

ENEA

Ente per le Nuove tecnologie,
l'Energia e l'Ambiente



Ministero dello Sviluppo Economico

RICERCA SISTEMA ELETTRICO

Elettroraffinazione di lantanidi mediante impianto pilota PYREL II

Giorgio De Angelis



Report RSE/2009/142



Ente per le Nuove tecnologie,
l'Energia e l'Ambiente



Ministero dello Sviluppo Economico

RICERCA SISTEMA ELETTRICO

Elettrorefinazione di lantanidi mediante impianto pilota PYREL II

Giorgio De Angelis

ELETTORAFFINAZIONE DI LANTANIDI MEDIANTE IMPIANTO PILOTA PYREL II

Giorgio De Angelis (ENEA)

Novembre 2008

Report Ricerca Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico – ENEA


Area: Produzione e fonti energetiche

Tema: Nuovo Nucleare da Fissione

Responsabile Tema: Stefano Monti, ENEA

Sommario

Ai fini di una ricerca sul recupero degli attinidi dal combustibile nucleare irraggiato, inserita nei programmi comunitari EUROPART ed ACSEPT, è stato allestito un impianto di elettrorefinazione in sali fusi, denominato PYREL II, per lo studio della separazione dell'uranio dagli attinidi minori. Prove "a freddo" condotte utilizzando lantanio quale sostituto dell'uranio hanno permesso di stabilire attraverso quali processi avviene l'elettrodeposizione degli elementi delle terre rare ad un catodo solido immerso in un eutettico costituito da LiCl-KCl. Ulteriori attività sperimentali, sinergiche e complementari a quelle effettuate nell'ambito dei programmi europei, e svolte nel presente accordo di programma, hanno riguardato lo studio dei meccanismi che regolano il trasferimento delle terre rare da un bagno di bismuto fuso, sottostante l'eutettico, e operante come anodo, al catodo solido immerso nel bagno di sale. La finalità era quella di "ripulire" il metallo fuso mediante trasferimento dei lantanidi in esso disciolti, al bagno di eutettico, dal quale possono essere successivamente separati mediante scambio ionico su colonna contenente zeolite 4A. Il risultato più interessante della ricerca è stato il trasferimento, dal metallo fuso al sale fuso, del 53,02% in peso di lantanio, insieme con il 31,67% di cerio, il 28,00% di neodimio, ed il 44,23% di gadolinio, il tutto a seguito del passaggio di circa 9.000 *coulombs* di corrente. Ciò sta a testimoniare che, una volta messi a punto i parametri di processo - essenzialmente densità di corrente anodica e concentrazione iniziale di metalli nel sale e nel bismuto - è possibile rimuovere da quest'ultimo la maggior parte dei metalli inquinanti.

 Centro Ricerche Bologna	Sigla di identificazione FPN – P9LU - 013	Rev. 0	Distrib. L	Pag. 2	di 15
--	---	------------------	----------------------	------------------	-----------------

Indice

- 1. Sviluppo della tecnologia di pirometallurgia in sali fusi**
- 2. Attività ENEA nell'ambito dei Programmi Europei EUROPART e ACSEPT**
- 3. Attività ENEA nell'ambito dell'Accordo di Programma ENEA-MSE**
- 4. Programmi futuri**
 - 4.1 Realizzazione di un nuovo impianto*
 - 4.2 Programma sperimentale*

1. 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.

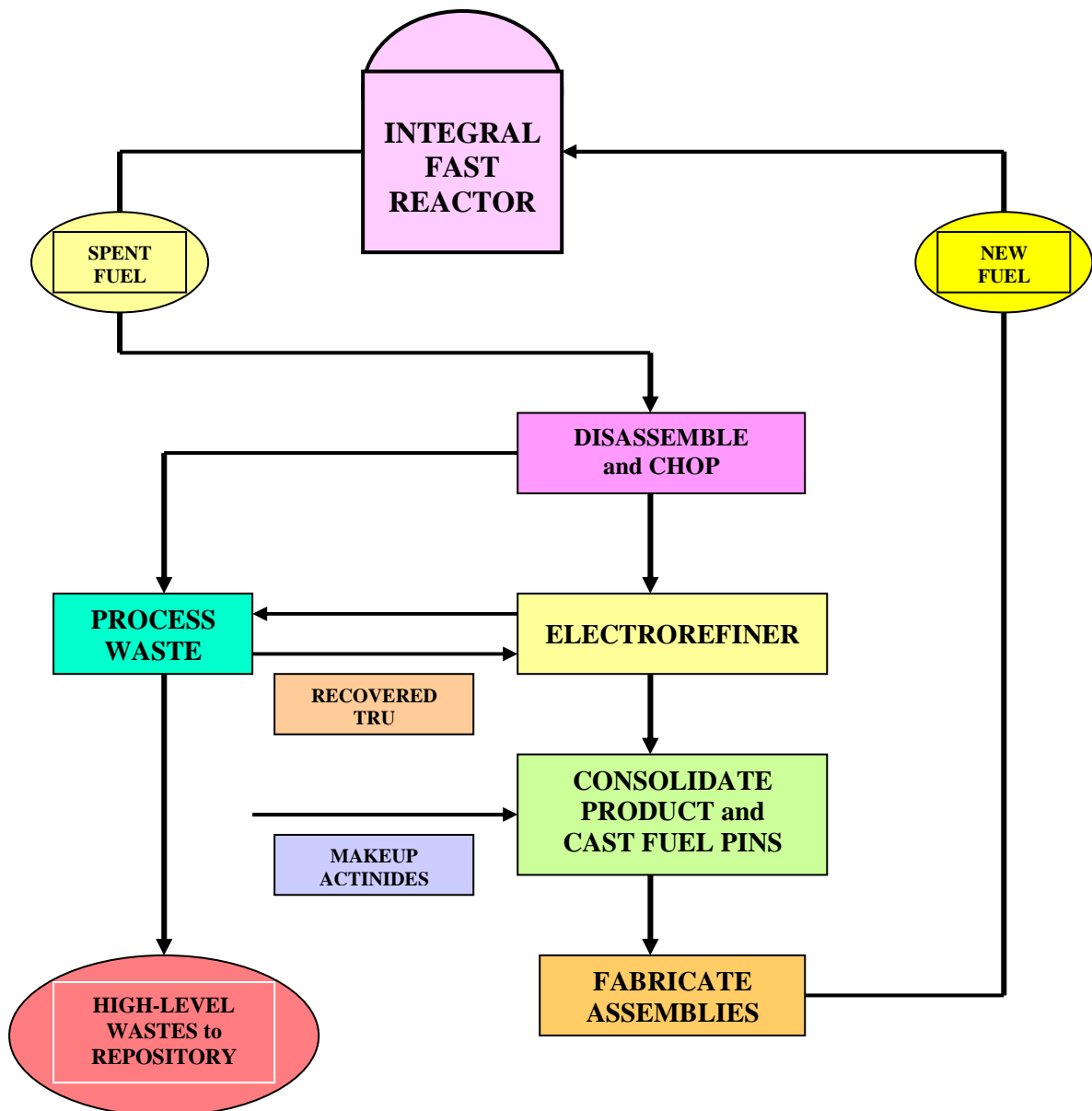


Figura 1 - Il ciclo del combustibile IFR

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 *evitare lo smaltimento dei rifiuti ad alta attività in strati geologici profondi*, che sta incontrando la crescente opposizione dell'opinione pubblica. La possibilità di applicare la pirometallurgia al *riprocessamento di diverse tipologie di combustibile* nucleare (metallico, ad ossidi misti, a nitrucci, 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*.

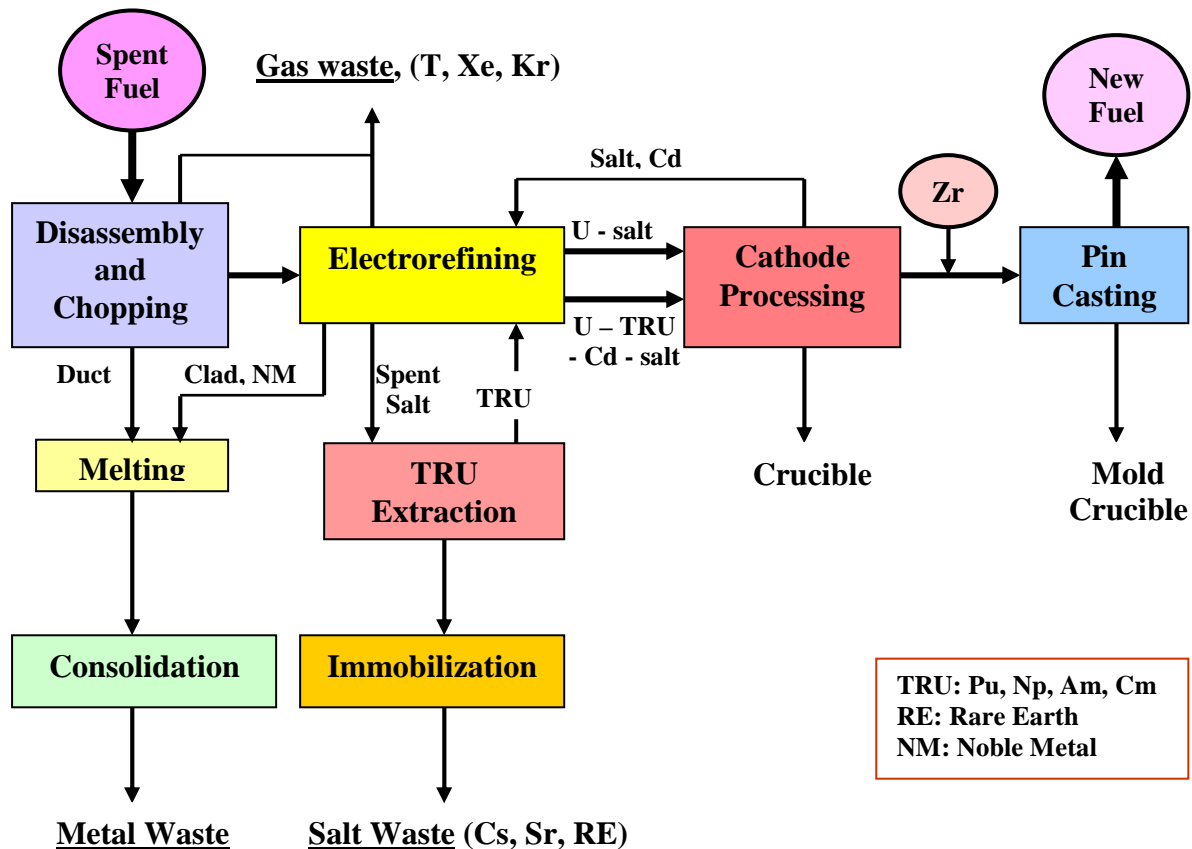
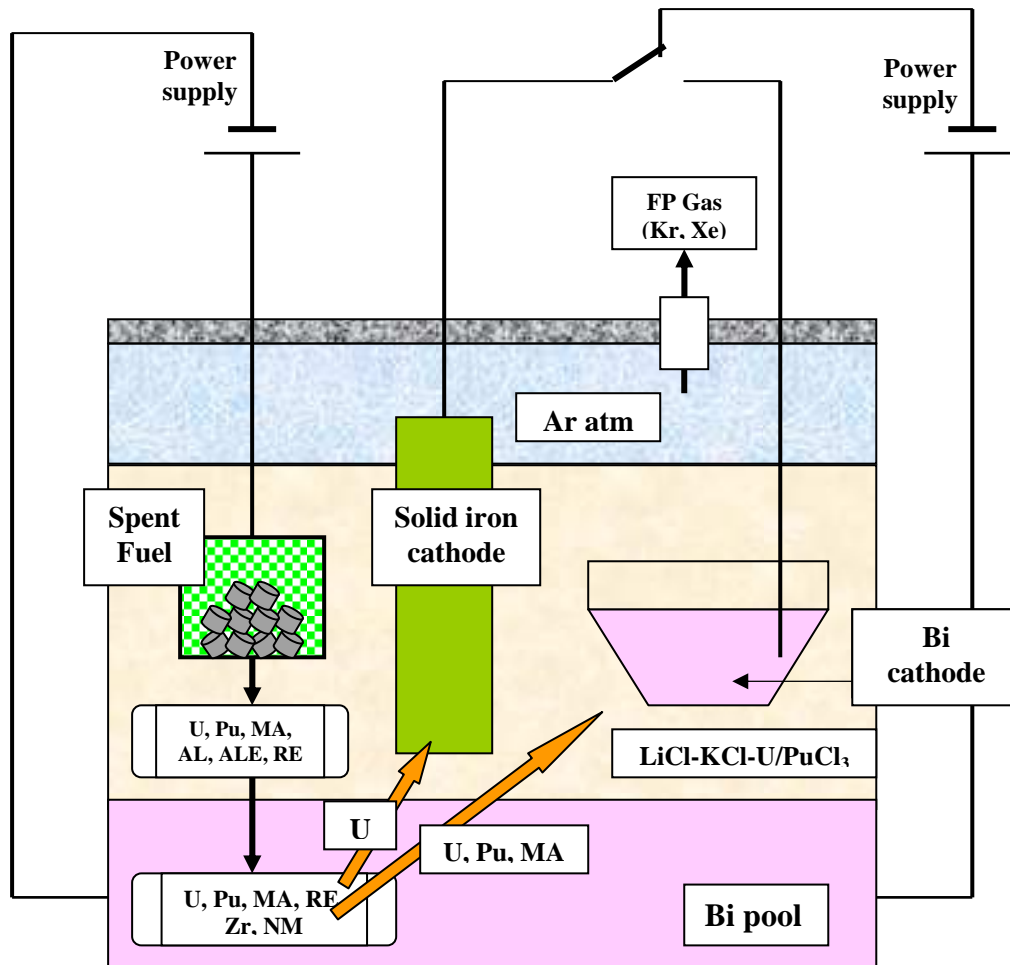


Figura 2 – Schema a blocchi del processo pirometallurgico

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: l'elevata 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.




MA: Minor Actinides
AM: Alkaline Metals

RE: Rare Earths
AEM: Alkaline Earth Metals

NM: Noble Metals

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 mm, 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. 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

 Centro Ricerche Bologna	Sigla di identificazione	Rev.	Distrib.	Pag.	di
	FPN – P9LU - 013	0	L	6	15

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 (T, 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. Attività 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. L'impianto è stato allestito presso il C.R. Brasimone.

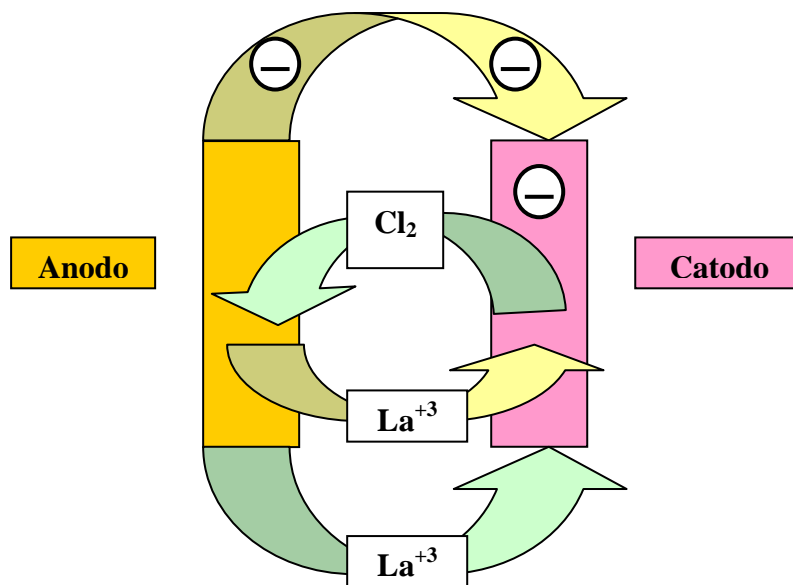
La maggior parte dei test sono stati condotti eseguendo prove di elettrorefinazione "a freddo" tra un cestello di metallo forato (Fuel Dissolution Basket, FDB) che fungeva da anodo, ed un catodo solido (Solid Steel Cathode, SSC), ambedue immersi in un sale fuso (miscela di eutettico LiCl-KCl, nel rapporto 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 lantanio, 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 lantanio: 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 a uranio trivalente, e di riduzione catodica di quest'ultimo.

3. Attività ENEA nell’ambito dell’Accordo di Programma ENEA-MSE

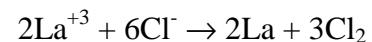
L’attività, sinergica e complementare a quella effettuata nell’ambito di EUROPART e ACSEPT, ha riguardato principalmente l’elettrorefinazione di lantanidi mediante l’impianto pilota PYREL II. Le prove sono state eseguite al fine di studiare i meccanismi che regolano il trasferimento delle terre rare dal bagno di bismuto fuso, operante come anodo, al catodo solido immerso nel bagno di eutettico. La finalità era quella di “ripulire” il metallo fuso mediante trasferimento dei lantanidi in esso disciolti, al bagno di eutettico, dal quale possono essere successivamente separati mediante scambio ionico su colonna contenente zeolite 4A.



Reazioni anodiche:

Reazioni catodiche:

LOOP 1



LOOP 2

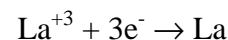
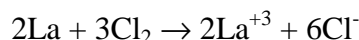


Figura 4 – Schema del meccanismo alla base della deposizione di lantanio al catodo solido

Le esperienze di elettrorefinazione sono state precedute da una serie di test, di natura esclusivamente chimica, finalizzati alla valutazione della possibilità di trasferire i lantanidi da e nel bagno di bismuto fuso, mediante ossidazione con bismuto tricloruro, e riduzione con lingotti di bismuto-litio preparati allo scopo.

I risultati di tali test, riportati nel set di Figure 6, testimoniano la fattibilità del trasferimento dei metalli tra i due bagni, effettuata con agenti chimici.

Le prove di elettrorefinazione avevano invece lo scopo di “ripulire”, per quanto possibile, il metallo fuso dagli altri metalli in esso disciolti, mediante l’impiego di corrente elettrica (Figura 5). L’elettrolisi, preceduta da dissoluzione chimica di lantanio, cerio, neodimio e gadolinio (Figura 7 e Tabella 1), al fine di incrementare la concentrazione di terre rare nel bagno, è stata eseguita in tre step, a bassa intensità di corrente. I risultati sono riportati nei grafici di Figura 8 e in Tabella 2.

Il dato più interessante dell'intero programma è relativo al trasferimento, dal metallo fuso al sale fuso, del 53,02% in peso di lantano, insieme con il 31,67% di cerio, il 28,00% di neodimio, ed il 44,23% di gadolinio, il tutto a seguito del passaggio di circa 9.000 *coulombs* di corrente.

Ciò sta a testimoniare che, una volta messi a punto i parametri di processo – essenzialmente densità di corrente anodica e concentrazione iniziale di metalli nel sale e nel bismuto - è possibile rimuovere da quest'ultimo la maggior parte dei metalli inquinanti.

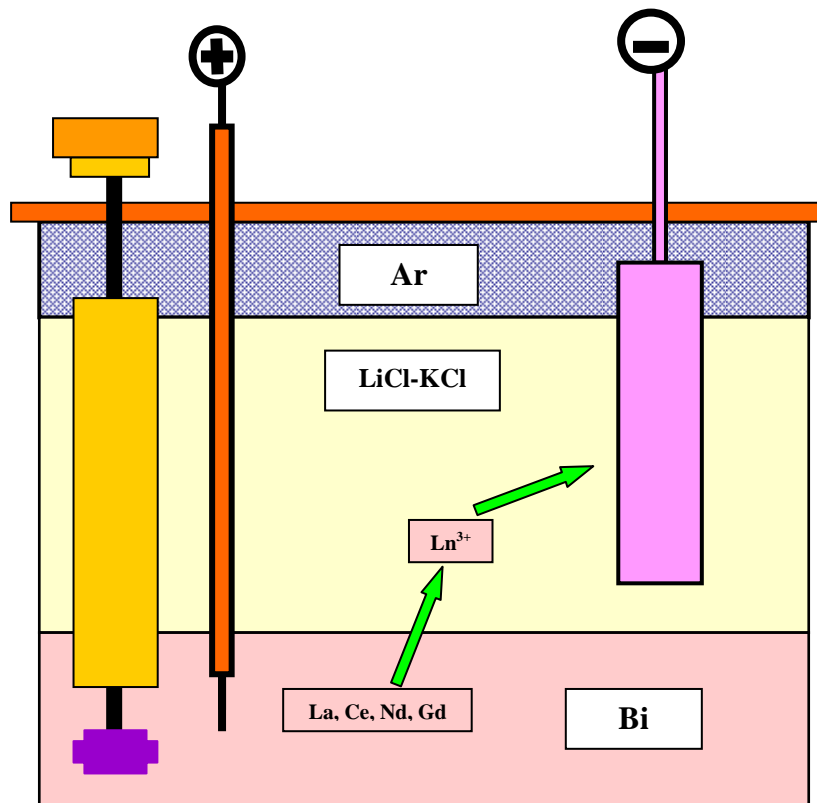



Figura 5 – Schema del processo di elettrorefinazione per la rimozione di metalli inquinanti dal bismuto fuso

4. Programmi futuri

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 in particolare delle cinetiche di reazione che, nei sali fusi, appaiono piuttosto lente.

Elemento di *novità* in tale quadro sarebbe il tentativo di utilizzare l'elettrorefinazione al fine di ottenere la separazione uranio-torio, o, quanto meno, la separazione della miscela uranio-torio dai prodotti di fissione. Difatti, nell'ipotesi di reattori a sali fusi, il ciclo del torio è considerato con molto interesse, poiché non genera transuranici e attinidi minori, possedendo quindi tutti i requisiti

 Centro Ricerche Bologna	Sigla di identificazione	Rev.	Distrib.	Pag.	di
	FPN – P9LU - 013	0	L	9	15

di non proliferazione. La riuscita del tentativo di separare l'uranio dal torio mediante elettrolisi in sali fusi costituirebbe pertanto un notevole successo *a livello mondiale*.

4.1 Realizzazione di un nuovo impianto

Allo scopo di effettuare esperienze relative alla separazione uranio-torio, ENEA ha in programma la realizzazione di un nuovo impianto (PYREL III), analogo al PYREL II, ma dotato di una serie di accorgimenti e sistemi di sicurezza necessari per operazioni "a caldo".

Avendo già individuato, presso l'Edificio C-43 del C.R. Casaccia, l'area controllata in cui ospitare l'impianto, vanno innanzitutto acquisite ed allestite le facilities indispensabili per effettuare le esperienze. L'allestimento vero e proprio dell'impianto PYREL III prevede la progettazione e la realizzazione dell'elettrorefinatore, da alloggiare in un pozzetto (*vessel*) ricavato nel pavimento in acciaio di una scatola a guanti, 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*"); elettrodo 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 potenziometro 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.

Per la realizzazione completa del sistema è previsto un periodo di tempo dell'ordine di quindici - venti mesi.

4.2 Programma sperimentale

Le attività sull'impianto PYREL III comprendono, oltre ai necessari collaudi funzionali, delle prove "a freddo" (verosimilmente con lantanio e/o altri elementi delle terre rare), al fine di valutare i parametri di processo e la funzionalità del sistema.

Le prove "a caldo" riguardano l'elettrodeposizione dell'uranio al catodo solido, e quella del torio al catodo di bismuto liquido, con l'obiettivo di stabilire il valore minimo di concentrazione di uranio nell'elettrolita prima che abbia luogo la deposizione del torio, vale a dire l'efficienza di separazione. I dati ottenuti forniranno elementi utili per la "modellizzazione" del sistema e la conseguente valutazione di fattibilità su scala industriale.

Figura 6
Esperimenti chimici tra bismuto fuso e sale eutettico

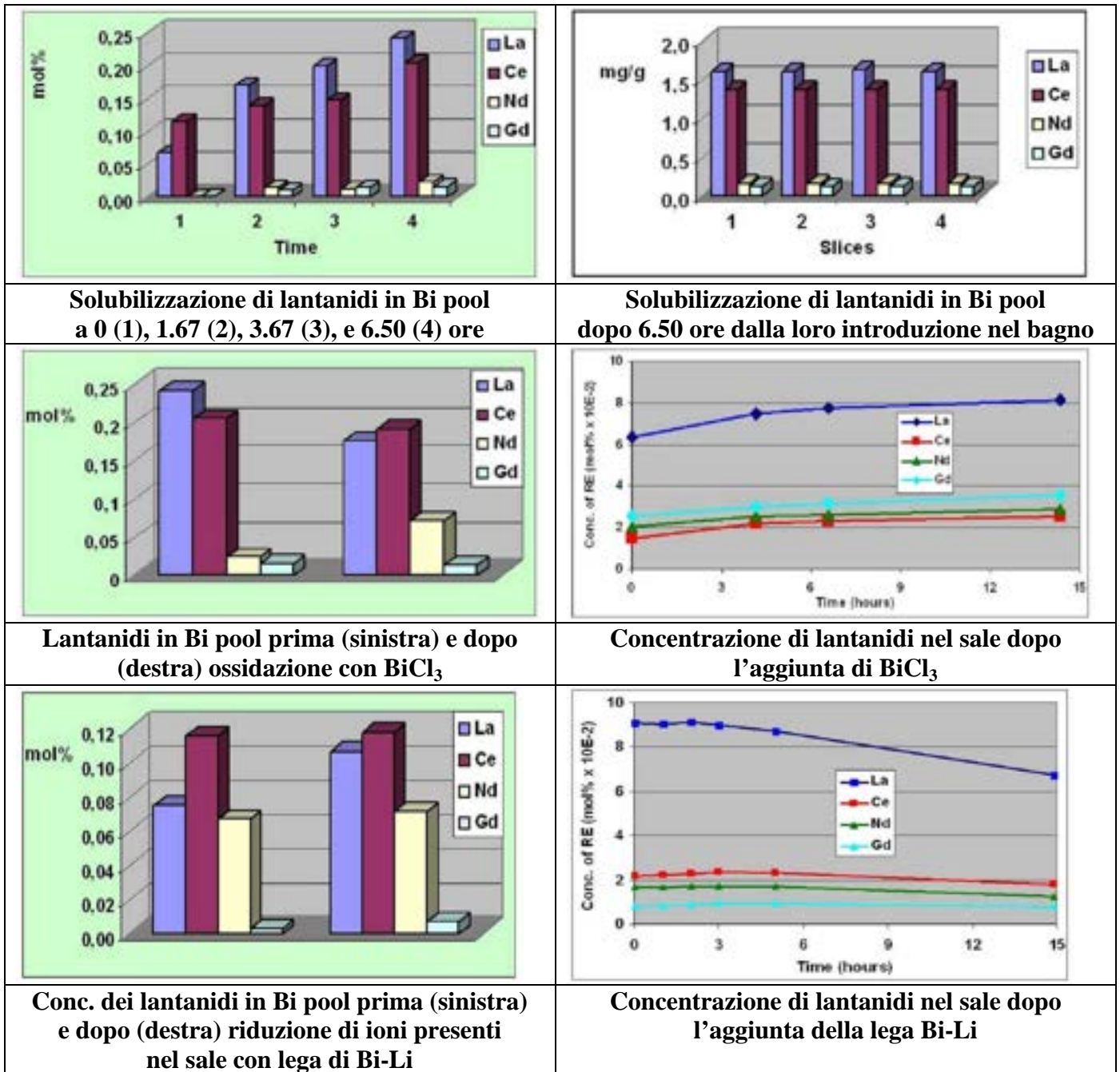


Figura 7
Solubilizzazione dei lantanidi nel bagno di bismuto fuso

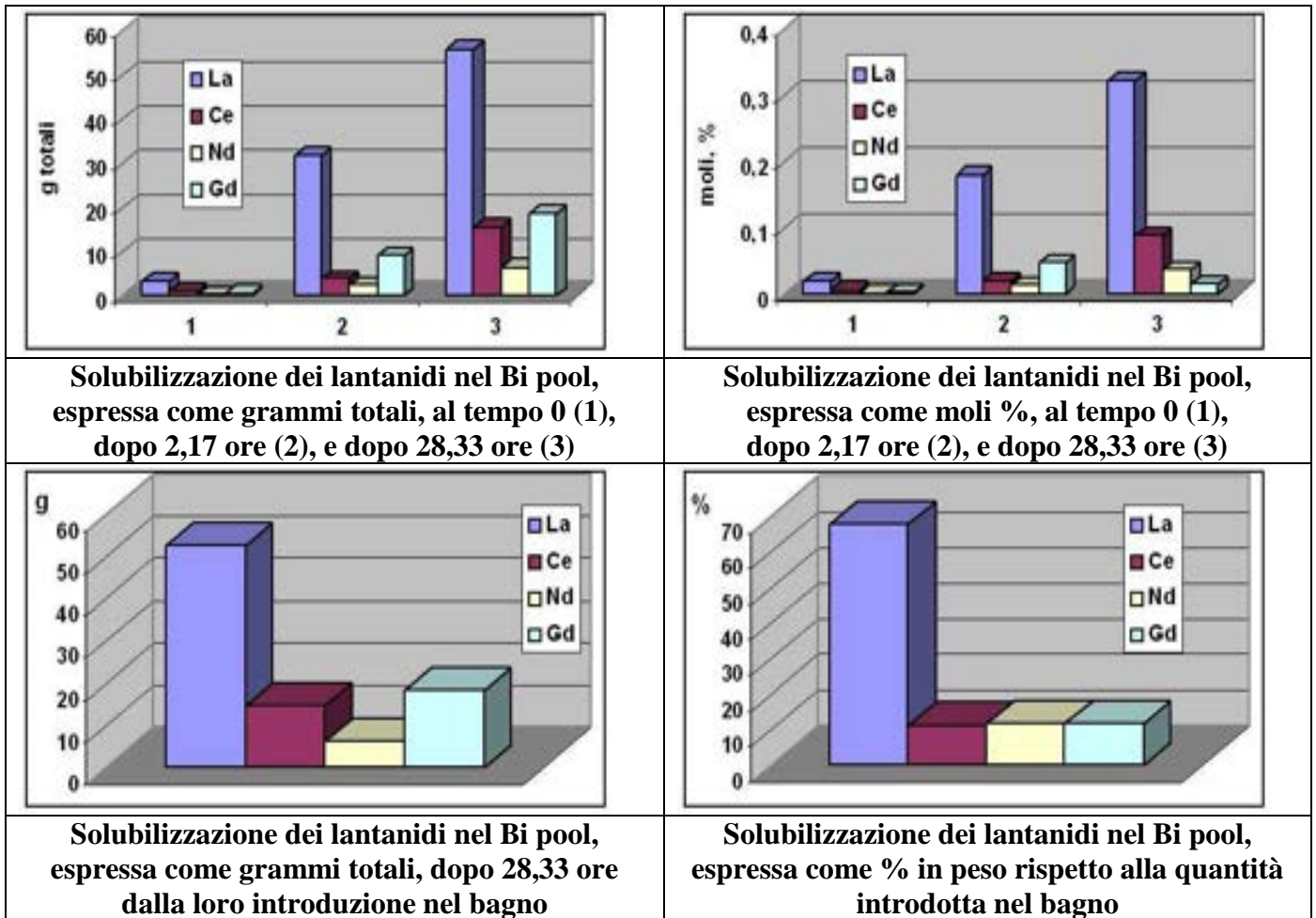
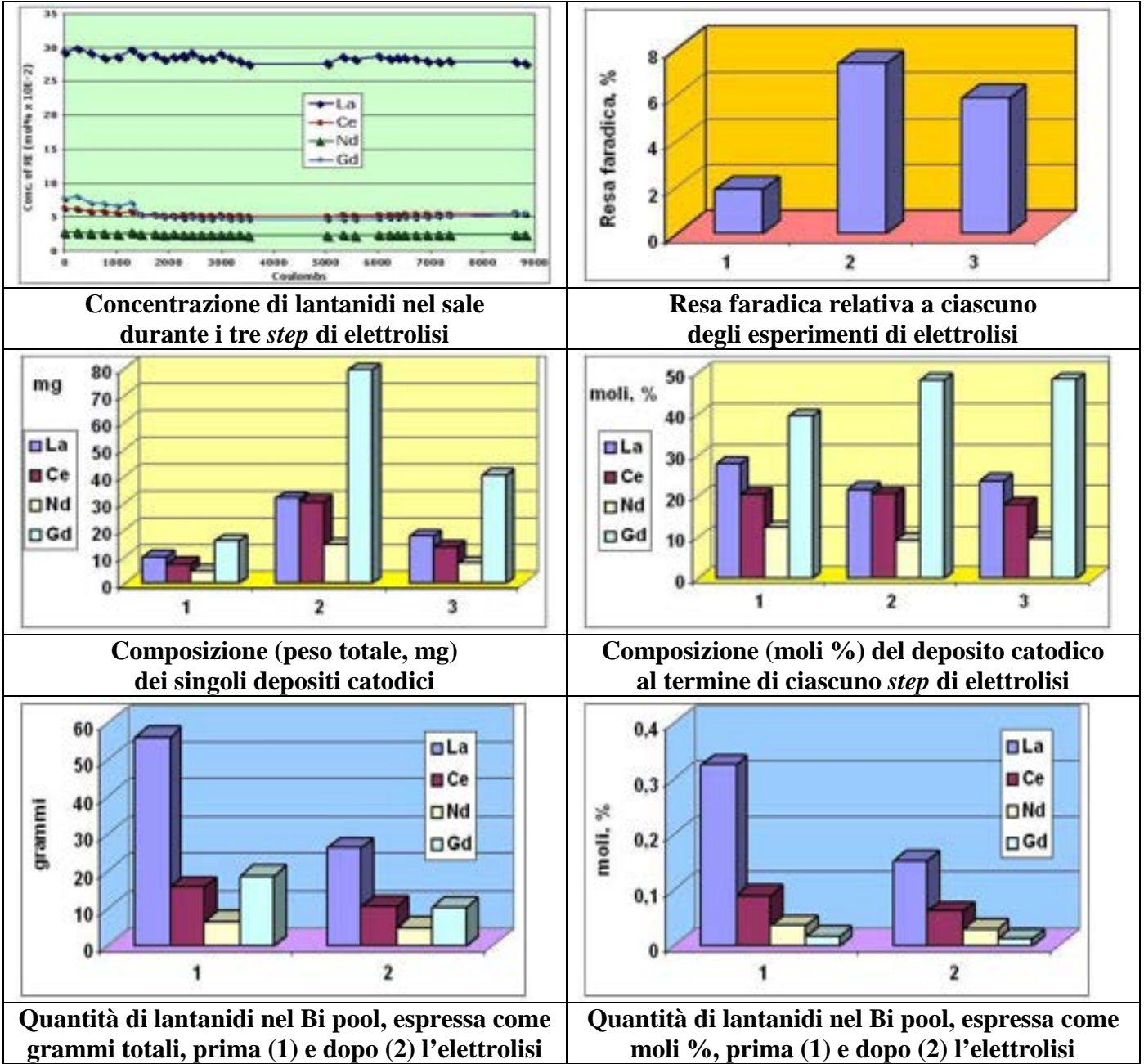
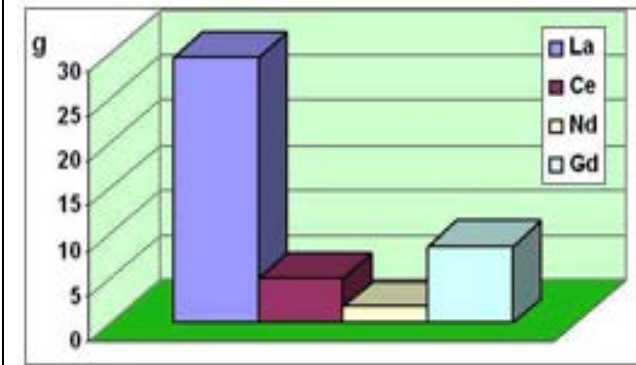


Figura 8

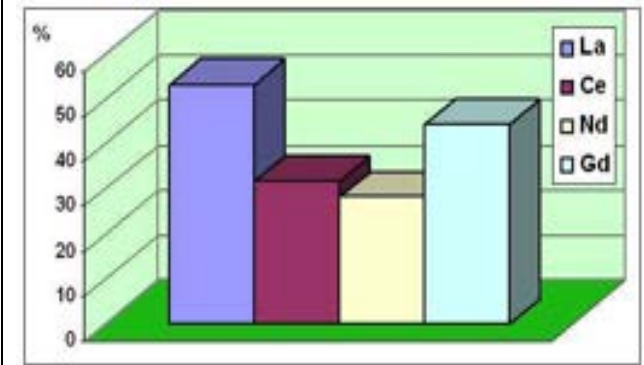
Elettrolisi tra bismuto fuso (anodo) e catodo solido, effettuata in 3 step
(I singoli step di elettrolisi sono illustrati nelle figure delle pagine seguenti)



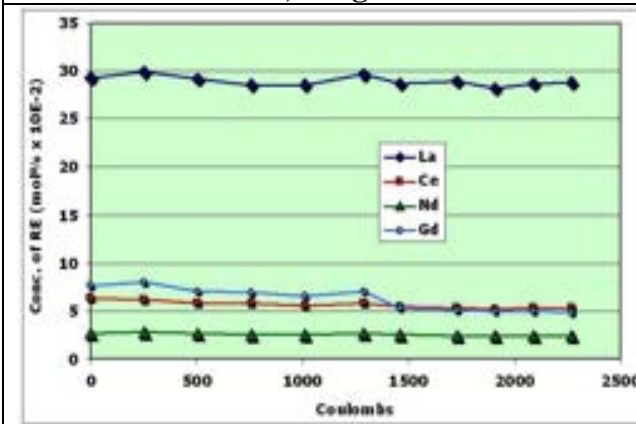
segue Figura 8



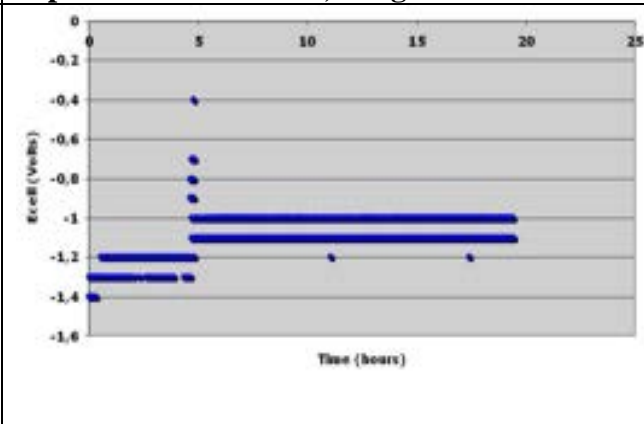
Quantità in g di lantanidi trasferita da Bi pool al sale eutettico, a seguito dell'elettrolisi



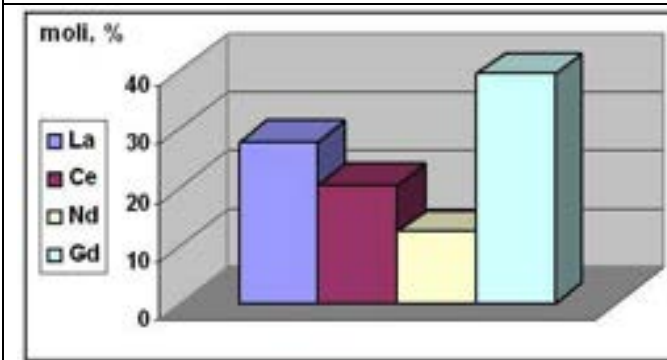
Quantità di lantanidi, in peso %, trasferita da Bi pool al sale eutettico, a seguito dell'elettrolisi



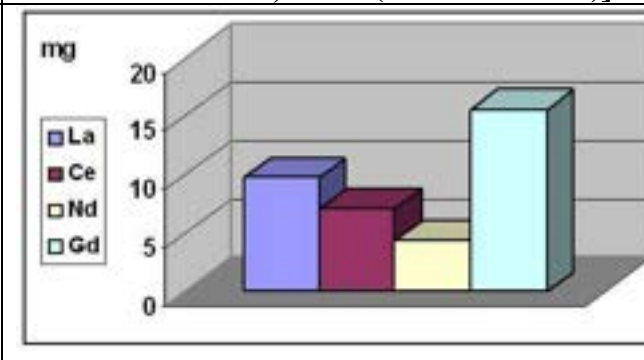
Concentrazione di lantanidi nel sale durante il primo step di elettrolisi



Potenziale di cella in funzione del tempo
[70 mA x 4,58 ore (1.154 coulombs)
+ 50 mA x 14,75 ore (2.655 coulombs)]

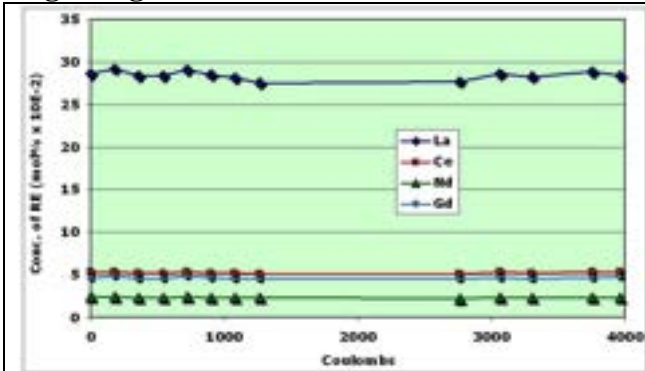


Deposito catodico, moli %

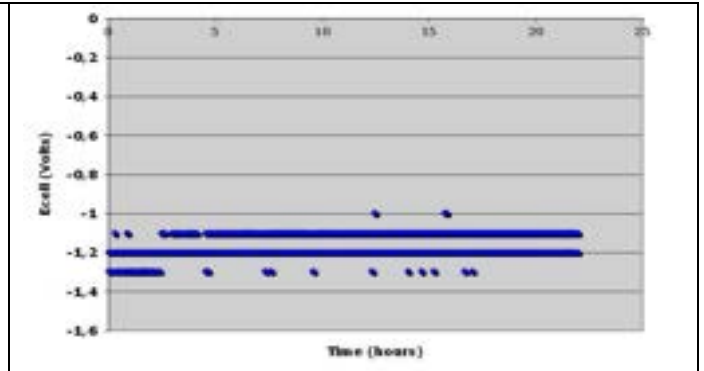


Deposito catodico mg

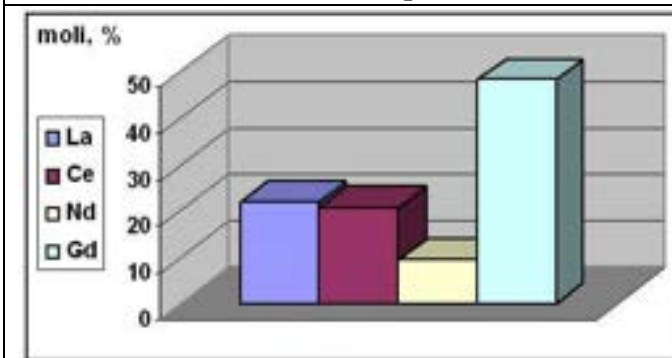
segue Figura 8



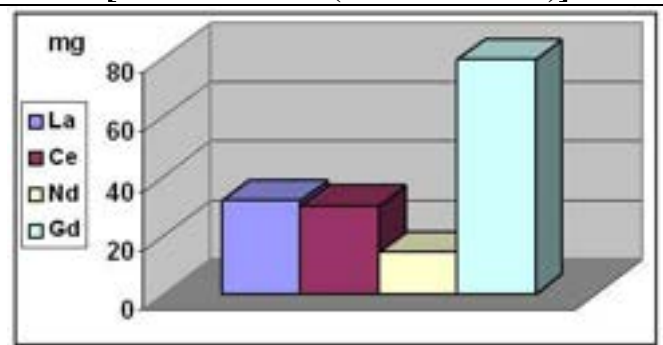
Concentrazione di lantanidi nel sale durante il secondo *step* di elettrolisi



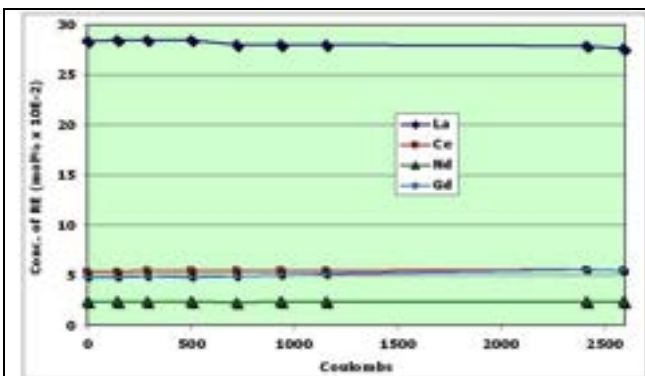
Potenziale di cella in funzione del tempo [50 mA x 23 ore (4.140 coulombs)]



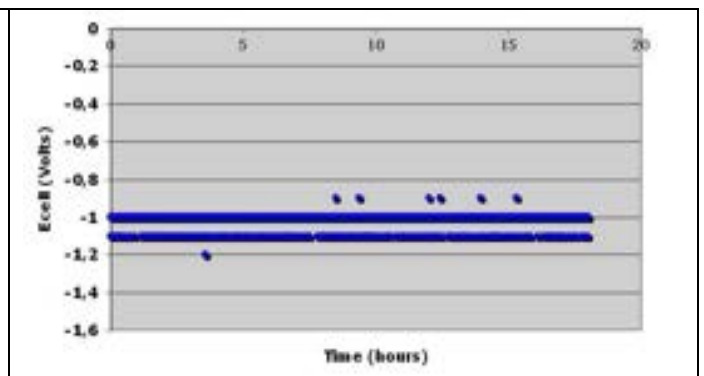
Deposito catodico, moli %



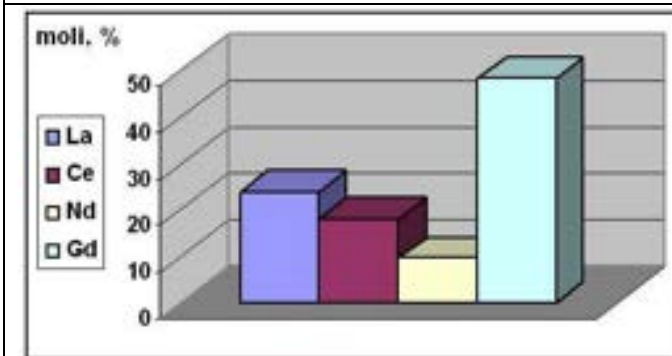
Deposito catodico, mg



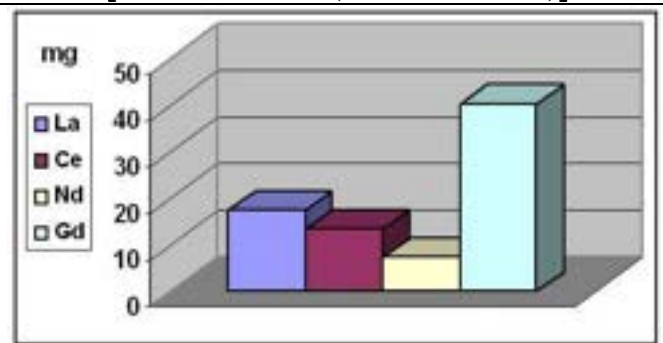
Concentrazione di lantanidi nel sale durante il terzo *step* di elettrolisi



Potenziale di cella in funzione del tempo [40 mA x 18 ore (2.592 coulombs)]



Deposito catodico, moli %



Deposito catodico, mg


 Centro Ricerche Bologna	Sigla di identificazione	Rev.	Distrib.	Pag.	di
	FPN – P9LU - 013	0	L	15	15

Tabella 1
Solubilizzazione dei lantanidi nel bismuto fuso

Tempo, ore	Quantità introdotta	La	Ce	Nd	Gd
0	g	77,53	130,15	52,42	152,15
Tempo, ore	Quantità solubilizzata	La	Ce	Nd	Gd
28,33	g	52,52	14,56	6,24	18,20
	% rispetto alla quantità introdotta	67,74	11,19	11,90	11,96

Tabella 2
Trasferimento dei lantanidi dal bismuto fuso al sale eutettico

Quantità passata nel sale dopo l'elettrolisi	g	29,64	4,94	1,82	8,58
	% rispetto alla quantità presente in Bi	53,02	31,67	28,00	44,23