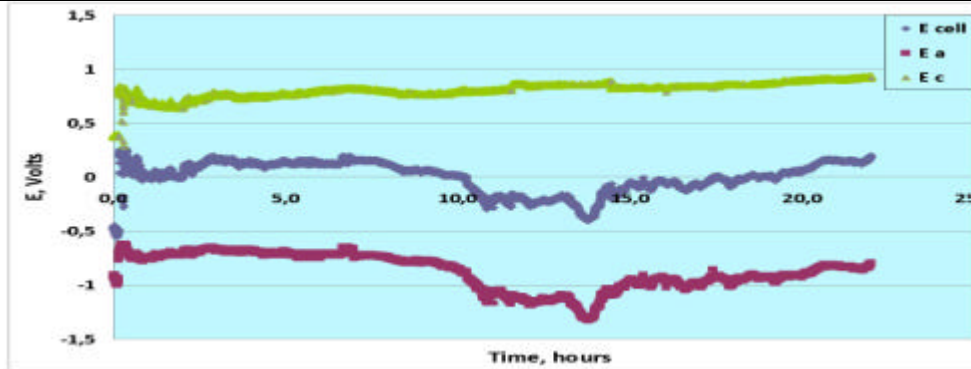
Si è operato sempre con un catodo solido fisso in acciaio dolce (SSC).

Tutti gli esperimenti sono stati condotti come esperimenti di elettrotrasporto dal cestello anodico al catodo solido (FDB → SSC).

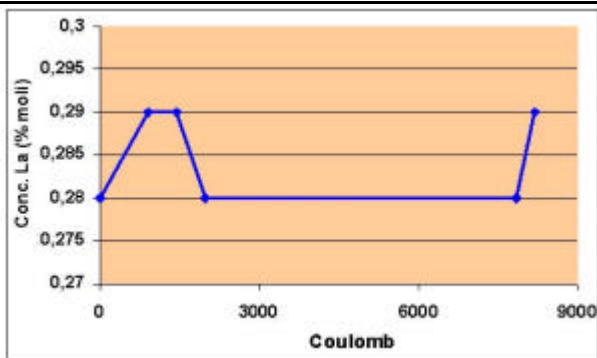
Il diametro del catodo solido, generalmente di 12 mm, è stato variato in due esperimenti (da Φ 12 a Φ 8 e Φ 20); l'intensità di corrente utilizzata era compresa tra 50 e 100 milli-Ampère; la durata dei singoli esperimenti variava tra le 22 e le 24 ore circa; la velocità di agitazione del bagno, pari a 150 giri al minuto nei primi esperimenti (# 1 e # 2), è stata diminuita a 70, mentre in due esperimenti (# 7 e # 8) l'agitazione del bagno era lasciata alle sole correnti convettive generate dal calore (temperatura del bagno pari a 460 °C).

A differenza della precedente campagna, nella quale si depositavano al catodo fino a 5 g circa di ferro, i depositi di lantanio sono risultati molto meno consistenti (da pochi mg fino ad un massimo di 350 mg) (Tabella 13).

Figura 39 - # 1: FDB® SSC (F 12); 100 mA x 22.75 ore (8190 coulomb); RPM 150



Andamento potenziali

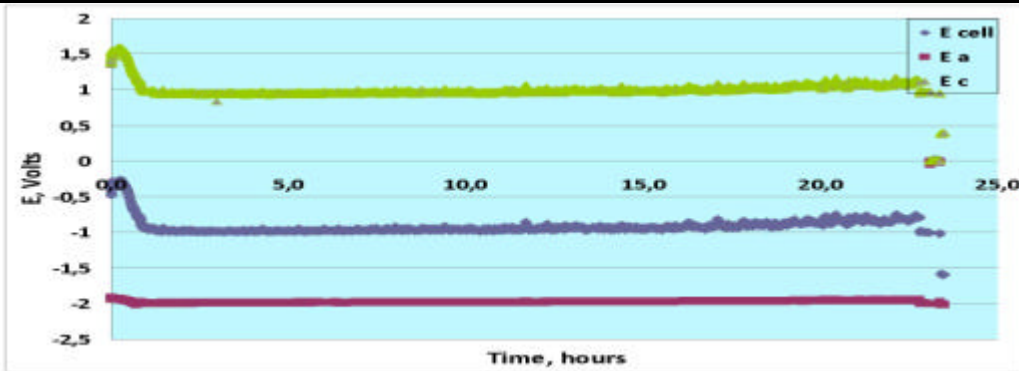


Concentrazione di La nel bagno di sali

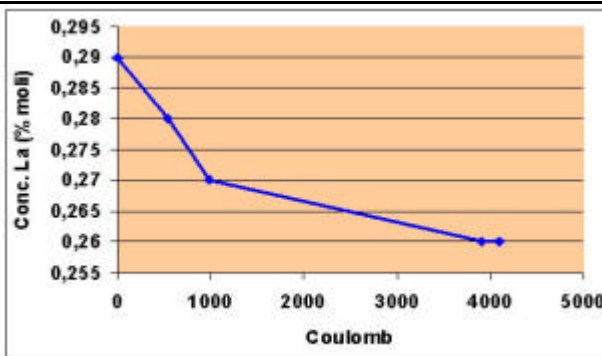


Deposito catodico

Figura 40 - # 2: FDB® SSC (F 12); 50 mA x 22.75 ore (4095 coulomb); RPM 150



Andamento potenziali

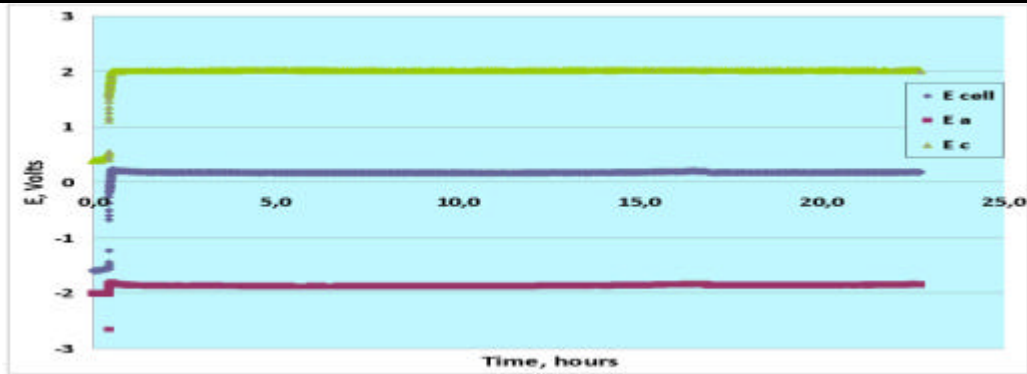


Concentrazione di La nel bagno di sali

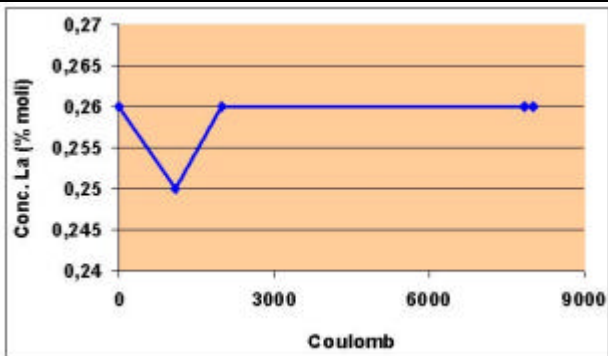


Deposito catodico

Figura 41 - # 3: FDB® SSC (F 12); 100 mA x 22.25 ore (8010 coulomb); RPM 70



Andamento potenziali

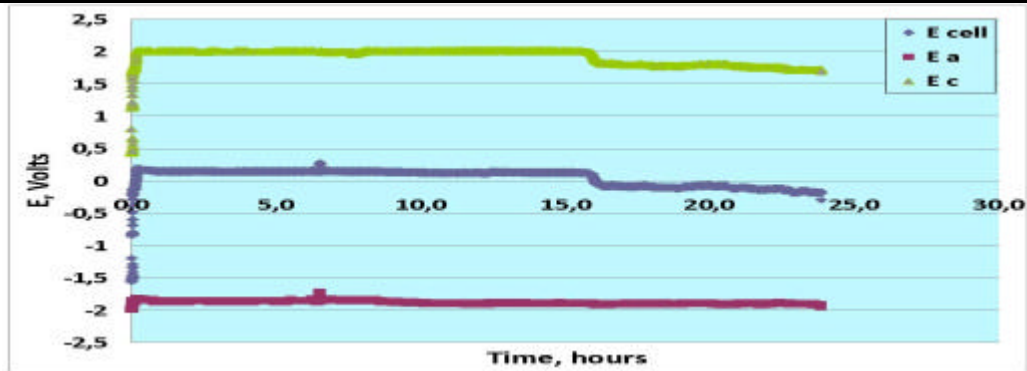


Concentrazione di La nel bagno di sali

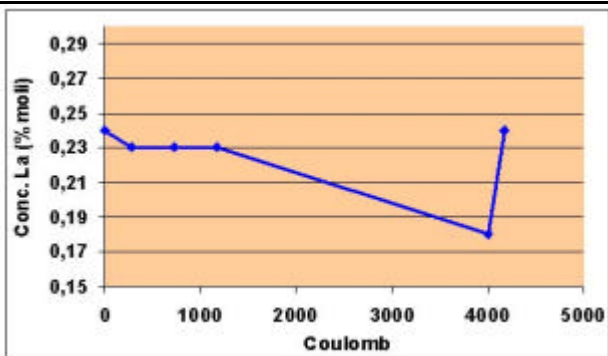


Deposito catodico

Figura 42 - # 4: FDB® SSC (F 12); 50 mA x 23.92 ore (4305,6 coulomb); RPM 70



Andamento potenziali

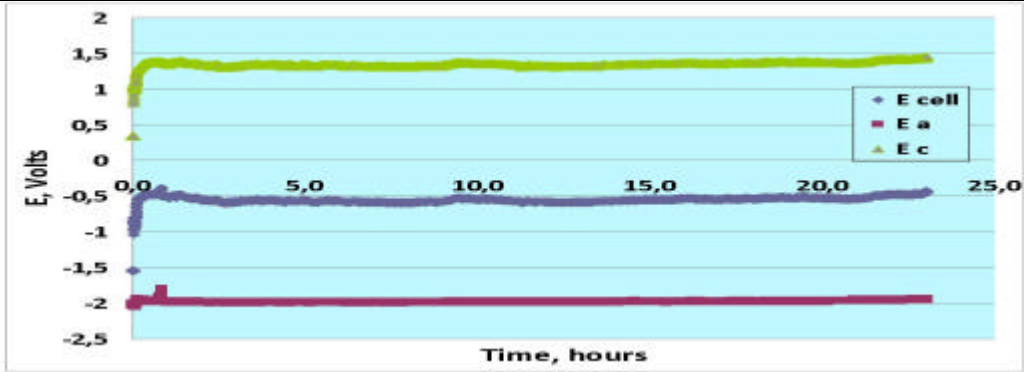


Concentrazione di La nel bagno di sali

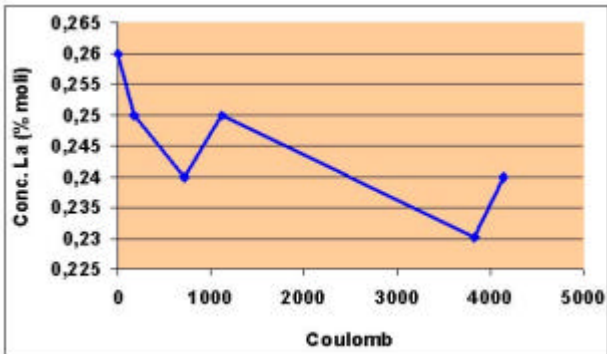


Deposito catodico

Figura 43 - # 5: FDB® SSC (F 20,5); 50 mA x 23.00 ore (4140 coulomb); RPM 70



Andamento potenziali

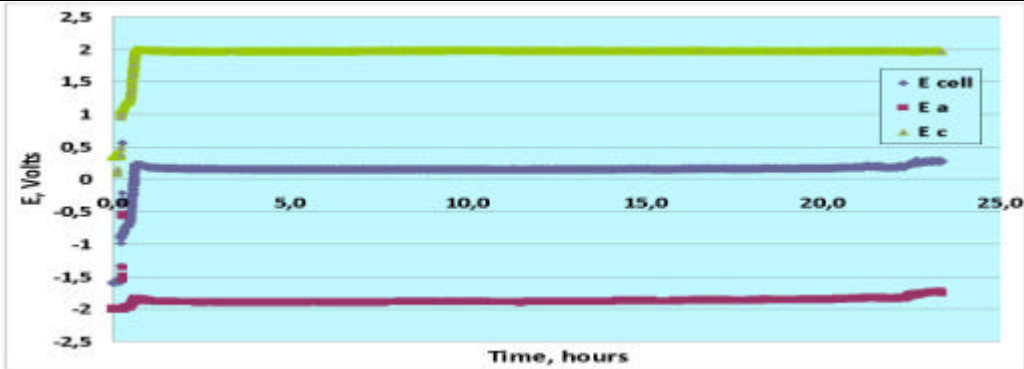


Concentrazione di La nel bagno di sali

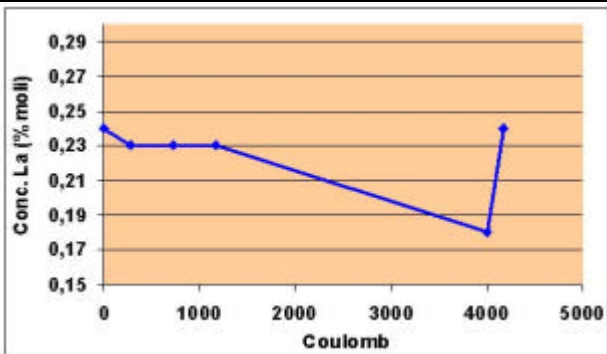


Deposito catodico

Figura 44 - # 6: FDB® SSC (F 8); 50 mA x 23.17 ore (4170,6 coulomb); RPM 70



Andamento potenziali

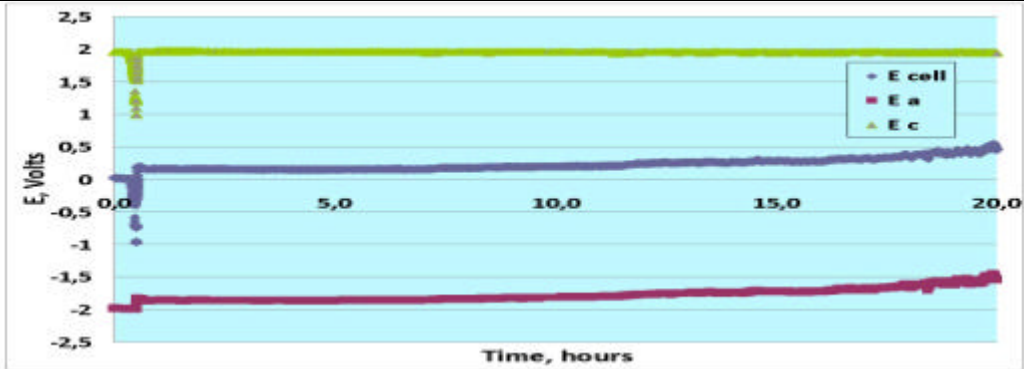


Concentrazione di La nel bagno di sali

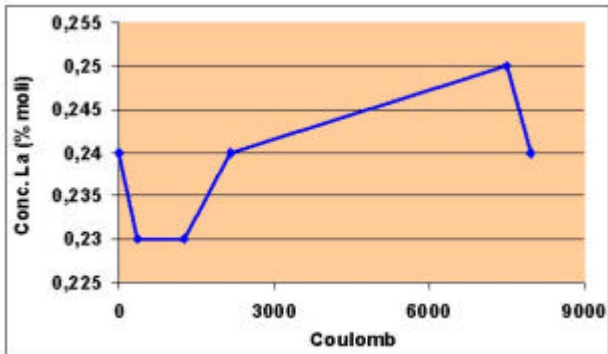


Deposito catodico

Figura 45 - # 7: FDB® SSC (F 12); 100 mA x 22.10 ore (7956 coulomb); RPM 0



Andamento potenziali

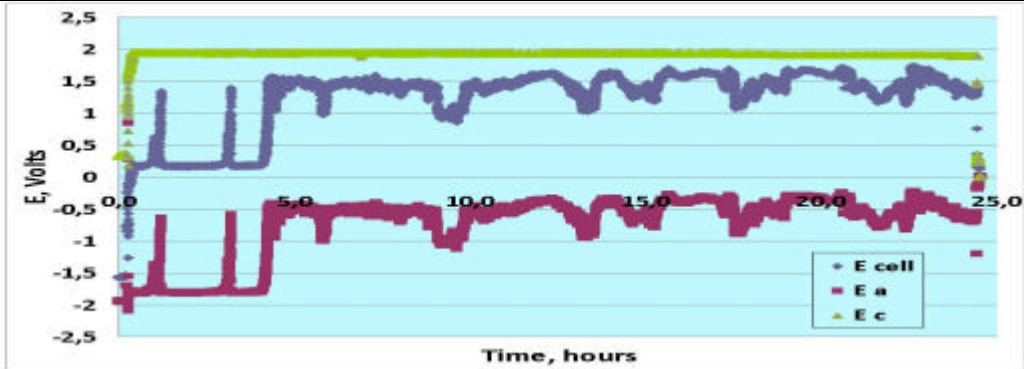


Concentrazione di La nel bagno di sali

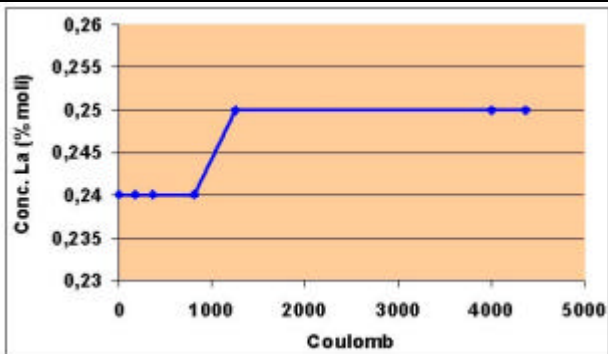


Deposito catodico

Figura 46 - # 8: FDB® SSC (F 12); 50 mA x 24.25 ore (4365 coulomb); RPM 0



Andamento potenziali



Concentrazione di La nel bagno di sali



Deposito catodico

Figura 47 - Vessel e crogiolo al termine della campagna con La

| | |
|---|--|
|  |  |
| <p>Vessel con il crogiolo all'interno</p> | <p>Vessel dopo rimozione del crogiolo</p> |
|  |  |
| <p>Crogiolo con coperchio in cotherm</p> | <p>Rimozione forzata coperchio cotherm</p> |
|  |  |
| <p>Crogiolo con lo strato di sali</p> | <p>Particolare della superficie dei sali</p> |
|  |  |
| <p>Strato di bismuto dopo rimozione sali</p> | <p>Superficie dello strato di bismuto</p> |

Tabella 11. Quadro sintetico degli esperimenti svolti

| Esperienza | Durata, ore | Coulomb |
|---------------------------------------|-------------|---------|
| # 1: FDB → SSC; 100 mA; F 12; 150 RPM | 22,75 | 8190 |
| # 2: FDB → SSC; 50 mA; F 12; 150 RPM | 22,75 | 4095 |
| # 3: FDB → SSC; 100 mA; F 12; 70 RPM | 22,25 | 8010 |
| # 4: FDB → SSC; 50 mA; F 12; 70 RPM | 23,92 | 4305,6 |
| # 5: FDB → SSC; 50 mA; F 20; 70 RPM | 23,00 | 4140 |
| # 6: FDB → SSC; 50 mA; F 8; 70 RPM | 23,17 | 4170,6 |
| # 7: FDB → SSC; 100 mA; F 12; 0 RPM | 22,10 | 7956 |
| # 8: FDB → SSC; 50 mA; F 12; 0 RPM | 24,25 | 4365 |

Tabella 12. Deposito catodico e resa faradica

| Esperienza | Durata, ore | Densità di corrente, mA/cm ² /wt%La | Totale La, g | Resa teorica, g | Resa faradica, % |
|------------|-------------|---|-----------------|--------------------|---------------------|
| # 1 | 22,75 | 100/22,6/0,29 15,26 | 0,029 | 3,93 | 0,74 |
| # 2 | 22,75 | 50/22,6/0,26 8,51 | 0,039 | 1,97 | 1,98 |
| # 3 | 22,25 | 100/22,6/0,26 17,02 | 0,154 | 3,85 | 4,00 |
| # 4 | 23,92 | 50/22,6/0,26 8,51 | 0,105 | 2,07 | 5,07 |
| # 5 | 23,00 | 50/37,68/0,24 5,53 | 0,350 | 1,99 | 17,59 |
| # 6 | 23,17 | 50/15,07/0,24 13,82 | 0,232 | 2,00 | 11,60 |
| # 7 | 22,10 | 100/22,6/0,24 18,44 | 0,342 | 3,82 | 8,95 |
| # 8 | 24,25 | 50/22,6/0,25 8,85 | 0,003 | 2,10 | 0,14 |

Tabella 13. Lantanio depositato al catodo

| Esperienza | Peso deposito catodico, g | % La nel deposito | % Sale nel deposito | % La nel bagno salino | % Sale nel bagno | Totale La nel deposito, g |
|------------|---------------------------|-------------------|---------------------|-----------------------|------------------|---------------------------|
| # 1 | 3.11 | 3,81 | 96,19 | 0,29 | 99,71 | 0,038 |
| # 2 | 1.70 | 2,51 | 97,49 | 0,26 | 99,74 | 0,043 |
| # 3 | 5.63 | 2,98 | 97,02 | 0,26 | 99,74 | 0,168 |
| # 4 | 4.35 | 2,67 | 97,33 | 0,26 | 99,74 | 0,116 |
| # 5 | 3.47 | 10,28 | 89,72 | 0,24 | 99,76 | 0,358 |
| # 6 | 4.29 | 5,64 | 94,36 | 0,24 | 99,76 | 0,242 |
| # 7 | 4.14 | 8,46 | 91,54 | 0,24 | 99,76 | 0,350 |
| # 8 | 3.67 | 10,42 | 89,58 | 0,25 | 99,75 | 0,382 |

| Esperienza | Peso deposito catodico, g | % La nel deposito | Totale La nel deposito, g | Sale nel deposito, g | La nel sale, g | Totale La nel deposito, g |
|------------|---------------------------|-------------------|---------------------------|----------------------|----------------|---------------------------|
| # 1 | 3.11 | 3,81 | 0,038 | 3,072 | 0,0090 | 0,029 |
| # 2 | 1.70 | 2,51 | 0,043 | 1,657 | 0,0043 | 0,039 |
| # 3 | 5.63 | 2,98 | 0,168 | 5,462 | 0,0142 | 0,154 |
| # 4 | 4.35 | 2,67 | 0,116 | 4,234 | 0,0110 | 0,105 |
| # 5 | 3.47 | 10,28 | 0,358 | 3,112 | 0,0075 | 0,350 |
| # 6 | 4.29 | 5,64 | 0,242 | 4,048 | 0,0097 | 0,232 |
| # 7 | 4.14 | 8,46 | 0,350 | 3,790 | 0,0084 | 0,342 |
| # 8 | 3.67 | 10,42 | 0,382 | 3,288 | 0,3795 | 0,003 |

3.2 Realizzazione dell'impianto Pyrel III

Il processo di elettrorefinazione, così come studiato fino ad oggi, si basa sulla separazione dell'uranio dai prodotti di fissione, seguita dalla deposizione, ad un catodo liquido, di una miscela uranio-plutonio-attinidi minori.

Tutti gli sforzi di ricerca, a livello europeo ed extraeuropeo, sono concentrati sulla messa a punto di tale processo, attraverso la definizione e lo studio dei parametri in gioco. In particolare vanno individuati i meccanismi chimico-fisici che rendono possibile il processo stesso, tenendo conto soprattutto delle cinetiche di reazione che, nei sali fusi, appaiono piuttosto lente.

Un impiego particolarmente interessante dell'elettrorefinatore riguarda il trattamento ed il recupero dell'uranio dall'ossido dello stesso e dagli ossidi misti (il cosiddetto MOX *fuel*). Si tratta di combustibili sui quali si è focalizzato lo studio a livello internazionale, con riferimento ai reattori di IV Generazione. Alcuni metodi di recupero dell'uranio sono stati studiati, anche se manca una vera e propria messa a punto degli stessi.

3.2.1 Caratteristiche del nuovo impianto

Allo scopo di effettuare esperienze relative al recupero dell'uranio dal MOX *fuel*, l'ENEA ha progettato e iniziato la realizzazione di un nuovo impianto (PYREL III) (Figura 48), analogo al PYREL II, ma dotato di una serie di migliorie e sistemi di sicurezza.

L'impianto PYREL III comprende, analogamente al Pyrel II, un elettrorefinatore (Figura 49), da alloggiare in un pozzetto (*vessele*) ricavato nel pavimento di una scatola a guanti in acciaio, ventilata con Argon a basso tenore di ossigeno ed umidità, e coibentato esternamente. Il sistema di riscaldamento prevede di rivestire il crogiolo con fasce scaldanti, collegate ad un alimentatore di energia elettrica; quello di raffreddamento potrà essere realizzato utilizzando un criostato ed una serpentina in rame a circuito chiuso.

L'elettrorefinatore, di cui il crogiolo è la parte centrale, dovrà ospitare i tubi guida relativi a: catodo solido o catodo liquido con asta per l'agitazione; cestello anodico ("*fuel dissolution basket*"); elettrodi di riferimento; termocoppie; sistema di campionamento sali e/o metallo liquido. Quest'ultimo tubo guida servirà anche per l'introduzione dei sali dell'elettrolita e/o reattivi vari durante le campagne sperimentali.

Sarà parte integrante dell'impianto un potenziostato-galvanostato collegato con un computer per l'acquisizione dati (dal potenziometro stesso, dalle termocoppie e dagli analizzatori per il controllo dell'umidità e dell'ossigeno all'interno della *glove-box*).

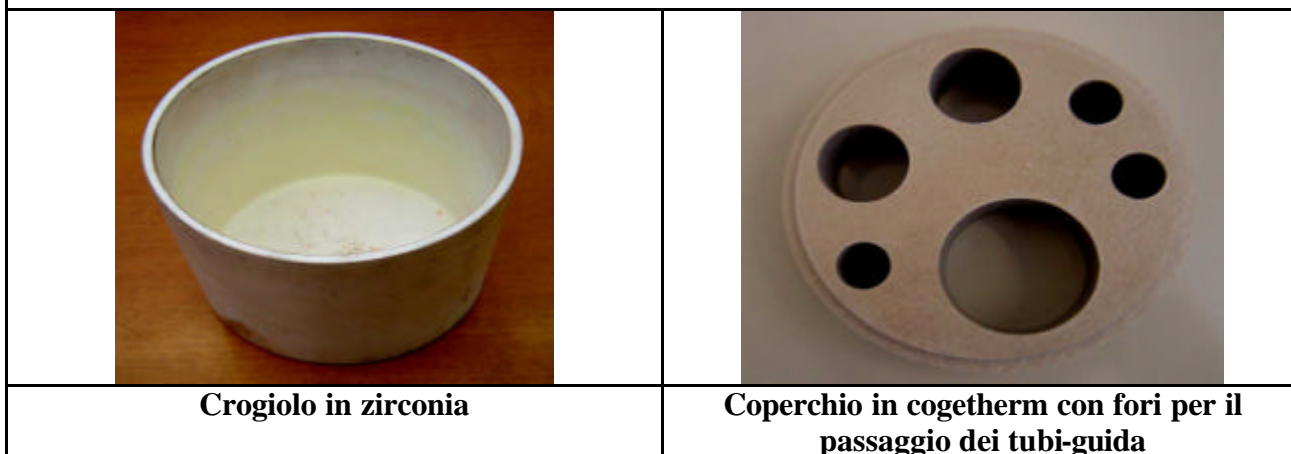
Un'altra scatola a guanti di dimensioni ridotte, anch'essa operante in atmosfera di Argon, è prevista per operazioni preparatorie e di supporto. Il corretto svolgimento delle esperienze ed il conseguimento degli obiettivi della ricerca saranno infine valutati mediante il contributo di un laboratorio di analisi.

La novità più interessante del nuovo impianto è senza dubbio il crogiolo (Figura 50), realizzato in zirconia, che non necessita di rivestimento protettivo interno, essendo di materiale refrattario. Sono stati inoltre migliorati alcuni componenti minori, ed è stato adottato un sistema di controllo del gas argon con elettrovalvole.

Figura 48 - Scatola a guanti per impianto Pyrel III*Veduta frontale**Vista da dietro**Lato sinistro**Lato destro*

Figura 49 – Flangia superiore e tubi-guida dell’impianto Pyrel III



Figura 50 - Crogiolo e coperchio in cogetherm dell'impianto Pyrel III


4. Considerazioni conclusive

Nella valutazione dell'andamento delle esperienze svolte, assumono importanza diversi fattori, quali: la concentrazione dello ione di interesse nel bagno di sali; l'intensità della corrente applicata; la densità di corrente (espressa come: corrente applicata in milli-Ampère/area della superficie catodica esposta/percento in peso del metallo nel bagno salino); la rotazione o meno del catodo solido; l'agitazione del bagno elettrolitico.

Il nickel, o meglio il ferro sciolto nell'eutettico LiCl-KCl, sotto l'effetto di una corrente costante (compresa fra i 300 e i 700 mA) va a depositarsi su un catodo d'acciaio dolce con estrema facilità. Nella campagna sperimentale si sono ottenute grosse deposizioni (dell'ordine dei grammi) già con tempi di elettrolisi di sole cinque ore.

Il lantanio è invece particolarmente difficile da elettrolizzare, in quanto passa nei sali sotto forma di complessi molto stabili (con numero di coordinazione 6), da cui non è facile rimuovere lo ione. Ciononostante, ottimizzando le condizioni operative, se si lavora con una corrente di soli 50 mA e si procede per tempi dell'ordine delle 24 ore, si ottengono depositi accettabili al catodo con buona aderenza del metallo all'elettrodo.

Occorre tenere presente che l'uranio è indicato nella letteratura internazionale come "elettrotrasportabile", in quanto forma complessi simili a quelli del lantanio, con la differenza che tali strutture sono abbastanza labili e lo ione è più facilmente recuperabile. A questo riguardo diversi fattori giocano un ruolo più o meno importante. Tra questi vanno menzionati: l'energia libera del relativo cloruro; il coefficiente di attività; il coefficiente di diffusione nel bagno salino e/o nel bismuto fuso; il potenziale catodico; gli stati di ossidazione dell'elemento di interesse.

Si ritiene quindi, con il complesso di prove sperimentali svolte e l'esperienza accumulata, di poter indicare con una certa approssimazione quali siano le condizioni operative più opportune anche dovendosi trattare con uranio ed (eventualmente) attinidi minori. Si prevede infatti che per l'elettrodeposizione dell'uranio si debba operare con intensità di corrente intermedie rispetto a quelle utilizzate nelle due campagne sperimentali, e con una discreta concentrazione di ioni di U(III) nel bagno di sali.

Va infine senz'altro ricordato che in ogni campagna, sotto i sali fusi, si è mantenuta un consistente bagno di bismuto liquido. Questo ha consentito di effettuare l'elettrolisi anche in altro modo: per esempio, il nickel è stato prima disciolto fisicamente nel bismuto e poi lo

si è elettrotrasportato al catodo di acciaio dolce (ricordiamo, tuttavia, che anche in questo caso si è elettrodepositato il ferro, peraltro in maniera consistente).

Si ritiene comunque, con le campagne sperimentali svolte, di aver dato un piccolo ma valido contributo alla trasformazione dell'elettrorefinazione da "arte" a tecnologia, pur riconoscendo la complessità della materia ed auspicando senz'altro ulteriori impegnativi sforzi per una sua comprensione a livello sia nazionale che internazionale. Resta infatti da chiarire in termini più accurati in quali condizioni sia possibile prevedere una resa faradica superiore a quella teorica, anche se si pensa genericamente che la densità di corrente, l'agitazione del bagno elettrolitico e la superficie catodica esposta influenzino il fenomeno.

Ringraziamenti

Gli autori desiderano ringraziare il seguente personale del Centro ENEA Brasimone, per il supporto tecnico fornito durante le campagne sperimentali: Stefano Cati, Andrea Neri, Sergio Nucci; si ringrazia inoltre il Sig. Massimo Agostini per le analisi dei depositi catodici allo stereomicroscopio.

5. Bibliografia

1. T. Nishimura, T. Koyama, M. Lizuka, 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. Ackerman J.P. and Settle J.J., "Partition of lanthanum and neodymium metals and chloride salts between molten cadmium and molten LiCl-KCl", *Journal of Alloys and Compounds*, 177 (1991) 129-141
4. R. Westergard, "Enhancement of the Tribological Properties of Plasma Sprayed Alumina", Comprehensive Summary of Uppsala Dissertations from the Faculty of Science and Technology 717, Acta Universitatis Upsaliensis, Uppsala 2002
5. K. Aumaille, A. Gier, M. Schmidt, B. Grolleau, C. Vallée and G. Turban, "Study of oxygen/tetraethoxysilane plasmas in a helicon reactor using optical emission spectroscopy and mass spectrometry", *Plasma Sources Sci. Technol.* 9 (August 2000) pp. 331-339
6. Rajesh Ahluwalia, Thanh Q. Hua, and Howard K. Geyer, "Behavior of uranium and zirconium in direct transport tests with irradiated EBR-II fuel", *Nuclear Technology*, Vol. 126, pp.289-302, June 1999

| | | | | | |
|--|---|------------------|----------------------|-------------------|-----------------|
|  Ricerca Sistema Elettrico | Sigla di identificazione NNFISS – LP4 - 026 | Rev. 0 | Distrib. L | Pag. 56 | di 72 |
|--|---|------------------|----------------------|-------------------|-----------------|

7. “Encyclopaedia of electrochemistry of the elements”, Allen J. Bard (Editor), Marcel Dekker Inc., New York and Basel, Volume X, James A. Plambeck, “Fused salt systems”, 1976.

| | | | | | |
|--|---|------------------|----------------------|-------------------|-----------------|
|  Ricerca Sistema Elettrico | Sigla di identificazione NNFISS – LP4 - 026 | Rev. 0 | Distrib. L | Pag. 57 | di 72 |
|--|---|------------------|----------------------|-------------------|-----------------|

Appendice

Progetto impianto Pyrel III

La Scatola a guanti (SAG) dovrà operare in leggera pressione (5-25 mm c.a.) e in atmosfera inerte (argon).

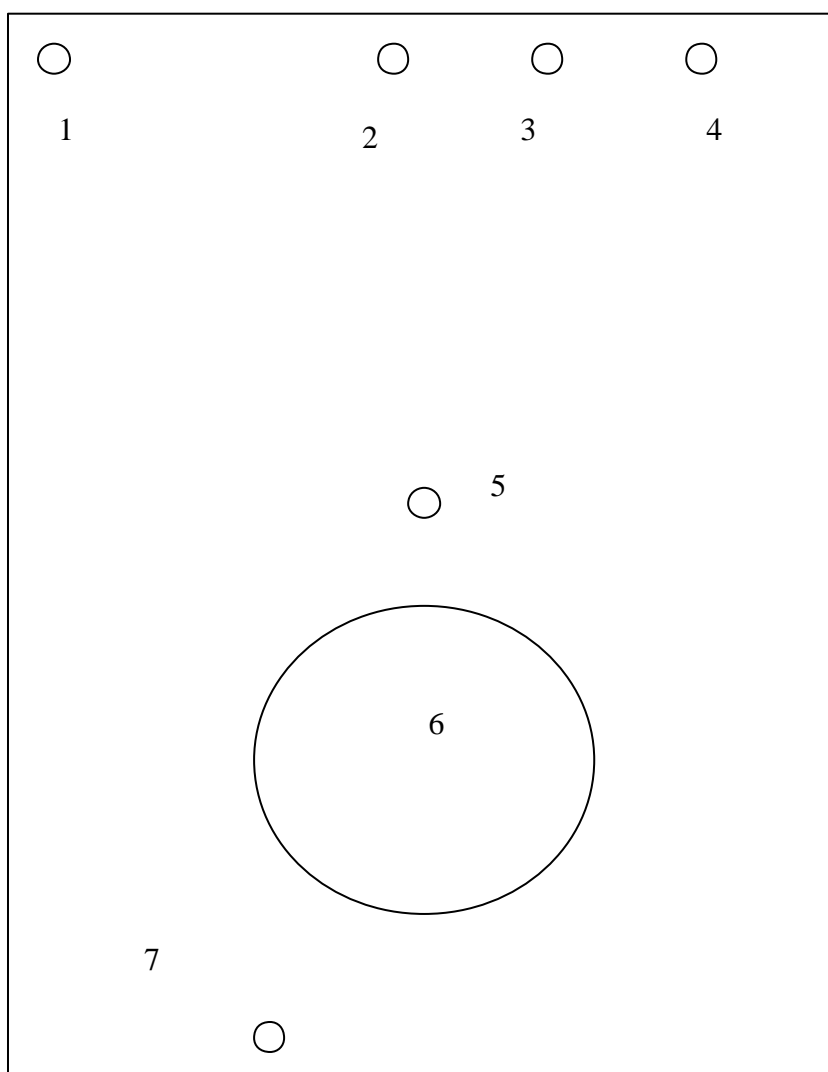
Dovrà essere realizzata come descritto:

1. Supporto

Smontaggio della pompa e dei tubi di collegamento.

Verniciatura

2. Parete laterale sinistra

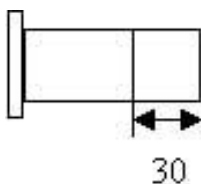


1 - Realizzare un foro \varnothing mm 19.

2/ 3 - Chiudere con tappi saldati.

4 - Saldare un tubo AISI 316 L passante \varnothing est. mm 10 - lunghezza est. mm 30 - lunghezza int. mm 30, montare due raccordi unione 90° e una valvola SWAGELOK sulla parte esterna (*).

5 - Realizzare un foro \varnothing 14 mm e saldare un nipples DN 10 KF(*) tagliato a mm 30 dalla base.



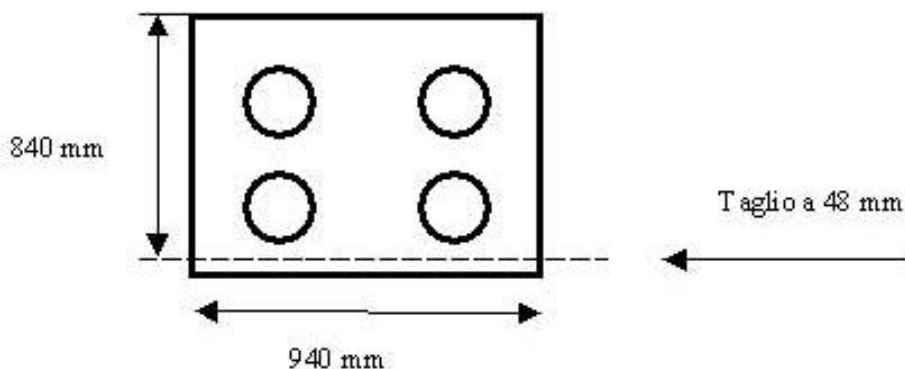
6 - Realizzare un foro \varnothing mm 205,4 e saldare il SAS

7 - Eliminare il tubo esistente e saldare un tubo AISI 316 L \varnothing est. mm 10 stessa lunghezza; montare un raccordo unione 90° e una valvola SWAGELOK(*).

Rif. disegno all. 2

3. Parete frontale

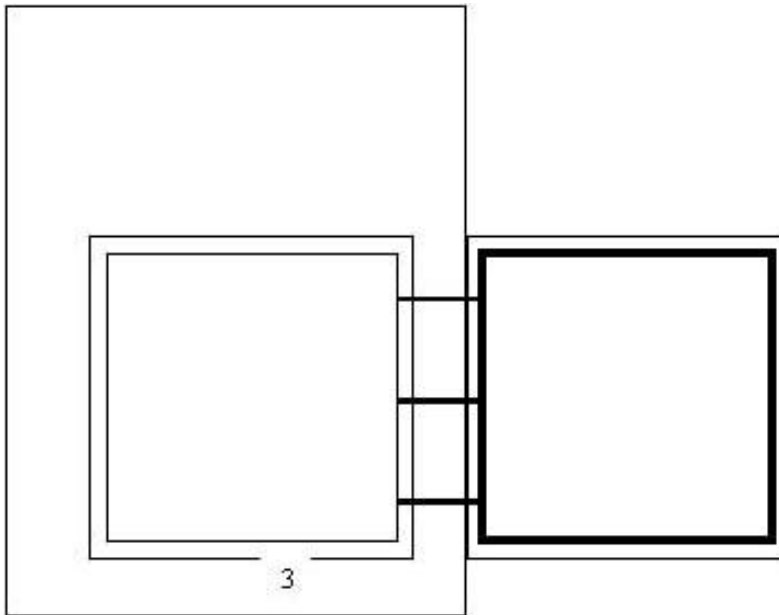
Tagliare un pannello in plexiglas mm 940x840 come da disegno (*).



Sostituire la guarnizione in gommapara.

La nuova guarnizione dovrà essere realizzata senza giunzioni da lastra di gommapara cm 100x100 spessore mm 5.

4. Parete laterale destra



1 – Smontare il telaio e sostituire la guarnizione.

La nuova guarnizione dovrà essere realizzata senza giunzioni da lastra di gommapara cm 100x100 spessore mm 5.

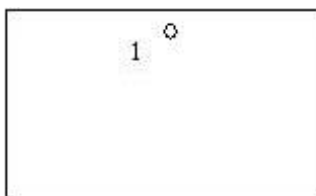
2 – Sostituire la guarnizione.

La nuova guarnizione dovrà essere realizzata senza giunzioni da lastra di gommapara cm 50x50 spessore mm 2.

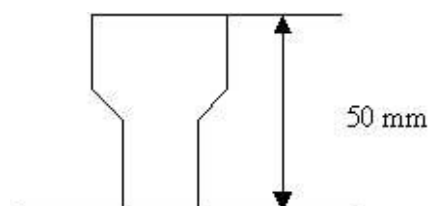
3 - eliminare tubo esistente e saldare un tubo AISI 316 L Ø est. mm 10 montare un raccordo unione 90°(*).

Rif. disegno all. 2

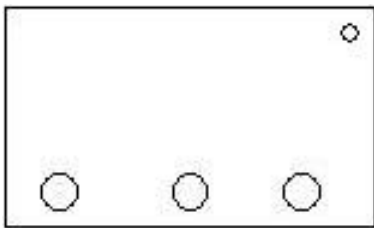
5. Parete superiore



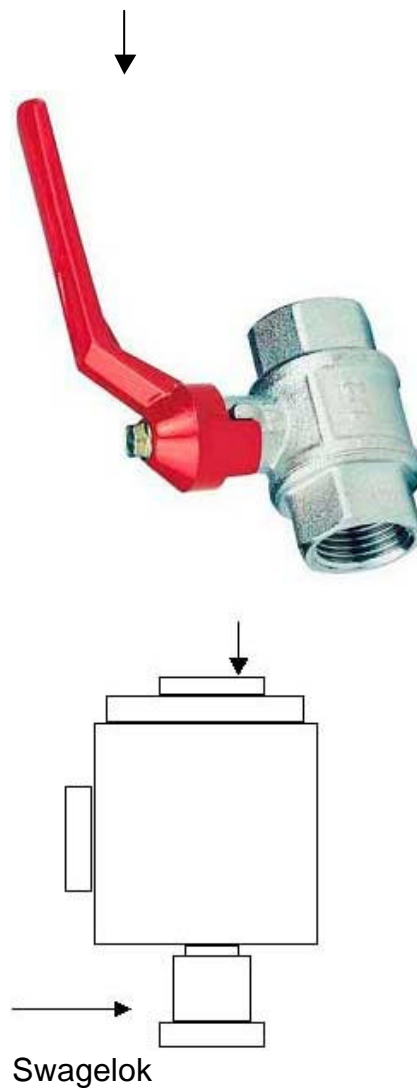
1 – Tagliare il tubo esistente, ridurre l'altezza a mm 50 e saldare nella stessa posizione.



6 – Parete posteriore

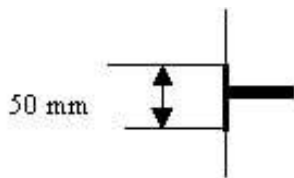


1 –

Realizzare un foro \varnothing mm 25.Saldare un gomito 90° da 1"(*) con attacco filettato per raccordo unione Swagelok \varnothing mm 10.Montare un raccordo unione Swagelok \varnothing mm 10, manicotto maschio-maschio e valvola a sfera da 1"(*).

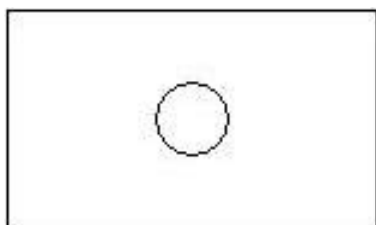
2 – Montare una presa 220 V (*).

- 3 – Saldare una riduzione DIN 40-25 KF dal lato Ø mm 50 (*).
 4 – Saldare una riduzione DIN 40-25 KF dal lato Ø mm 50 (*).



Rif. disegno all. 2

7. Piano SAG



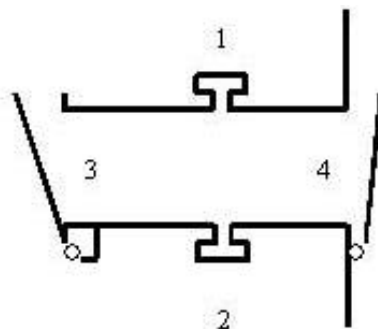
- 1 - Tagliare il contenitore e spianare la superficie.
 Montare il nuovo contenitore (*) come concordato con il cliente.

Rif. disegno all. 4

8. Modifiche elettrorefinatore

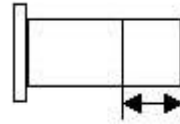
Le modifiche sul sistema di elettrorefinazione(*) sono riportate nei **disegni allegati 4, 5, 6, 7, 8** e saranno concordate con il cliente prima della realizzazione.

9. Precamera (SAS)



La precamera sarà realizzata con tubo TIG AISI 316L Ø mm 168,3 spessore 3 mm come da disegno allegato 3.

1- Realizzare un foro Ø mm 20 e saldare un nipples DN 16 KF tagliato a mm 30 dalla base(*)



30 mm

2 - Realizzare un foro Ø mm 15 e saldare un nipples DN 10 KF (*)

3/4 - Realizzare due tappi incernierati AISI 316L come concordato con il cliente.

O-ring in viton Ø int. mm 174,60 - sez. mm 7.

Rif. disegno all. 3

10. Collaudo in officina

Prova di tenuta SAS concordata con il cliente

11. Movimentazione

Il trasporto in officina e la riconsegna della SAG saranno effettuati a carico del fornitore con mezzo adeguatamente attrezzato.

Le spese per il trasporto verranno contabilizzate in offerta.

12. Assemblaggio

L'assemblaggio della SAG sarà a carico del fornitore e dovrà essere effettuato presso il laboratorio ENEA.

Dovranno essere montate le parti seguenti:

pannello frontale e relativa guarnizione (morsetti forniti dal cliente);

nota: I morsetti dovranno essere serrati con chiave dinamometrica tarata a 2,3 Nm

by-pass SAS (*);

igrometro (*);

differenziali di pressione e manometro SAG (*);

linea di mandata argon dal punto di utilizzo argon (*);

linea di ripresa argon n° 1 dalla SAG al collettore di estrazione(*);


linea di ripresa argon n°2 dalla SAG al collettore di estrazione con tubo flessibile in PVC;

linea di scarico n° 3 dalla pompa al collettore di estrazione con tubo flessibile in PVC.

linea di collegamento pompa da vuoto-SAS (*);

Esclusioni: impianto elettrico e cablaggi.

Rif. disegno all. 1

| | | | | | |
|--|---------------------------------|-------------|-----------------|-------------|-----------|
|  Ricerca Sistema Elettrico | Sigla di identificazione | Rev. | Distrib. | Pag. | di |
| | NNFISS – LP4 - 026 | 0 | L | 64 | 72 |

13. Collaudo finale

La prova di tenuta della scatola a guanti sarà effettuata dal cliente secondo la norma ISO10648-2 o altre normative equivalenti.

Il benessere al pagamento della fornitura sarà condizionato dall'esito positivo del collaudo.

Eventuali modifiche e/o sostituzioni di componenti installati dalla Ditta saranno a carico del fornitore.

14. Garanzia

Con riferimento ai componenti installati dalla Ditta ed al loro assemblaggio la garanzia ha validità di anni due.

15. ELENCO COMPONENTI A CARICO DEL FORNITORE

Tubo TIG AISI 316L Ø mm 168,3 spessore 3 mm;
tubo flessibile in PVC con spirale di rinforzo in PVC rigido antiurto lunghezza m 15 - Ø int. mm 20 - Ø est. mm 26;
lastra gomma para cm 100x100 spessore mm 5;
lastra gomma para cm 50x50 spessore mm 2;
o-ring SAS.

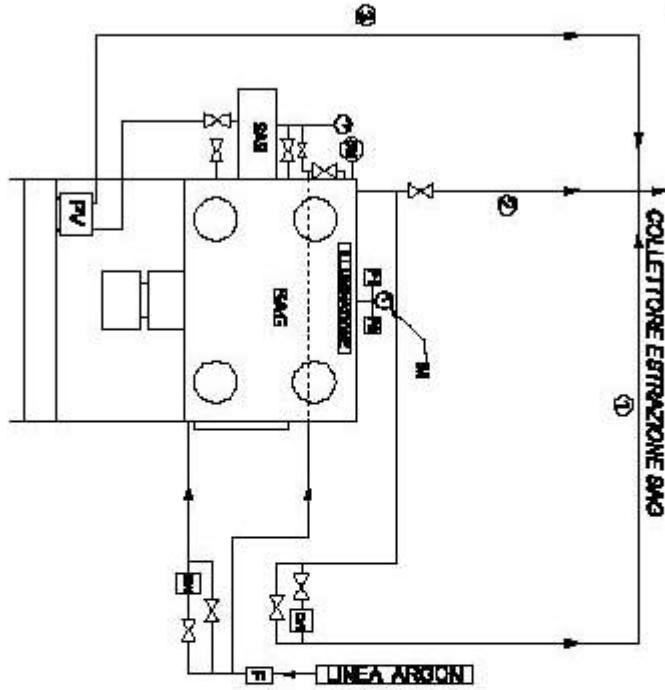
16. COMPONENTI FORNITI DAL CLIENTE

Tutti i componenti contrassegnati da asterisco (*).

DISEGNI

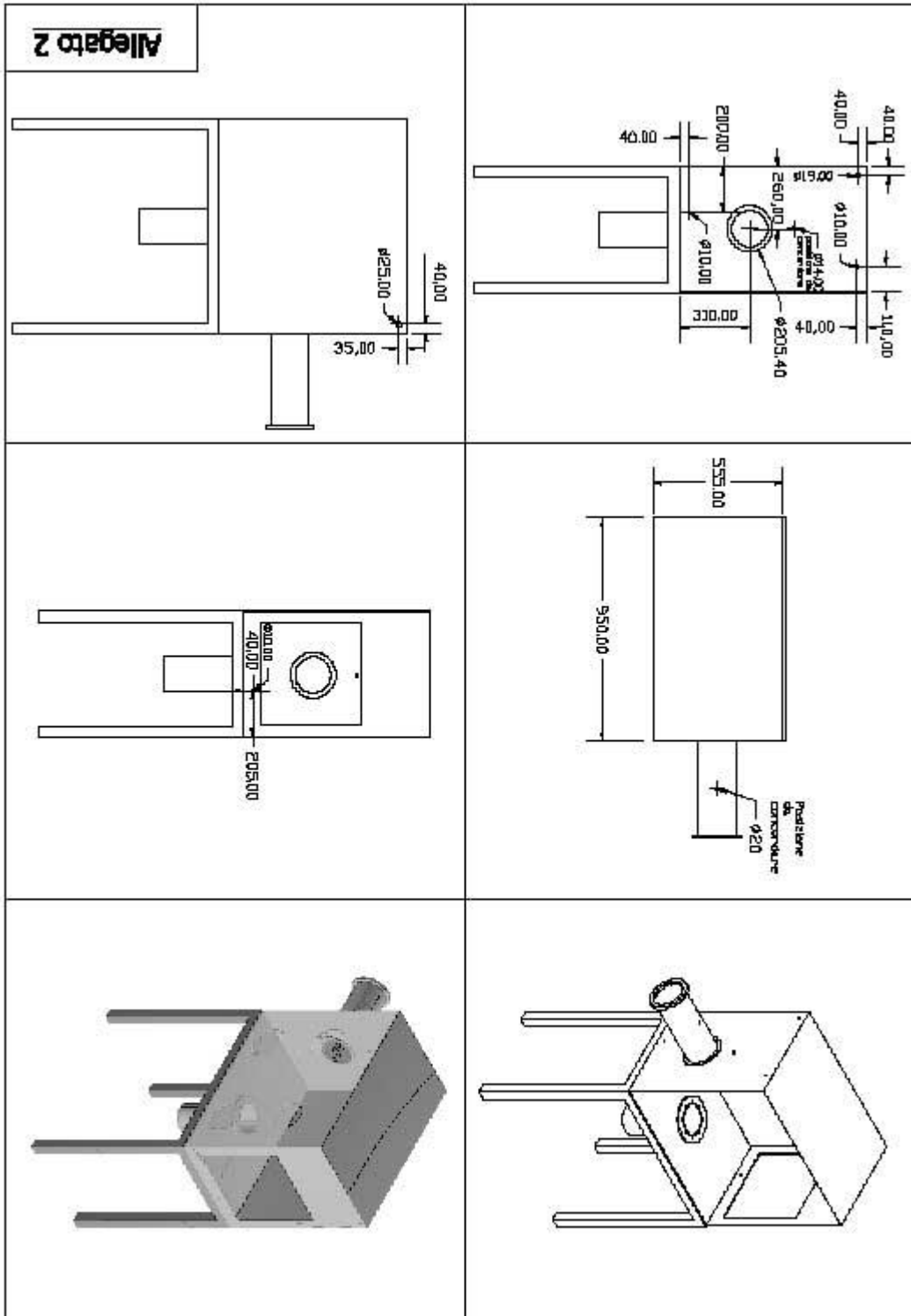
Disegno all. 1 - Schema di flusso argon
Disegno all. 2 - Realizzazioni su SAG
Disegno all. 3 - Realizzazione SAS
Disegno all. 4 - Contenitore esterno (vessel)
Disegno all. 5 - Staffa agitatore
Disegno all. 6 - Maniglia e asta di sollevamento
Disegno all. 7 - Flangia superiore di copertura
Disegno all. 8 - Elettrorefinatore

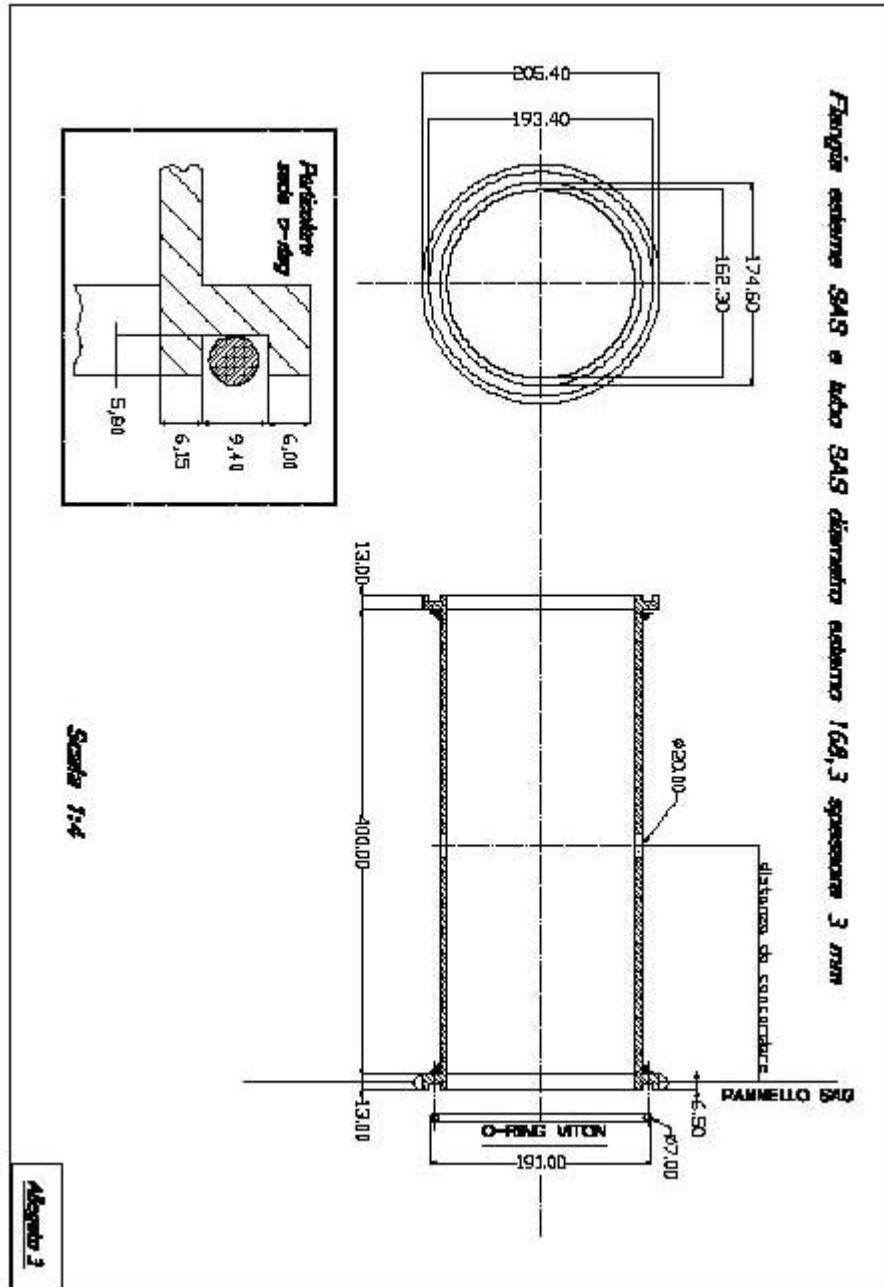
Schema indicativo di flusso Argon

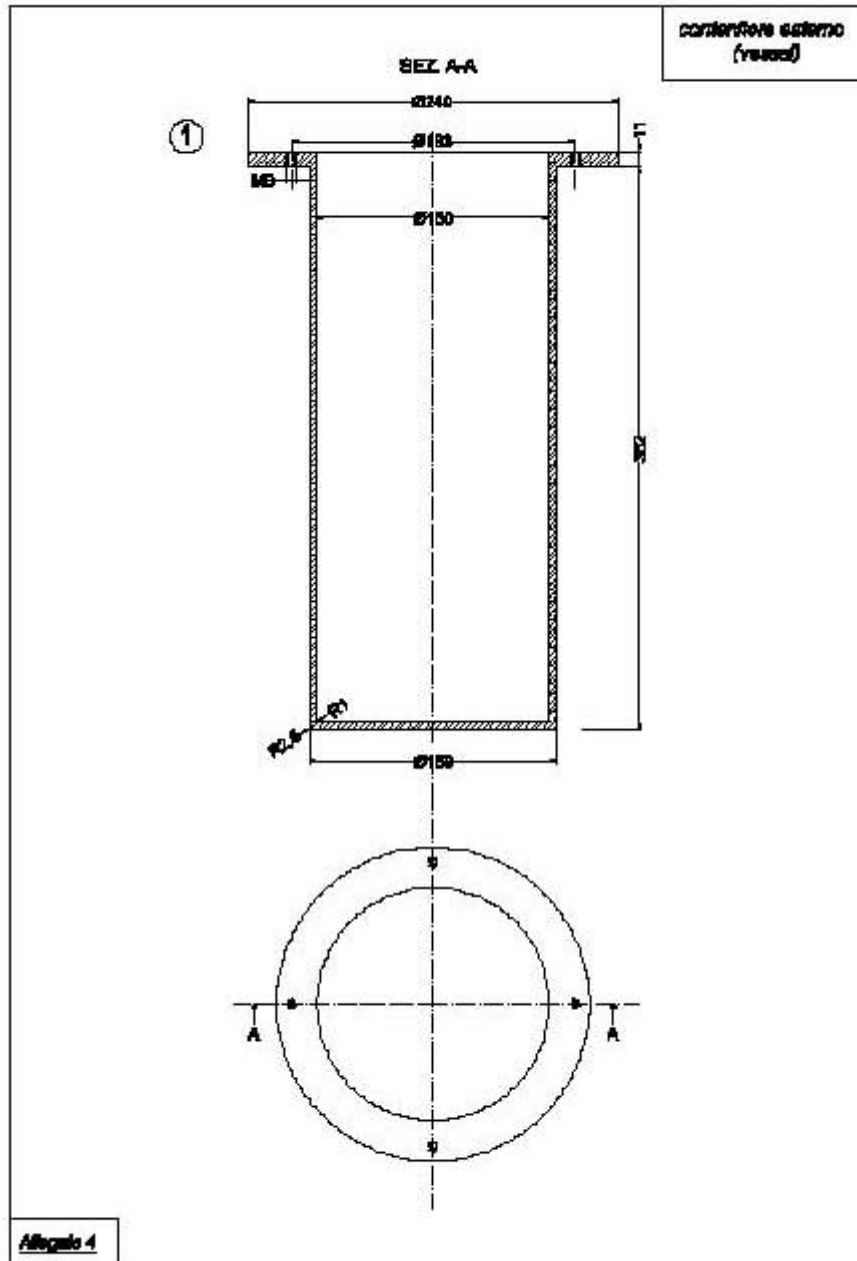


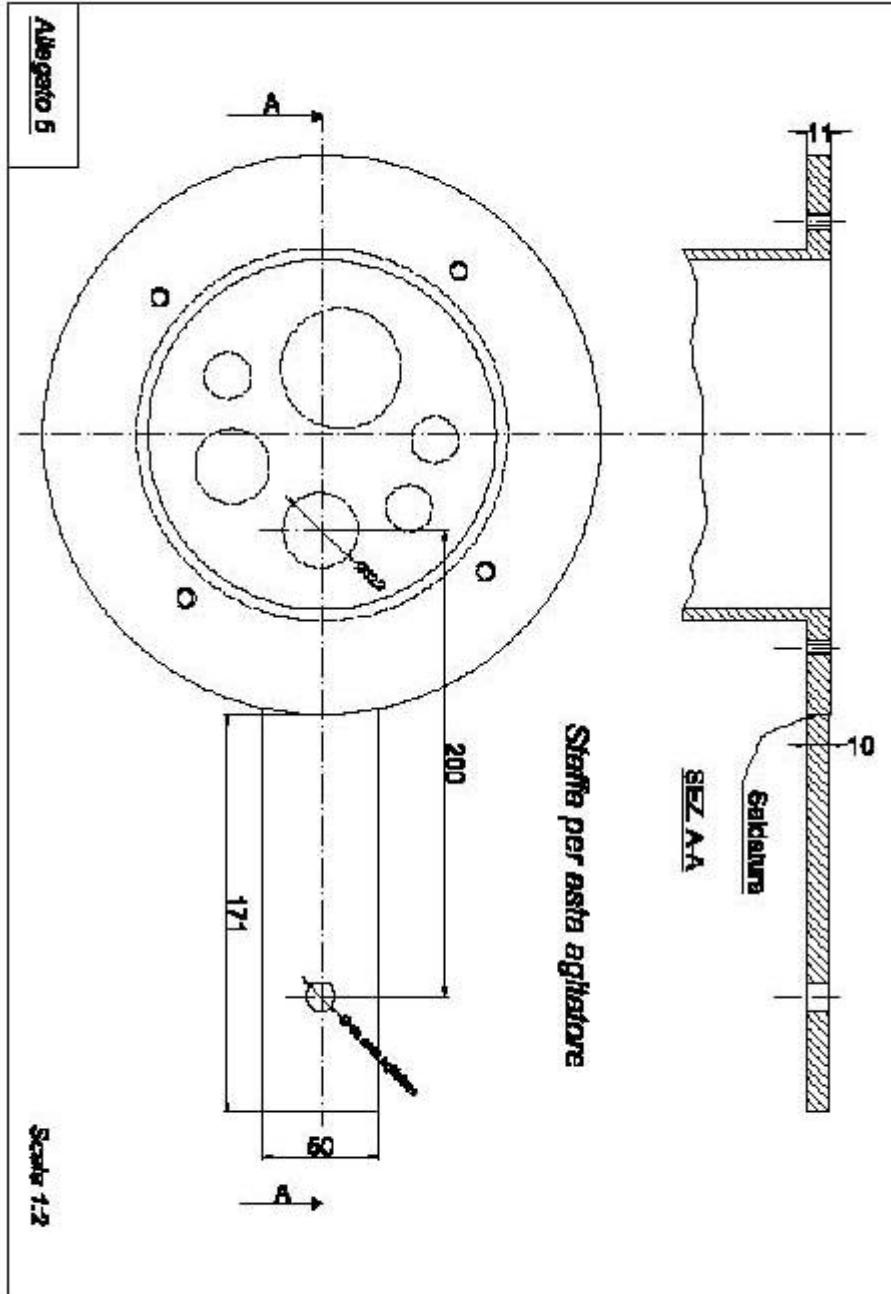
| | |
|-----|---|
| EV1 | Electrolitica linea argon Sag |
| EV2 | Electrolitica linea manifista Sag |
| SAS | SAS in acciaio inox |
| PV | Pompa da vuoto |
| SM | Sonda di misura umidità |
| M | Manometro |
| F | Filtro sui misori |
| ① | Linea di estrazione argon |
| ② | Linea di estrazione argon levaglio SAS |
| ③ | Linea scarico pompa P1-P2 |

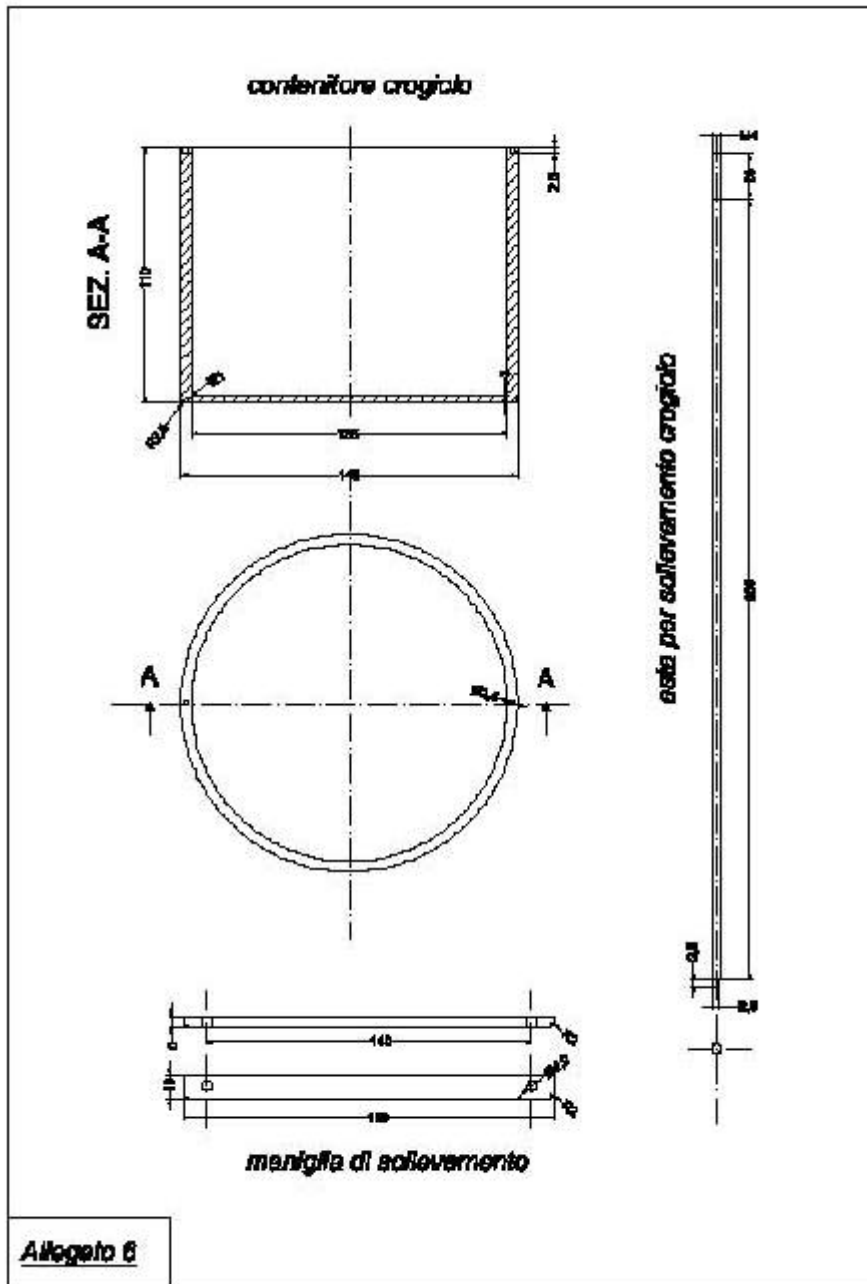
ALLEGATO 1

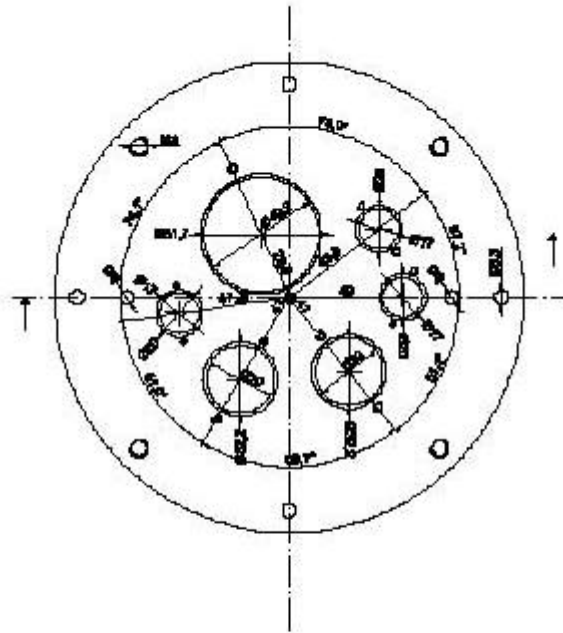


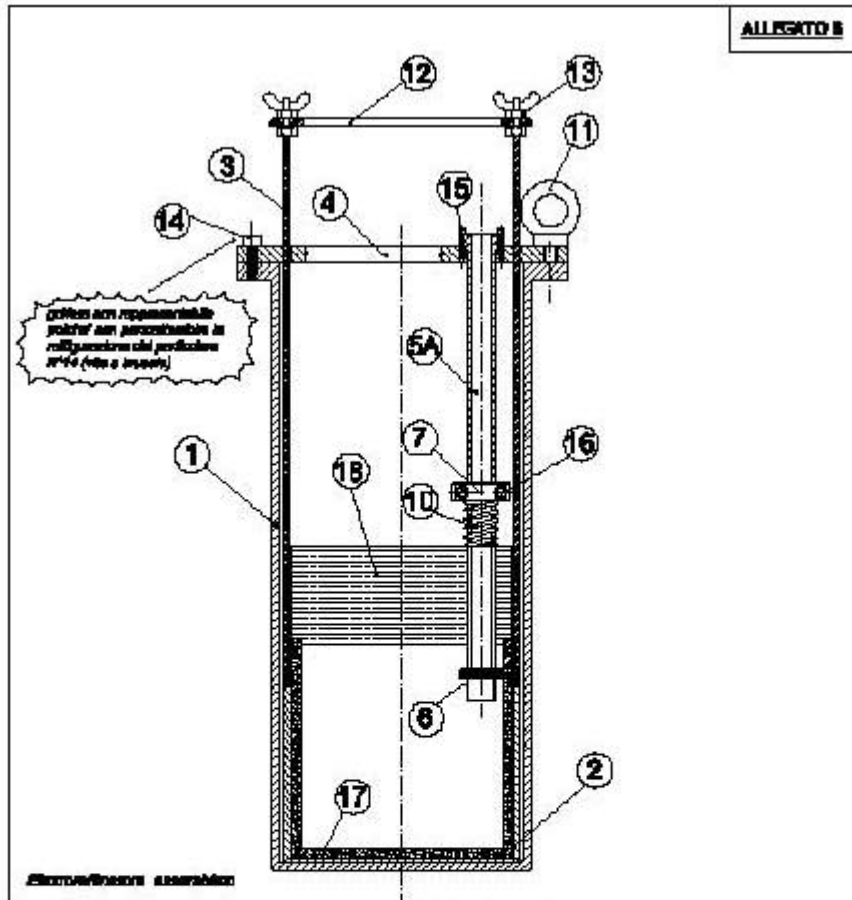








Flangia superiore di copertura**SEZ. A-A****Allegato 7**



ALLEGATO B

Struttura assemblata

ENEA via. Cassina

PROGETTO PYREL III

DESCRIZIONE DEI COMPONENTI

| | DESCRIZIONE PEKID | QUANTITÀ | NUMERO FOGLIO | NUMERO FOGLIO | DELLA | INTERALE |
|-----|--|----------|------------------|------------------|-------|---------------|
| 1 | ZASPIRATORE IMPULSI (PANEL) | 1 | | | | MODULO AM 511 |
| 2 | SPERIMENTAZIONE SPECIFICI | 1 | | | | MODULO AM 511 |
| 3 | LINEE FISSATE PER IL CONTROLLO SPECIFICI | 3 | | | | MODULO AM 511 |
| 4 | PLACCA IMPULSI SPECIFICI | 1 | | | | MODULO AM 511 |
| 5A | TUBO CILINDRICO | 1 | | | | MODULO AM 511 |
| 6A | TUBO CILINDRICO | 2 | | | | MODULO AM 511 |
| 7 | TUBO CILINDRICO | 2 | | | | MODULO AM 511 |
| 8 | GRUPPO TRASMISSIONE | 2 | | | | MODULO AM 511 |
| 9 | TABELETTA IN ALLUMINIO | 2 | | | | MODULO AM 511 |
| 10 | BOCCOLA DI SOSTEGNO | 2 | | | | MODULO AM 511 |
| 11 | BOCCOLA DI SOSTEGNO | 2 | | | | MODULO AM 511 |
| 12 | BOCCOLA | 2 | | | | MODULO AM 511 |
| 13 | BOCCOLA | 2 | | | | MODULO AM 511 |
| 14 | BOCCOLA | 2 | | | | MODULO AM 511 |
| 15 | BOCCOLA | 2 | | | | MODULO AM 511 |
| 16 | BOCCOLA | 2 | | | | MODULO AM 511 |
| 17 | BOCCOLA | 2 | | | | MODULO AM 511 |
| 18 | BOCCOLA | 2 | | | | MODULO AM 511 |
| 19 | BOCCOLA | 2 | | | | MODULO AM 511 |
| 20 | BOCCOLA | 2 | | | | MODULO AM 511 |
| 21 | BOCCOLA | 2 | | | | MODULO AM 511 |
| 22 | BOCCOLA | 2 | | | | MODULO AM 511 |
| 23 | BOCCOLA | 2 | | | | MODULO AM 511 |
| 24 | BOCCOLA | 2 | | | | MODULO AM 511 |
| 25 | BOCCOLA | 2 | | | | MODULO AM 511 |
| 26 | BOCCOLA | 2 | | | | MODULO AM 511 |
| 27 | BOCCOLA | 2 | | | | MODULO AM 511 |
| 28 | BOCCOLA | 2 | | | | MODULO AM 511 |
| 29 | BOCCOLA | 2 | | | | MODULO AM 511 |
| 30 | BOCCOLA | 2 | | | | MODULO AM 511 |
| 31 | BOCCOLA | 2 | | | | MODULO AM 511 |
| 32 | BOCCOLA | 2 | | | | MODULO AM 511 |
| 33 | BOCCOLA | 2 | | | | MODULO AM 511 |
| 34 | BOCCOLA | 2 | | | | MODULO AM 511 |
| 35 | BOCCOLA | 2 | | | | MODULO AM 511 |
| 36 | BOCCOLA | 2 | | | | MODULO AM 511 |
| 37 | BOCCOLA | 2 | | | | MODULO AM 511 |
| 38 | BOCCOLA | 2 | | | | MODULO AM 511 |
| 39 | BOCCOLA | 2 | | | | MODULO AM 511 |
| 40 | BOCCOLA | 2 | | | | MODULO AM 511 |
| 41 | BOCCOLA | 2 | | | | MODULO AM 511 |
| 42 | BOCCOLA | 2 | | | | MODULO AM 511 |
| 43 | BOCCOLA | 2 | | | | MODULO AM 511 |
| 44 | BOCCOLA | 2 | | | | MODULO AM 511 |
| 45 | BOCCOLA | 2 | | | | MODULO AM 511 |
| 46 | BOCCOLA | 2 | | | | MODULO AM 511 |
| 47 | BOCCOLA | 2 | | | | MODULO AM 511 |
| 48 | BOCCOLA | 2 | | | | MODULO AM 511 |
| 49 | BOCCOLA | 2 | | | | MODULO AM 511 |
| 50 | BOCCOLA | 2 | | | | MODULO AM 511 |
| 51 | BOCCOLA | 2 | | | | MODULO AM 511 |
| 52 | BOCCOLA | 2 | | | | MODULO AM 511 |
| 53 | BOCCOLA | 2 | | | | MODULO AM 511 |
| 54 | BOCCOLA | 2 | | | | MODULO AM 511 |
| 55 | BOCCOLA | 2 | | | | MODULO AM 511 |
| 56 | BOCCOLA | 2 | | | | MODULO AM 511 |
| 57 | BOCCOLA | 2 | | | | MODULO AM 511 |
| 58 | BOCCOLA | 2 | | | | MODULO AM 511 |
| 59 | BOCCOLA | 2 | | | | MODULO AM 511 |
| 60 | BOCCOLA | 2 | | | | MODULO AM 511 |
| 61 | BOCCOLA | 2 | | | | MODULO AM 511 |
| 62 | BOCCOLA | 2 | | | | MODULO AM 511 |
| 63 | BOCCOLA | 2 | | | | MODULO AM 511 |
| 64 | BOCCOLA | 2 | | | | MODULO AM 511 |
| 65 | BOCCOLA | 2 | | | | MODULO AM 511 |
| 66 | BOCCOLA | 2 | | | | MODULO AM 511 |
| 67 | BOCCOLA | 2 | | | | MODULO AM 511 |
| 68 | BOCCOLA | 2 | | | | MODULO AM 511 |
| 69 | BOCCOLA | 2 | | | | MODULO AM 511 |
| 70 | BOCCOLA | 2 | | | | MODULO AM 511 |
| 71 | BOCCOLA | 2 | | | | MODULO AM 511 |
| 72 | BOCCOLA | 2 | | | | MODULO AM 511 |
| 73 | BOCCOLA | 2 | | | | MODULO AM 511 |
| 74 | BOCCOLA | 2 | | | | MODULO AM 511 |
| 75 | BOCCOLA | 2 | | | | MODULO AM 511 |
| 76 | BOCCOLA | 2 | | | | MODULO AM 511 |
| 77 | BOCCOLA | 2 | | | | MODULO AM 511 |
| 78 | BOCCOLA | 2 | | | | MODULO AM 511 |
| 79 | BOCCOLA | 2 | | | | MODULO AM 511 |
| 80 | BOCCOLA | 2 | | | | MODULO AM 511 |
| 81 | BOCCOLA | 2 | | | | MODULO AM 511 |
| 82 | BOCCOLA | 2 | | | | MODULO AM 511 |
| 83 | BOCCOLA | 2 | | | | MODULO AM 511 |
| 84 | BOCCOLA | 2 | | | | MODULO AM 511 |
| 85 | BOCCOLA | 2 | | | | MODULO AM 511 |
| 86 | BOCCOLA | 2 | | | | MODULO AM 511 |
| 87 | BOCCOLA | 2 | | | | MODULO AM 511 |
| 88 | BOCCOLA | 2 | | | | MODULO AM 511 |
| 89 | BOCCOLA | 2 | | | | MODULO AM 511 |
| 90 | BOCCOLA | 2 | | | | MODULO AM 511 |
| 91 | BOCCOLA | 2 | | | | MODULO AM 511 |
| 92 | BOCCOLA | 2 | | | | MODULO AM 511 |
| 93 | BOCCOLA | 2 | | | | MODULO AM 511 |
| 94 | BOCCOLA | 2 | | | | MODULO AM 511 |
| 95 | BOCCOLA | 2 | | | | MODULO AM 511 |
| 96 | BOCCOLA | 2 | | | | MODULO AM 511 |
| 97 | BOCCOLA | 2 | | | | MODULO AM 511 |
| 98 | BOCCOLA | 2 | | | | MODULO AM 511 |
| 99 | BOCCOLA | 2 | | | | MODULO AM 511 |
| 100 | BOCCOLA | 2 | | | | MODULO AM 511 |

PRODOTTORE: M. TIRRETTI

DATA: 1998