



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



Ministero dello Sviluppo Economico

RICERCA DI SISTEMA ELETTRICO

Riprocessamento del combustibile nucleare mediante pirometallurgia

Giorgio De Angelis

Report RdS/2011/357

RIPROCESSAMENTO DEL COMBUSTIBILE NUCLEARE MEDIANTE PIROMETALLURGIA

Giorgio De Angelis (ENEA)

Novembre 2011

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico – ENEA

Area: Governo, gestione e sviluppo del sistema elettrico nazionale

Progetto: Fissione nucleare: metodi di analisi e verifica di progetti nucleari di generazione evolutiva ad acqua pressurizzata

Responsabile Progetto: Massimo Sepielli, ENEA

Titolo

RIPROCESSAMENTO DEL COMBUSTIBILE NUCLEARE MEDIANTE PIROMETALLURGIA

Descrittori

Tipologia del documento: Rapporto Tecnico

Collocazione contrattuale: ACCORDO DI PROGRAMMA Ministero dello Sviluppo Economico – ENEA sulla Ricerca di Sistema Elettrico PIANO ANNUALE DI REALIZZAZIONE 2010

Progetto 1.3.2.a: Fissione nucleare: Metodi di analisi e verifica di progetti nucleari di generazione evolutiva ad acqua pressurizzata.

Argomenti trattati: Combustibile nucleare


Sommario

La pirometallurgia nel campo nucleare è stata sviluppata allo scopo di mettere a punto un processo economicamente conveniente, in grado di contribuire alla non proliferazione di armamenti nucleari, e dotato di un'elevata operatività, associata ad una bassa produzione di rifiuti. Il recupero di radionuclidi a lunga vita viene incontro, per quanto possibile, all'esigenza di evitare lo smaltimento dei rifiuti ad alta attività in strati geologici profondi, che sta incontrando la crescente opposizione dell'opinione pubblica. La possibilità di applicare la pirometallurgia al riprocessamento di diverse tipologie di combustibile nucleare (metallico, ad ossidi misti, a nitruri, ad alto "burn-up", ecc.), consente il recupero dei radionuclidi a lunga vita ed il loro riciclo in diversi tipi di reattori ai fini della trasmutazione. Inoltre, per i combustibili previsti per i reattori di IV generazione (UO₂, MOX, a carburi, a nitruri, ecc.), rappresenta l'unica effettiva possibilità di trattamento, non essendo applicabili in questi casi i più comuni e collaudati metodi di idrometallurgia.

Note: Lavoro svolto in esecuzione dell'Obiettivo B, PAR2010

Autori: Giorgio De Angelis

2			NOME			
			FIRMA			
1			NOME			
			FIRMA			
0	EMISSIONE	15/11/2011	NOME	G. De Angelis	M. Ciotti	M. Sepielli
			FIRMA			
REV.	DESCRIZIONE	DATA		REDAZIONE	CONVALIDA	APPROVAZIONE

 Ricerca Sistema Elettrico	Sigla di identificazione	Rev.	Distrib.	Pag.	di
	PAR2010 – ENEA – LB1 – 005	0	L	2	29

INDICE

1. INTRODUZIONE	3
2. METODI DI RIPROCESSAMENTO PIROMETALLURGICO	7
<i>2.1 Riprocessamento del combustibile metallico (metal fuel)</i>	<i>7</i>
<i>2.2 Riprocessamento del combustibile ad ossido (UO₂ e MOX fuel)</i>	<i>11</i>
<i>2.3 Riprocessamento del combustibile a nitruro (nitride fuel)</i>	<i>18</i>
<i>2.4 Riprocessamento del combustibile a carburo (carbide fuel)</i>	<i>20</i>
<i>2.5 Riprocessamento del combustibile a dispersione (dispersion fuel)</i>	<i>21</i>
3. RESISTENZA ALLA PROLIFERAZIONE E CONCETTO DI SALVAGUARDIA NEL PROCESSO PIROMETALLURGICO	22
4. SVILUPPI FUTURI DEI PROCESSI PIROMETALLURGICI	24
5. CONCLUSIONI	25
6. BIBLIOGRAFIA	26
7. APPENDICE: IMPIANTO PILOTA PYREL III PER IL TRATTAMENTO PIROMETALLURGICO DI COMBUSTIBILI INNOVATIVI	28

1. INTRODUZIONE

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 per scopi sia civili che militari.

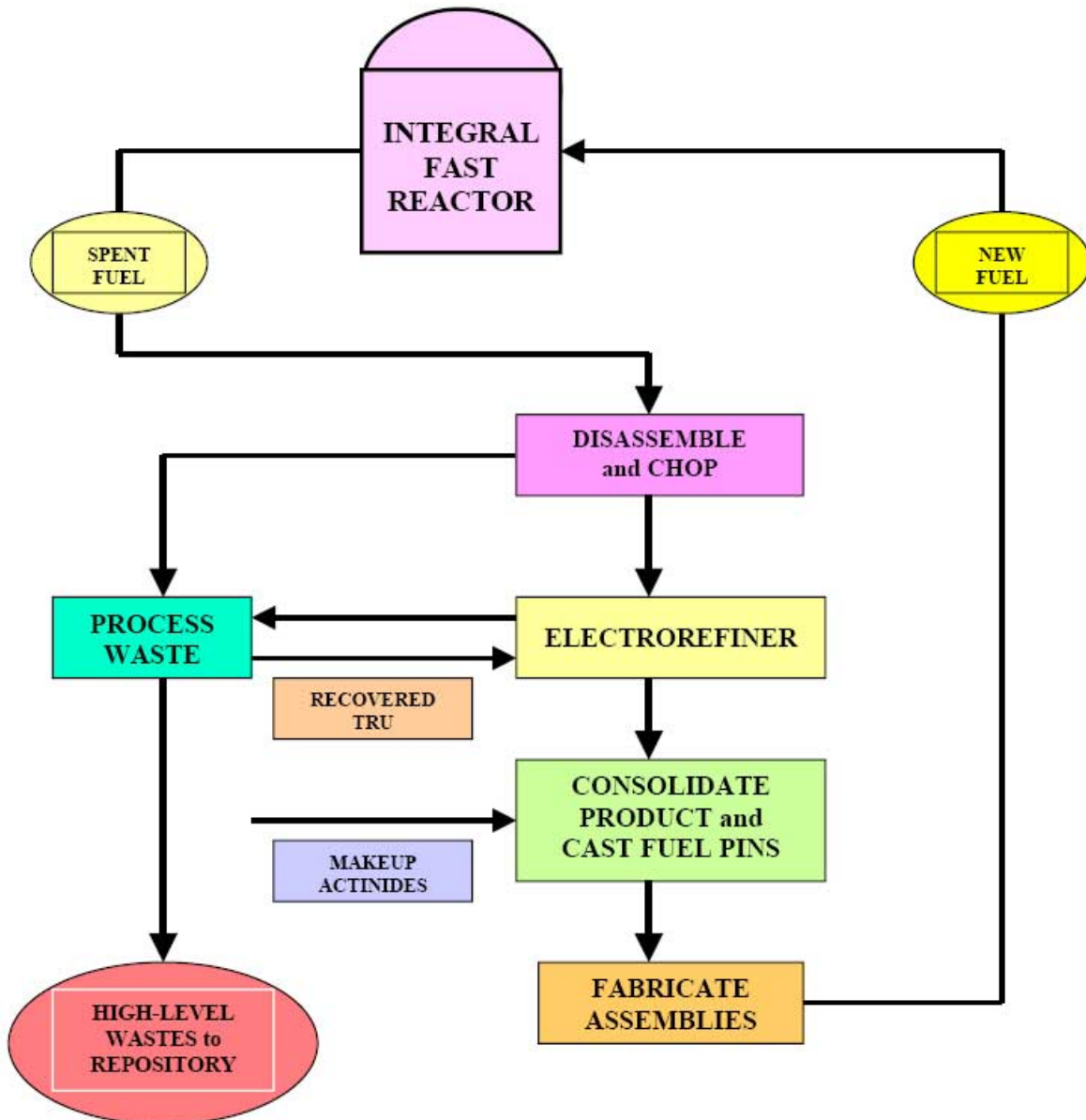


Figura 1 - Il ciclo del combustibile IFR

Il programma americano IFR (*Integral Fast Reactor*) [1] 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 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**.

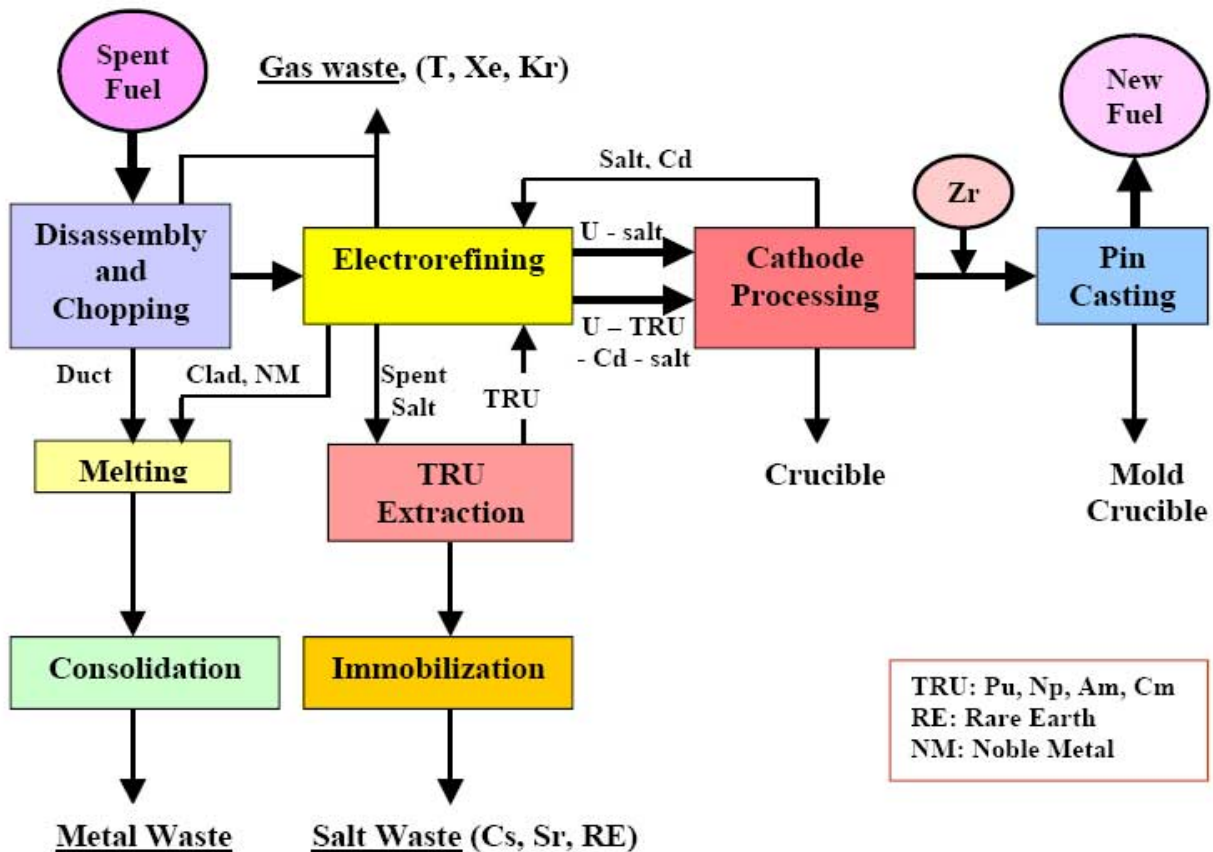
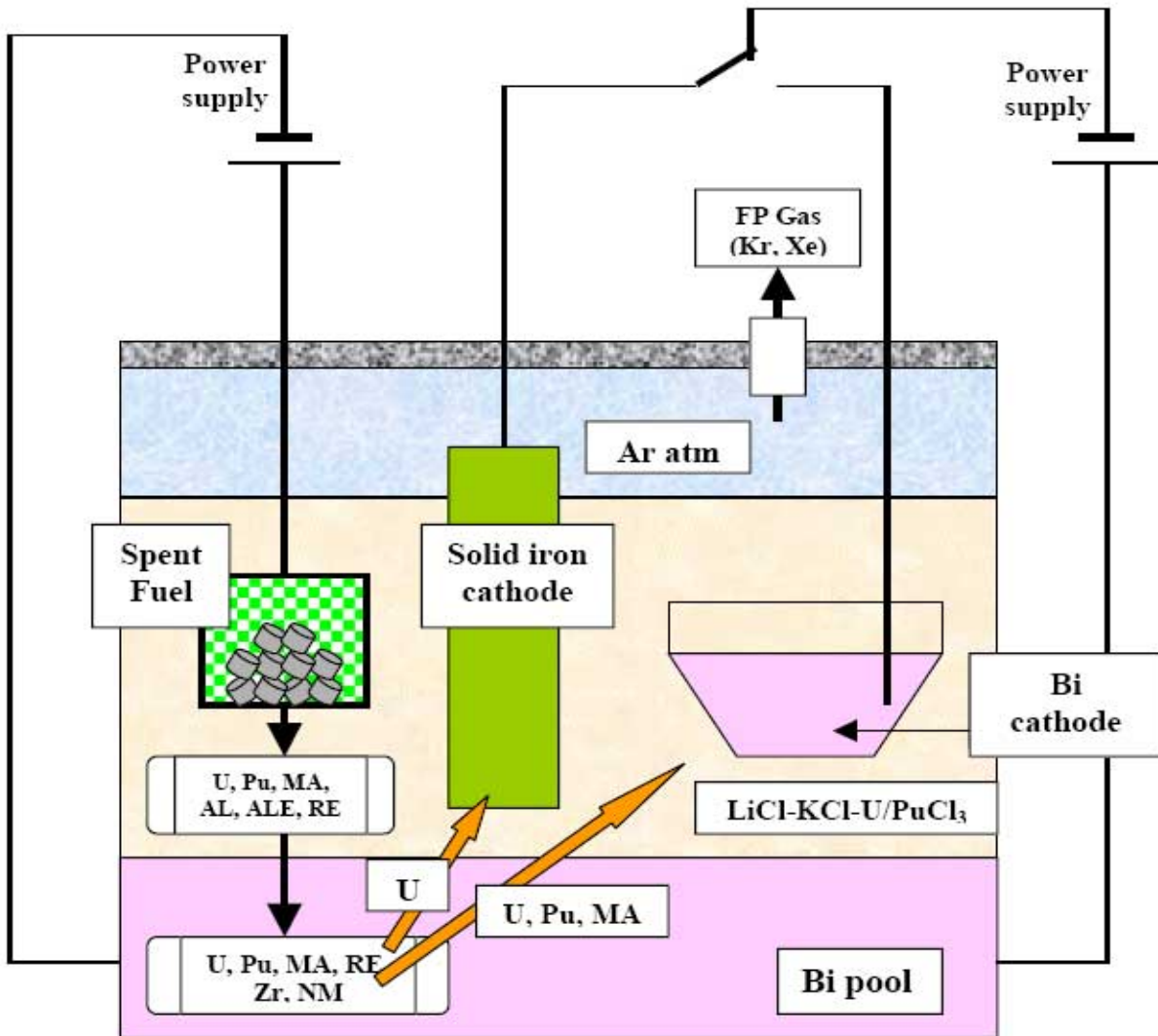


Figura 2 – Schema a blocchi del processo pirometallurgico

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: 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 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 [2, 3]. 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.

 Ricerca Sistema Elettrico	Sigla di identificazione	Rev.	Distrib.	Pag.	di
	PAR2010 – ENEA – LB1 – 005	0	L	6	29

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) [4].

Il processo pirometallurgico, descritto genericamente per il combustibile metallico, non soltanto può essere applicato ad altri tipi di combustibile, ma, per i combustibili previsti per i reattori di IV generazione (UO₂, MOX, a carburi, a nitruri, ecc.), rappresenta l'unica effettiva possibilità di trattamento, non essendo applicabili in questi casi i più comuni e collaudati metodi di idrometallurgia.

2. METODI DI RIPROCESSAMENTO PIROMETALLURGICO

2.1 Riprocessamento del combustibile metallico (metal fuel)

Lo schema generale di flusso relativo al riprocessamento pirometallurgico del combustibile metallico è mostrato in Figura 4. Dopo la rimozione dalla guaina ed il successivo taglio in frammenti di alcuni centimetri di lunghezza, il combustibile esausto viene sottoposto ad un processo di elettrorefinazione in un bagno di sali fusi (LiCl-KCl, 51-49 moli %), che rappresenta il metodo principale per recuperare l'uranio ad un catodo solido, e transuranici TRU insieme con l'uranio ad un catodo di cadmio liquido, previo trasferimento del combustibile esausto in un cestello di acciaio forato che funge da anodo (*Fuel Dissolution Basket*).

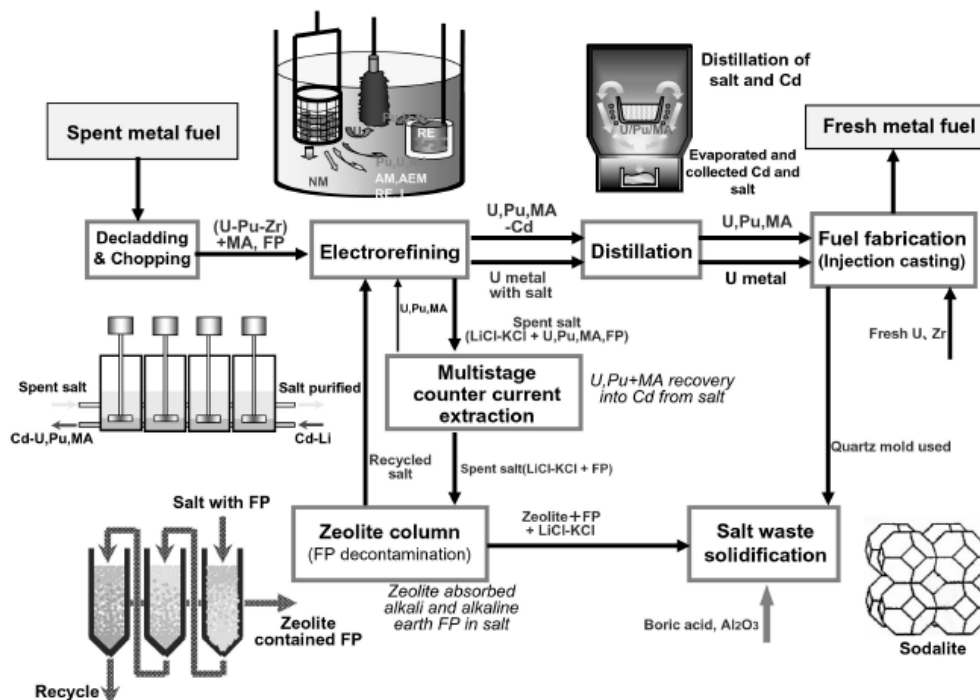


Figura 4. Diagramma di flusso del riprocessamento pirometallurgico del combustibile metallico

I prodotti dell'uranio metallico e della lega di attinidi misti vengono ottenuti per distillazione del sale o del cadmio in prodotti catodici, e successivamente trasformati in nuovi combustibili mediante *injection casting* (cfr. Figura 5 con riferimento all'*Integral Fast Reactor IFR* sviluppato dall'Idaho National Laboratory).

U-Pu-Zr sono stati elettrorefinati per verificare la bontà del processo, come mostrato in Figura 6 [5]. Dati sperimentali dimostrano che l'americio è recuperato proporzionalmente con il plutonio e che oltre il 10% in peso di plutonio può essere raccolto al catodo di cadmio liquido attraverso la formazione di composti intermetallici $P1-xAmxCd_6$, con

elevata efficienza di corrente. In Figura 7 viene mostrato un elettrorefinatore impiegato a Sellafield, per il recupero di U-Pu-Am [6].

Il modello ingegneristico dell'elettrorefinatore per applicazioni pratiche è stato sviluppato con l'uso di uranio. La Figura 8 mostra schematicamente l'elettrorefinatore mediante il quale diversi kilogrammi di uranio sono stati recuperati al catodo solido previo trasporto da cestelli anodici.

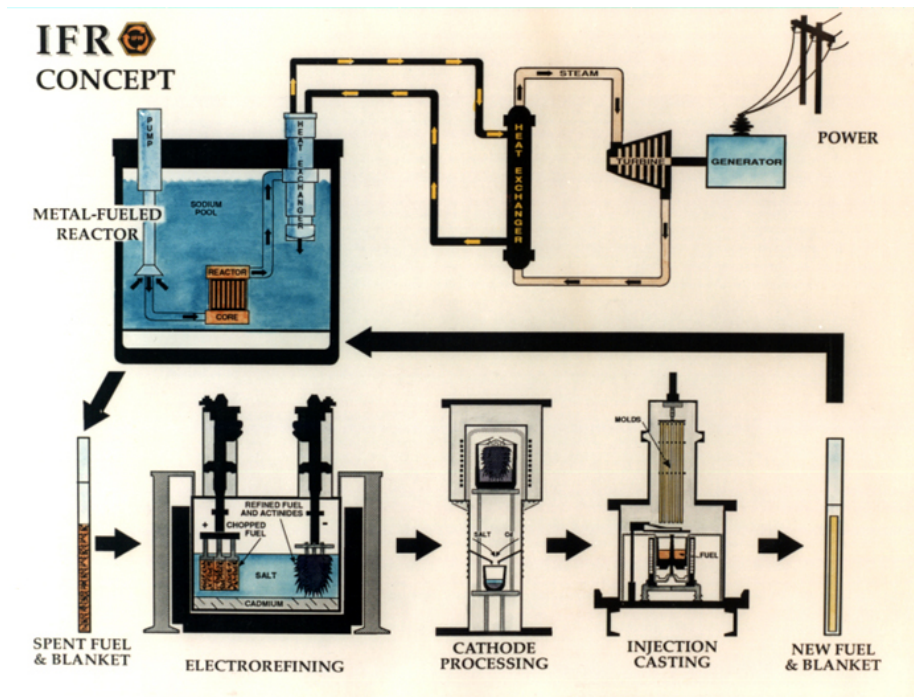


Figura 5. Schema generale dell'Integral Fast Reactor sviluppato dall'Idaho National Laboratory

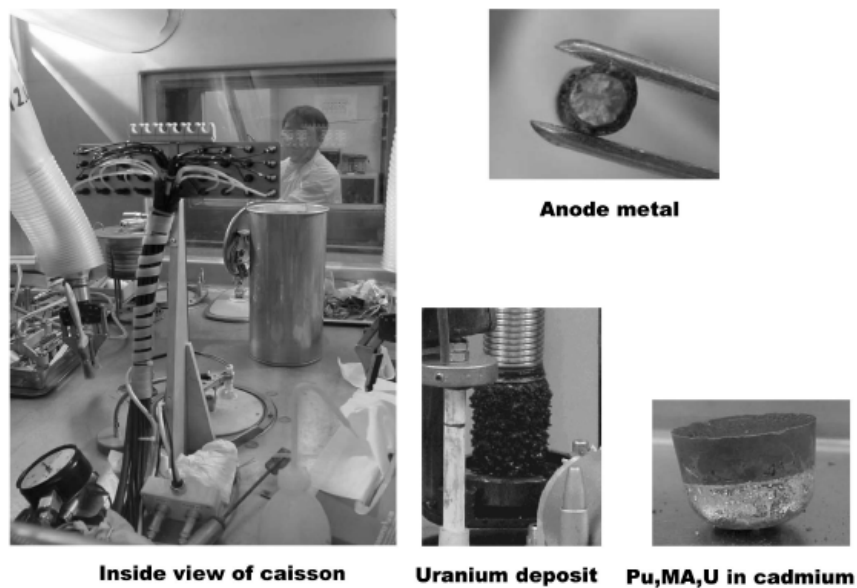


Figura 6. Verifica sperimentale della elettrorefinazione del combustibile metallico U-Pu-Zr



Figura 7. Elettrorefinatore operante a Sellafield con un catodo di cadmio liquido per il ritrattamento di U-Pu-Am

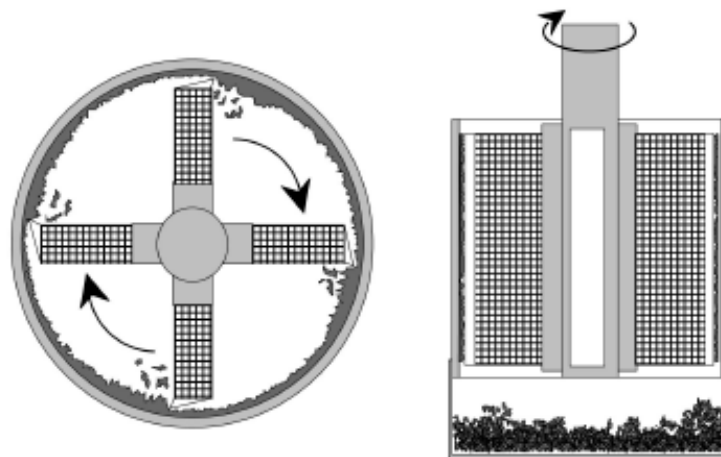


Figura 8. Sviluppo del modello ingegneristico di un elettrorefinatore

Oltre ai processi principali di ritrattamento del combustibile metallico occorre considerare anche il trattamento dei rifiuti, un altro processo essenziale per minimizzare il rifiuto salino da smaltire. Il sale contiene una piccola quantità di attinidi e la maggior parte dei prodotti di fissione i quali, dopo l'elettrorefinazione, dovrebbero essere sottoposti ad un adeguato trattamento. Un metodo utilizzato è l'estrazione contro corrente in un sistema MCl_x -LiCl-KCl / Cd o Bi. Dati termodinamici indicano un più alto fattore di separazione tra attinidi e terre rare in un sistema MCl_x -LiCl-KCl / Bi. Successivamente, il sale viene fatto percolare

attraverso una colonna contenente zeolite per rimuovere i prodotti di fissione. Il sale eutettico rigenerato viene riciclato nel processo principale e la zeolite con i prodotti di fissione viene sinterizzata per dar luogo alla sodalite, che è un minerale stabile e durevole, e di conseguenza adatto per lo smaltimento definitivo.

Per lo sviluppo della tecnologia di trasporto dei sali fusi e del cadmio liquido a 773 K è stata effettuata una sperimentazione in una *glove-box* sotto atmosfera di argon. Il trasporto dei sali fusi ad un sistema di trattamento sali e del cadmio liquido ad un forno per la distillazione da un elettrorefinatore in scala sono stati dimostrati con l'uso di pompe centrifughe (Figura 9).

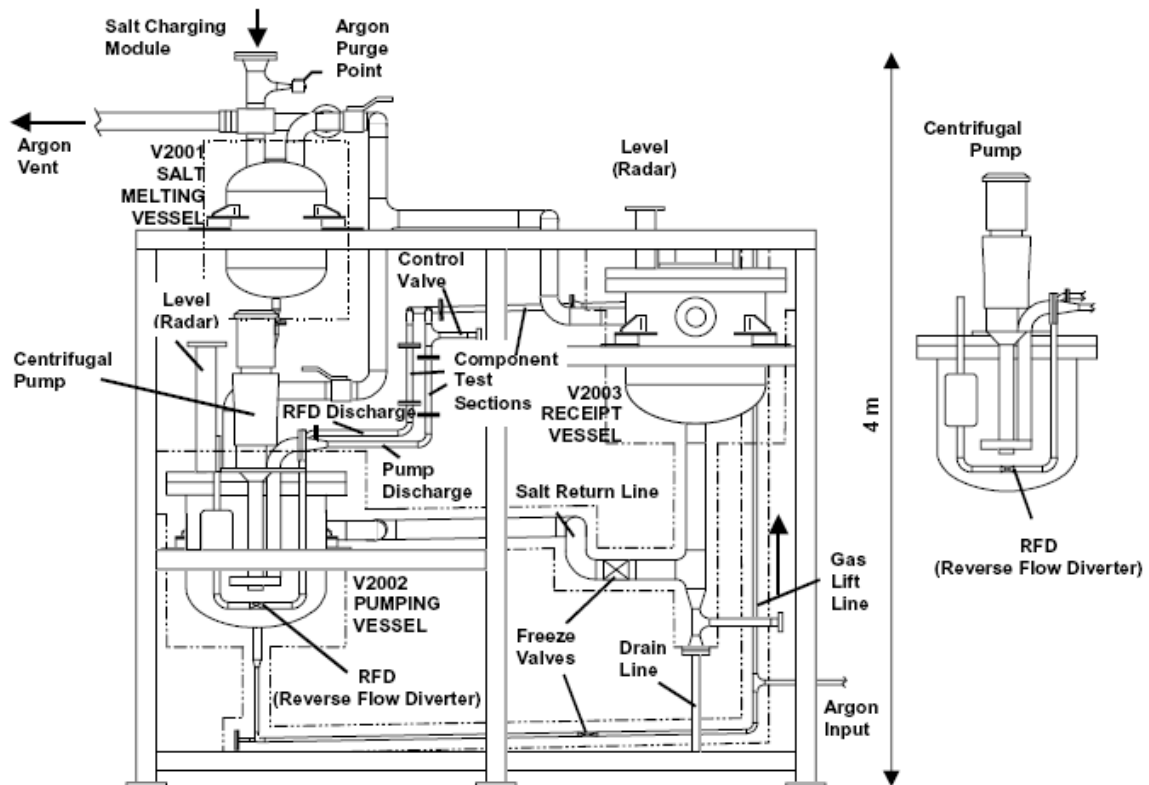
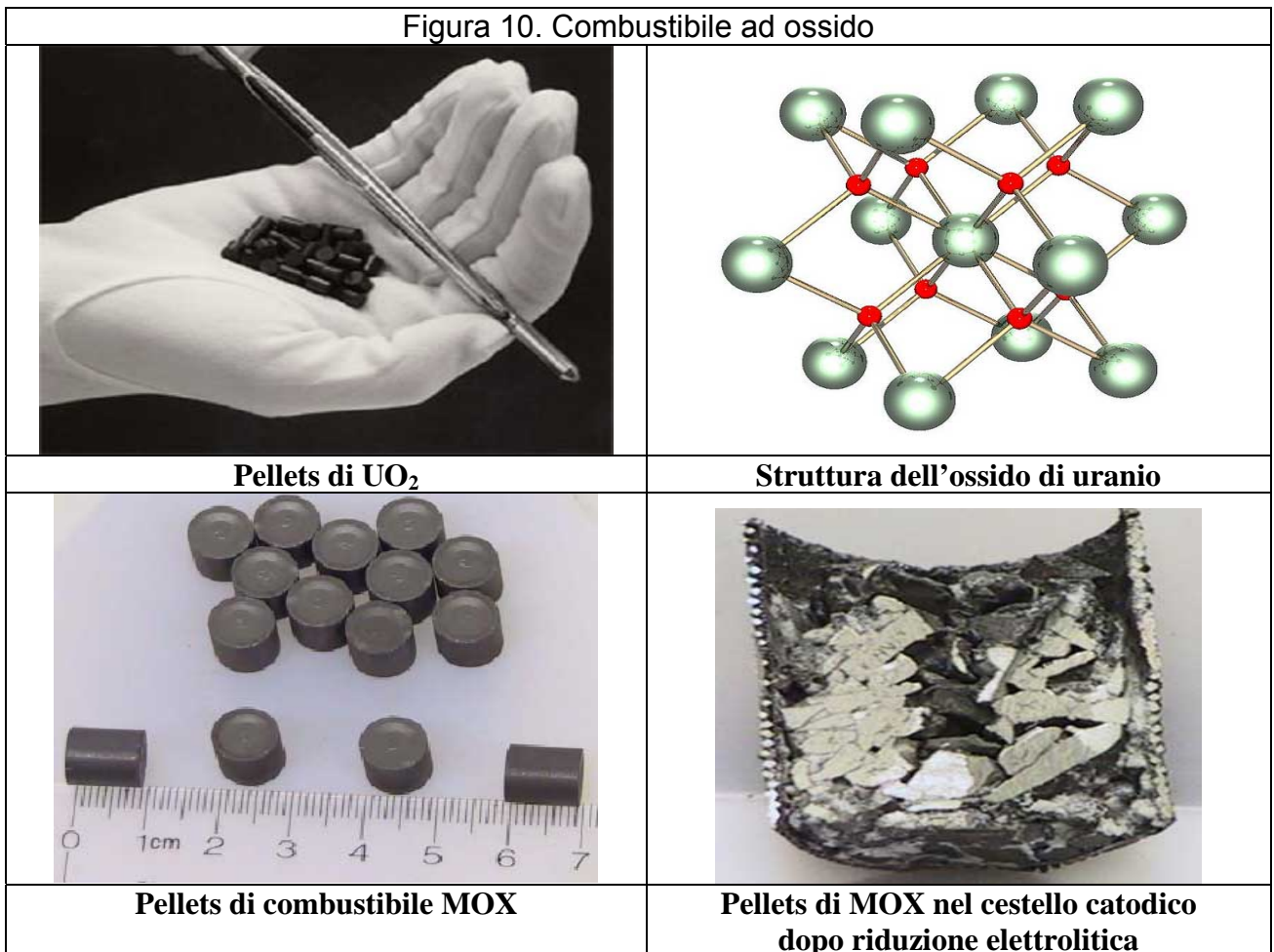


Figura 9. Trasferimento dei sali fusi mediante pompe centrifughe presso il National Nuclear Laboratory, NNL

2.2 Riprocessamento del combustibile ad ossido (UO₂ e MOX fuel)

Il trattamento pirometallurgico può essere applicato al combustibile esausto ad ossido (Figura 10), specialmente al combustibile con un elevato contenuto di attinidi o combustibile a raffreddamento breve. La riduzione elettrochimica trasforma gli ossidi in metalli in un fuso di LiCl con l'aggiunta di Li₂O. Gli ossidi, caricati in un cestello catodico (*cathode basket*) vengono ridotti, dando origine allo sviluppo di ossigeno gassoso o CO₂ all'anodo, realizzato in platino o in grafite pirolitica. Dopo la riduzione i prodotti catodici vengono trasferiti all'elettrorefinatore, per separare gli attinidi secondo il metodo descritto al paragrafo precedente.

Figura 10. Combustibile ad ossido



In Figura 11 viene riportato lo schema di flusso generale relativo al ritrattamento del combustibile ad ossido da una centrale PWR [7].

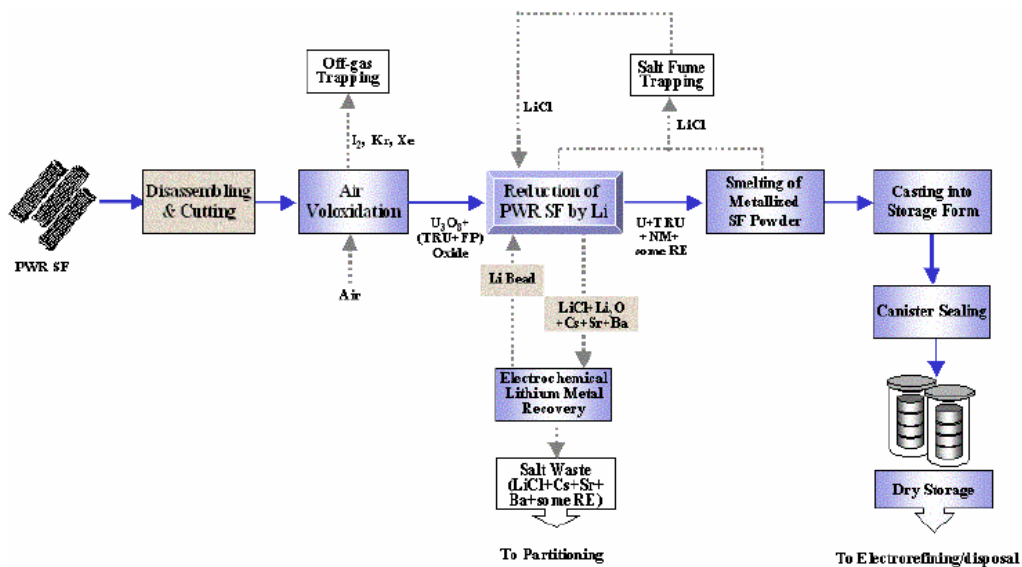
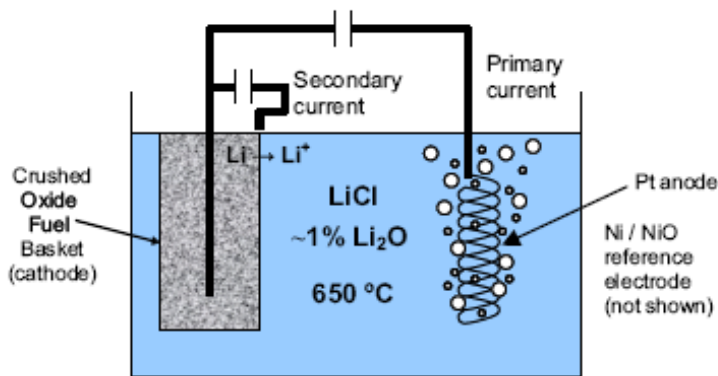
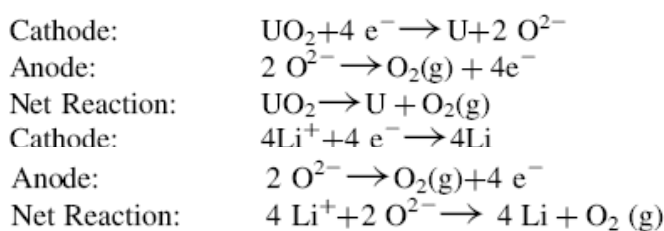


Figura 11. Ritrattamento del combustibile ad ossido da una centrale PWR

Test condotti su un elettroriduttore in scala laboratorio sono stati effettuati caricando pasticche di ossido di uranio frantumate in un cestello permeabile in acciaio inossidabile che è stato successivamente immerso in una soluzione di cloruro di litio a 650°C, contenente 1% in peso di ossido di litio. Una corrente elettrica è stata fatta passare attraverso il cestello contenente il combustibile esausto ed un filo di platino a spirale (Figura 12), dando luogo alla riduzione degli ossidi metallici presenti nel combustibile e alla formazione di ossigeno gas all’anodo di platino [8].



Primary Power Supply:



Secondary Power Supply:

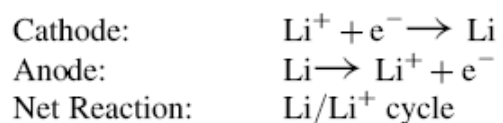


Figura 12. Elettroriduzione del combustibile ad ossido

La distribuzione dei prodotti di fissione tra la fase salina e la fase combustibile è stata quantificata. In particolare, cesio, bario, stronzio e iodio diffondevano dal combustibile e si accumulavano nella fase salina, come previsto. Le terre rare e i metalli nobili rimanevano con l'uranio e con i costituenti transuranici nel cestello catodico del combustibile. L'entità della riduzione raggiungeva il 99.7% per l'uranio ed efficienze di riduzione confrontabili venivano osservate per i transuranici, vale a dire 97.8% per il plutonio, oltre il 98.8% per il nettunio e 90.2% per l'americio. Le terre rare e lo zirconio erano parzialmente ridotti e restavano nel cestello. I metalli nobili venivano riscontrati nella fase metallica, per cui rimanevano anch'essi nel cestello.

In Figura 13 è presentata in dettaglio la cella di elettrorefinazione con i suoi componenti principali.

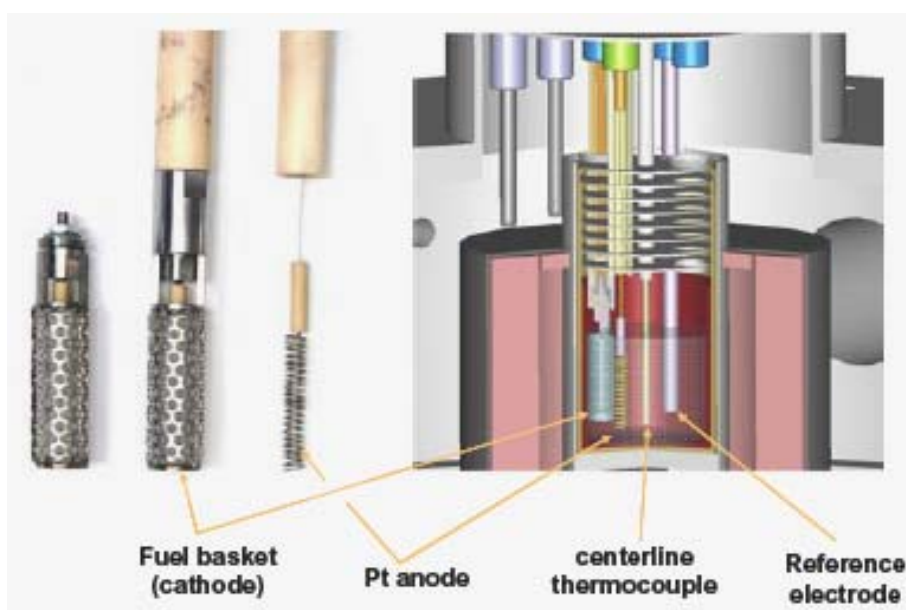


Figura 13. Cella di elettrorefinazione del combustibile ad ossido

Altri studi sperimentali hanno dimostrato la completa riduzione degli attinidi nel caso di UO_2 , $(U, Pu)O_2$, e UO_2 dopato con prodotti di fissione, nonché $(U, MA)O_x$ irraggiato [5]. La Figura 14 mostra una presentazione schematica di una cella di riduzione elettrochimica e la variazione della morfologia di $MOX((U-40Pu-5Np)O_2)$ ridotto elettroliticamente in un bagno di $LiCl$ a 923 K. La densa superficie si trasformava in una struttura porosa con particelle agglomerate.

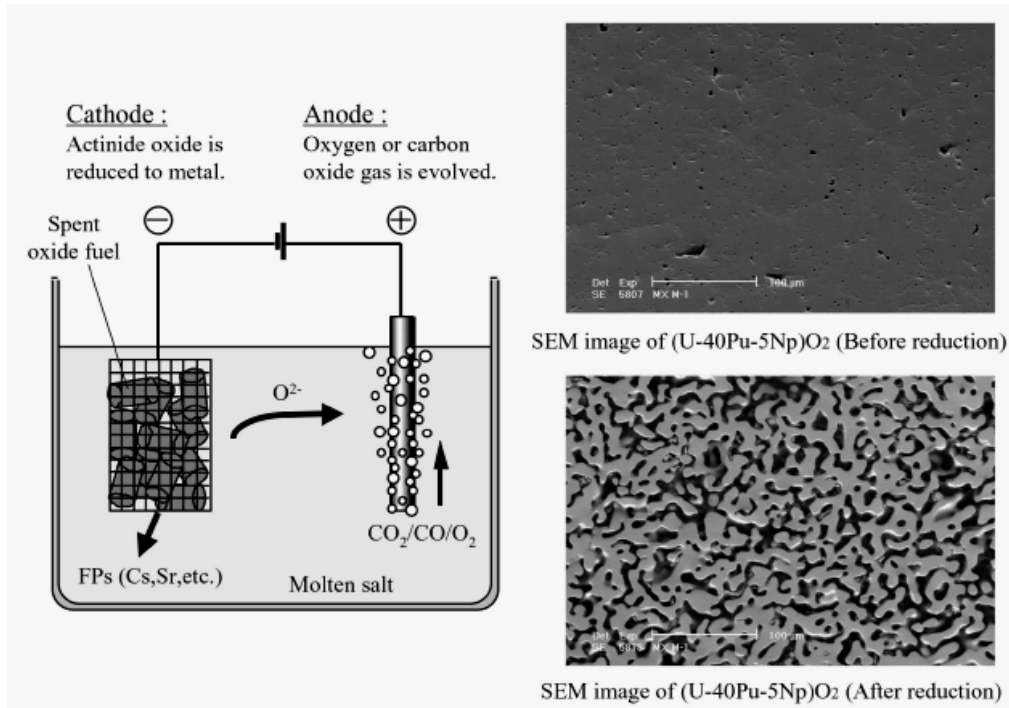


Figura 14. Rappresentazione schematica di un processo di riduzione elettrochimica

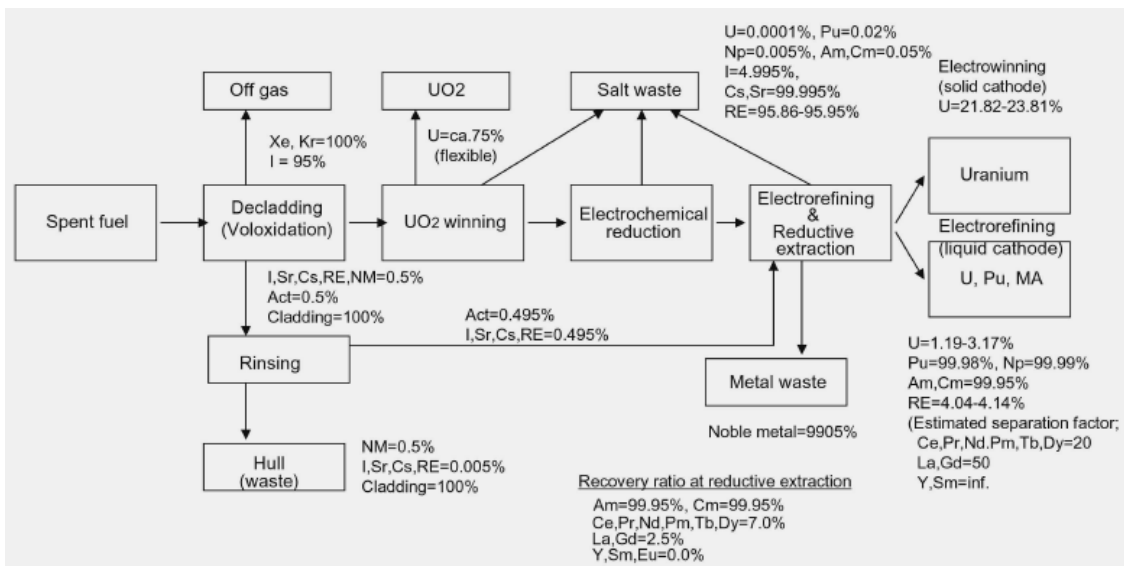


Figura 15. Bilancio di massa relativo al trattamento del combustibile ad ossido

L'esperimento suggerisce che la riduzione procede più rapidamente in un materiale contenente plutonio e in mezzi porosi, rispetto a materiali contenenti UO_2 e ad elevata densità. La notevole influenza dovuta alla specie che costituisce il combustibile ad ossido è pertanto ampiamente dimostrata. Il cestello catodico gioca anch'esso un ruolo importante nell'assicurare una effettiva riduzione e nel mantenere stabile la conducibilità termica. L'electrowinning dell'ossido di uranio prima dello step di riduzione elettrochimica diminuisce il volume da trattare nel processo di riduzione e consente di aggiustare la composizione del prodotto per la fabbricazione del combustibile. Un sale eutettico di LiCl-KCl viene utilizzato per la raccolta dell'ossido di uranio su un catodo solido di grafite pirolitica. Il bilancio di massa tra l'electrowinning e l'elettrorefinazione è riportato in Figura 15, mentre la composizione del prodotto viene data nella Tabella I, per combustibili esausti UO_2 e MOX, con burnup rispettivamente di 45 GWd/t e 60 GWd/t.

Tabella I. Composizione del prodotto previsto a seguito della elettrorefinazione del combustibile esausto [5]

Combustibile spento	Uranio % in peso	Plutonio % in peso	Attinidi minori % in peso	Terre rare % in peso
UO_2 45 GWd/t	46.5	46.5	4.6	2.3
UO_2 60 GWd/t	45.7	45.7	5.9	2.7
MOX 45 GWd/t	47.0	47.0	5.2	0.8
MOX 60 GWd/t	46.4	46.4	6.0	1.2

Il contenuto di uranio nella miscela di attinidi in un catodo di cadmio liquido da fornire nella fabbricazione del combustibile può essere variato modificando la quantità recuperata di uranio durante l'electrowinning e l'elettrorefinazione al catodo solido.

Interessanti esperienze sono state condotte in Russia, relativamente ai processi di elettroreduzione di combustibile UO_2 , PuO_2 e MOX (Figure 16 e 17) [6].

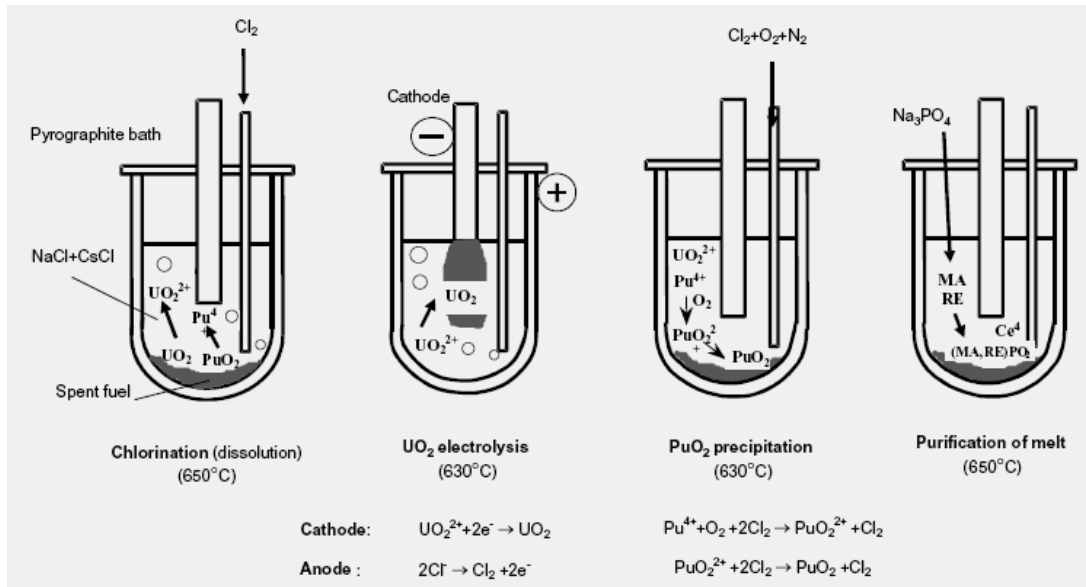


Figura 16. Sequenza di operazioni per il riprocessamento elettrolitico di combustibile UO_2 e PuO_2

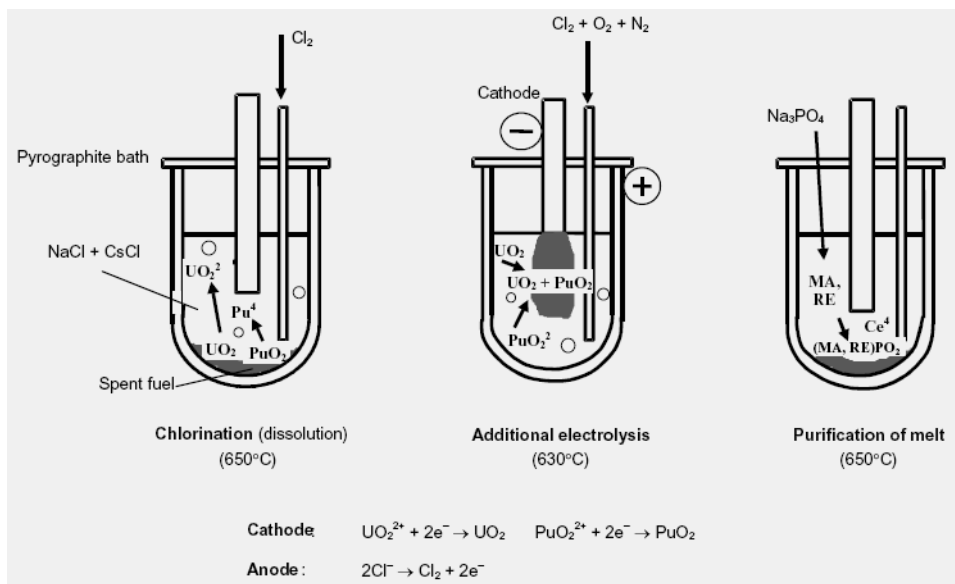


Figura 17. Sequenza di operazioni per il riprocessamento elettrolitico di combustibile MOX

Le operazioni prevedono una clorurazione iniziale ai fini della dissoluzione del combustibile, seguita da elettrolisi, per concludersi con la purificazione dell'elettrolita fuso tramite precipitazione delle terre rare e degli attinidi minori mediante fosfato trisodico.

E' stato anche proposto un processo ad un unico stadio per il trattamento del combustibile nucleare esausto proveniente da reattori ad acqua leggera [13]. Il combustibile nucleare, ossido di uranio, UO_2 , viene aggiunto ad una soluzione di UCl_4 sciolto in $LiCl$ fuso, che può contenere anche KCl e UCl_3 . Un anodo di carbonio ed un catodo metallico sono posizionati nel bagno di sale fuso. Un alimentatore di corrente è collegato agli elettrodi ed un voltaggio maggiore o uguale a 1.3 volts viene applicato al bagno. A seguito di ciò, il carbonio si ossida all'anodo, con formazione di CO_2 e tetracloruro di uranio, UCl_4 , mentre al catodo si deposita uranio metallico. Nel corso di questo processo si forma altro UCl_4 e la reazione continua (Figura 18).

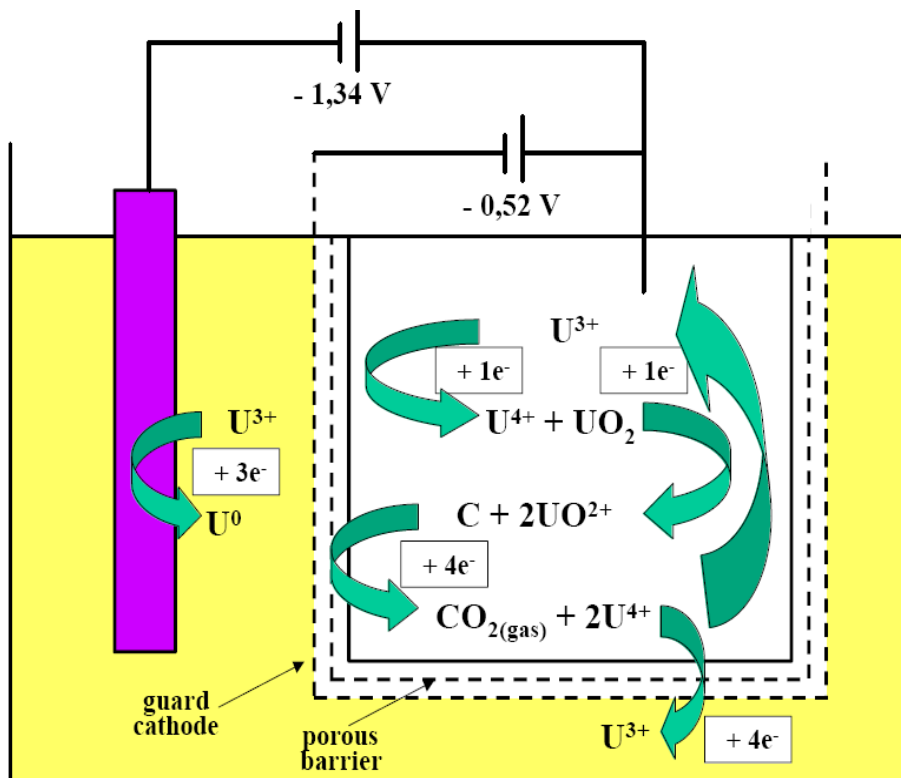


Figura 18. Processo elettrolitico ad un unico stadio per il trattamento di ossido di uranio

2.3 Riprocessamento del combustibile a nitruro (nitride fuel)

I nitruri degli attinidi (Figura 19) sono stati studiati come combustibile alternativo grazie alla loro conducibilità termica ed alla densità, che risultano più alte rispetto a quelle degli ossidi corrispondenti, con conseguente innalzamento del punto di fusione. Inoltre, la reciproca miscibilità dei diversi nitruri, conseguente alle identiche strutture cristalline rappresenta un elemento favorevole al loro utilizzo. Per contro, la rimozione del ^{14}C , derivante dalla reazione (n, p) di ^{14}N , o il riciclo di azoto ricco di ^{15}N , utilizzato per deprimere la formazione di ^{14}C , rappresentano un ulteriore step nel riprocessamento di questo tipo di combustibile.

A questo riguardo va rimarcato come i processi idrometallurgici, come ad esempio il PUREX, non sono adatti per il combustibile a nitruri ricco in ^{15}N , poiché l'azoto verrebbe diluito e disperso dallo scambio isotopico in acido nitrico. Ecco quindi che viene ad assumere notevole importanza il riprocessamento pirometallurgico, simile a quello sviluppato per il combustibile metallico.



Figura 19. Pasticche di combustibile a nitruro

In tale processo, condotto nell'eutettico LiCl-KCl , i nitruri degli attinidi vengono disciolti come cloruri ad un anodo, insieme ai nitruri o ai metalli dei prodotti di fissione, quali i metalli alcalini, alcalino-terrosi e le terre rare. Contemporaneamente i metalli degli attinidi vengono depositati ad un catodo (Figura 20), mentre i metalli alcalini, alcalino-terrosi e le terre rare rimangono nel sale come cloruri. Inoltre è possibile separare mediante elettrolisi miscele di attinidi nei rispettivi componenti, previa dissoluzione e rimozione dal combustibile a nitruri dei prodotti di fissione.

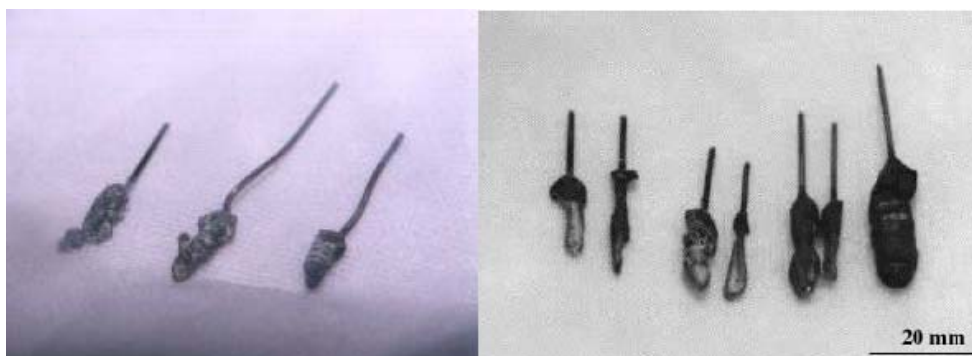


Figura 20. Depositi catodici di plutonio (a sinistra) e di nettunio (a destra) a seguito dell'elettrolisi di PuN e NpN in un bagno di LiCl-KCl a 773 K

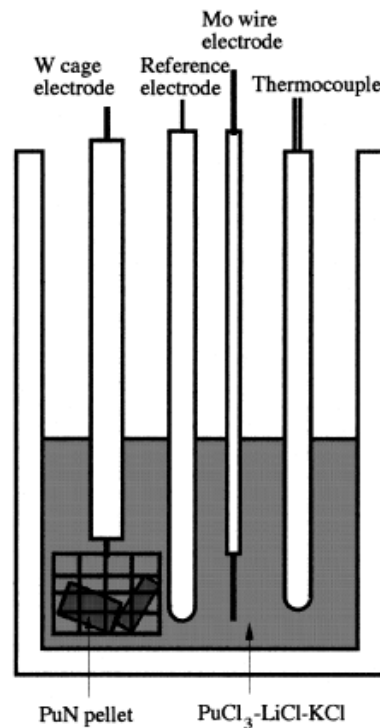
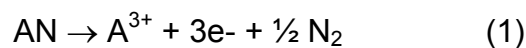


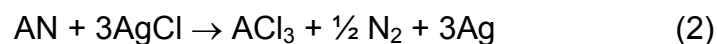
Figura 21. Schema di cella elettrolitica per l'elettrorefinazione di PuN (a sinistra); pasticca di PuN nel cestello forato di molibdeno prima dell'elettrolisi (a destra)

Esperienze sono state condotte in scala laboratorio per dimostrare la fattibilità del processo, utilizzando nitruri di uranio, nettunio e plutonio [10, 11, 12]. A seguito del passaggio di corrente, all'elettrodo anodico si verifica la seguente reazione:



dove A sta per U, Np, o Pu.

Al catodo, tenendo conto che l'elettrodo Ag/AgCl viene usato come elettrodo di riferimento, la reazione complessiva è:



In Figura 21 è riportato uno schema della cella elettrolitica utilizzata per l'elettrorefinazione del nitruro di plutonio [12].

2.4 Riprocessamento del combustibile a carburo (*carbide fuel*)

Il combustibile a carburo meglio conosciuto è il TRISO, utilizzato per la reazione di fissione nei reattori ad alta temperatura raffreddati a gas [13]. Tutti i reattori di questo tipo utilizzano piccole particelle di combustibile (aventi ~1 mm di diametro) per la reazione nucleare. Queste particelle possiedono un nocciolo (*kernel*) di uranio arricchito sotto forma di ossido o ossicarburo. Il nocciolo viene poi ricoperto da uno strato di carbonio poroso (per assorbire i gas di fissione), da uno strato denso di carbonio pirolitico, da uno strato di carburo di silicio, e infine da un altro strato di carbonio pirolitico (Figura 22).

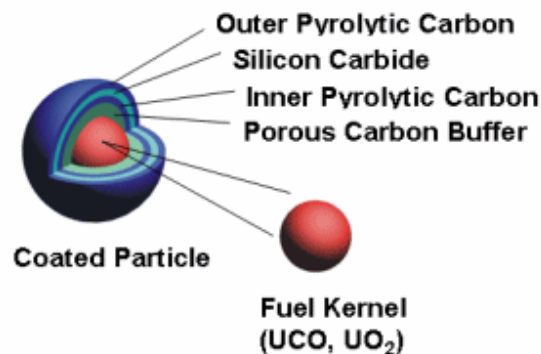



Figura 22. Combustibile a ossido o ossicarburo (*TRISO fuel*)

I vari strati che circondano il nocciolo delle particelle di TRISO producono un tipo di combustibile molto resistente, che agisce come contenitore del materiale radioattivo. Questi rivestimenti operano alla stregua della struttura in calcestruzzo che circonda i reattori ad acqua leggera LWR attualmente in uso. I rivestimenti del TRISO confinano i prodotti di fissione all'interno della particella di combustibile.

Non risulta che siano stati studiati e messi a punto processi di elettrorefinazione per questo particolare tipo di combustibile. Tuttavia, analogamente a quanto riportato nello schema di Figura 14, il riprocessamento elettrochimico dovrebbe portare allo sviluppo di CO o CO₂ all'anodo, con la contemporanea riduzione di uranio al catodo.

 Ricerca Sistema Elettrico	Sigla di identificazione	Rev.	Distrib.	Pag.	di
	PAR2010 – ENEA – LB1 – 005	0	L	21	29

2.5 Riprocessamento del combustibile a dispersione (dispersion fuel)

Il combustibile a dispersione è costituito da microsfeere di materiale fissile (UO_2 , UN, UC, PuO_2 , PuN, ThO_2) immerse in una matrice continua di materiale (Zr, Al, Mo, Nb, SiC, Zircaloy, acciaio inossidabile, grafite, Al_2O_3), il tutto inserito in una guaina compatibile con il refrigerante, la matrice e il combustibile stesso [14, 15].

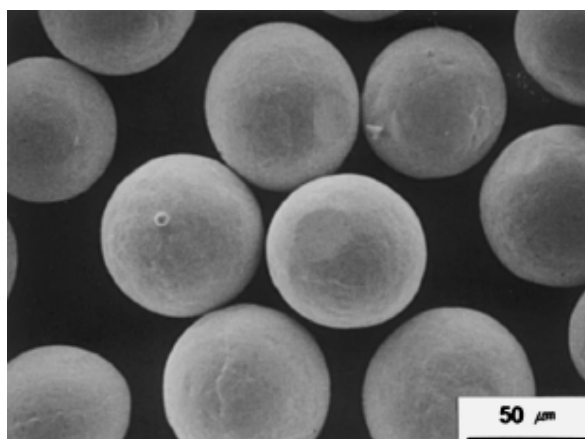


Figura 23. Esempio di combustibile a dispersione (foto al SEM della lega U-5Nb-3Zr)

Anche in questo caso non sono riportati in letteratura metodi di elettrorefinazione del combustibile. Il processo di riduzione elettrochimica non dovrebbe tuttavia dar luogo a particolari problemi.

3. RESISTENZA ALLA PROLIFERAZIONE E CONCETTO DI SALVAGUARDIA NEL PROCESSO PIROMETALLURGICO

Quando i combustibili di tipo *blanket* vengono trattati insieme a combustibili di tipo *driver* il processo pirometallurgico estrae Pu insieme con altri attinidi, U, Np, Am e tracce di prodotti di fissione. Il prodotto, data l'alta attività, può essere trattato solo se schermato in modo idoneo. La Tabella II mostra l'attività di 1 g di una miscela di transuranici TRU a riposo da un anno, confrontato con 1 g di Pu puro proveniente da centrale LWR e da ordigno nucleare.

Tabella II. Confronto delle radiazioni emesse da TRU prodotti per via pirometallurgica, da Pu LWR e da Pu da ordigni nucleari (*weapon-grade*) [6].

Tipo di radiazione	Per g TRU	Per g Pu LWR	Per g Pu da ordigno nucleare
Attività alfa (Bq)	5.66E+10	3.15E+10	0.33E+10
Attività n (n/sec)	8.8E+04	1.4E+03	1.3E+02
Fotoni/sec (Radiazione gamma)	1.1E+10	5.0E+09	2.9E+08
MeV/sec	2.3E+08	5.1E+07	3.1E+06
Calore di decadimento (W)	0.052	0.027	0.003

Dalla tabella si può evincere che le dosi di radiazione sono tali da scoraggiare qualsiasi tentativo di convertire il combustibile direttamente in un'arma nucleare. Infatti, se il combustibile esausto viene riprocessato in due fasi, ci possiamo aspettare un calore di decadimento che supera abbondantemente i 100 W, energia sufficiente a fondere il detonatore contenuto in un ordigno nucleare. Ciononostante, precise precauzioni devono essere prese per assicurare che le operazioni di impianto siano a prova di proliferazione.

Il combustibile di tipo *blanket* dei *fast breeder reactors FBR* contiene plutonio di *weapon-grade*, per cui ai segmenti di questo tipo di combustibile metallico, opportunamente sezionati, prima di essere trattati in un comune elettrorefinatore, deve essere aggiunto combustibile di tipo *driver*.

Ripetuti cicli di elettrorefinazione possono portare ad un prodotto più puro, utilizzabile in un'arma nucleare, per cui qualsiasi operazione di riciclo nell'impianto richiede un accurato monitoraggio.

La Figura 24 presenta un confronto tra un impianto di riprocessamento di tipo pirometallurgico, ed un impianto di riprocessamento idrometallurgico, quale il PUREX. Si possono notare diverse analogie quali: stoccaggio del combustibile esausto, impianto di riprocessamento, impianto di fabbricazione del combustibile, stoccaggio del combustibile vergine.

Dal punto di vista della salvaguardia in termini di stoccaggio del combustibile nuovo e di quello spento, possono essere applicate le stesse misure di contenimento e sorveglianza. Gli impianti per il riprocessamento pirometallurgico del combustibile nucleare esausto sono più compatti degli impianti per il riprocessamento "acquoso", il che rende più leggere le misure di protezione fisica dello stesso. Blocchi di celle calde sono l'ideale per

la protezione fisica, mentre la stabilità dei reagenti chimici alle radiazioni più elevate facilita il riprocessamento di combustibile spento a raffreddamento breve.

Questi impianti generalmente prevedono sia il riprocessamento del combustibile esausto che la fabbricazione di nuovo combustibile. A seguito dell'elevata radiotossicità dei transuranici, le forti radiazioni neutroniche e gamma emesse dalla fissione spontanea degli attinidi e il decadimento dei prodotti di fissione, il processo ha luogo all'interno di un singolo comparto ermetico, con schermaggio in calcestruzzo ad alta densità o piombo.

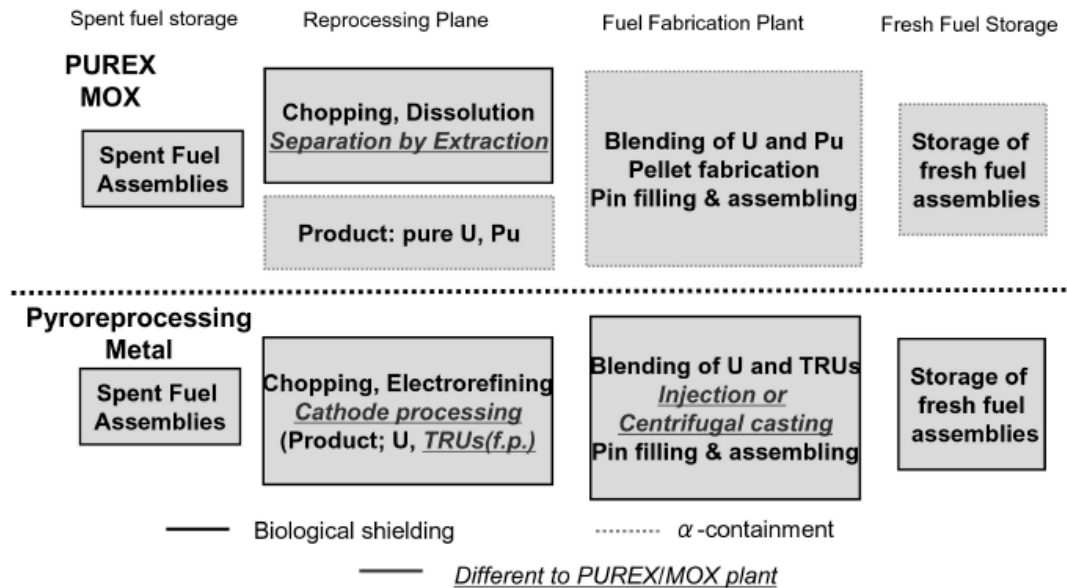


Figura 24. Confronto del concetto di salvaguardia tra idro- e piro-metallografia

Il complesso di celle calde è suddiviso in tre aree:

- stoccaggio del combustibile spento e del sistema di taglio degli elementi;
- elettrorefinazione del combustibile;
- produzione e stoccaggio del combustibile.

Tra le aree sono previsti dei punti di misura (*key measurements points, KMP*) che permettono di controllare il trasferimento del materiale nucleare. Tutti gli ingressi e le uscite sono sottoposti a misure di contenimento e sorveglianza. Gli interni delle celle calde sono monitorati mediante telecamere per sorvegliare qualsiasi attività clandestina. Nella prima area di controllo del materiale (*material balance area, MBA*) viene utilizzato un sistema di conteggio basato su analisi non distruttive (*non-destructive analysis, NDA*), mentre nelle altre due aree si utilizzano metodi di conteggio in tempo quasi reale (*near real-time accounting methods, NRTA*). I prodotti stoccati vengono immediatamente sigillati.

4. SVILUPPI FUTURI DEI PROCESSI PIROMETALLURGICI

La tecnologia pirometallurgica è in grado, quindi, di trattare combustibili esausti, sia metallici che ad ossidi misti, il cosiddetto *MOX fuel* con elevata produzione di calore. Il combustibile metallico, che si presta benissimo al riprocessamento con metodi pirometallurgici, può raggiungere un elevato rapporto di *breeding*¹ (superiore a 1.3), rendendo il *fast breeder reactor* un sistema nucleare adatto per le future generazioni di Cina e India, per le quali è previsto un enorme fabbisogno energetico. Come proposto nel programma americano IFR (*Integral Fast Reactor*), il ciclo del combustibile metallico si colloca come sistema di IV Generazione negli Stati Uniti. Nelle nazioni che prevedono il riciclo degli attinidi minori, per il Reattore a Riciclo di Attinidi (AAR) è in corso una notevole attività di ricerca e sviluppo.

Questo sistema è più vantaggioso in termini di resistenza alla proliferazione, in quanto i materiali fissili, fatta eccezione per l'uranio fornito dall'esterno e per tracce di attinidi nei rifiuti può essere confinato ad un solo sito opportunamente monitorato, senza trasporto di transuranici in spazi pubblici, facilitando in tal modo le attività di salvaguardia.

Tutto ciò risulta particolarmente accettabile in quei paesi nei quali i controlli sono insufficienti.

Un ulteriore vantaggio si ha nei reattori veloci alimentati con combustibile metallico che permette di mantenere un rapporto di *breeding* pari a 1.0, senza ricorrere al combustibile di tipo *blanket*. Di fatto quindi non risulta in alcun modo possibile produrre plutonio di elevata purezza.

Nel frattempo, la pirometallurgia è utilizzata come operazione a *batch*, mentre gli sforzi di ricerca vengono indirizzati alla verifica delle tecnologie coinvolte e all'applicazione di validi modelli ingegneristici.

Occorre puntualizzare che il processo va ottimizzato e verificato mediante l'impiego di materiale puro su scala di centinaia di chilogrammi. In parallelo vanno condotti studi per esplorare una installazione su scala ingegneristica, comprensiva di un sistema di trasporto dei fusi, sale e metallo liquido, ed un sistema di riscaldamento con raffreddamento e ventilazione in atmosfera inerte. Deve essere stabilito un concetto di sistema operativo del quale facciano parte a pieno titolo una simulazione computazionale ed uno studio di progetto.

¹ Si definisce Rapporto di Breeding ("Breeding Ratio") la quantità di plutonio fissile ²³⁹ prodotto rispetto alla quantità di combustibile fissionabile (come l'uranio-235) impiegato per produrlo. Nel reattore veloce con metallo liquido come refrigerante (liquid-metal fast-breeder reactor, LMFBR) il rapporto di breeding previsto è di 1.4, ma in pratica il valore raggiunto è di 1.2, basato su 2.4 neutroni prodotti per fissione di U-235, con un neutrone usato per sostenere la reazione.

5. CONCLUSIONI


Un ciclo del combustibile avanzato con un reattore veloce di prossima generazione riduce il fabbisogno energetico della nostra epoca soddisfacendo i requisiti di sicurezza nucleare e di non proliferazione. Non soltanto Stati Uniti e Francia, ma anche i paesi asiatici stanno valutando opportunamente il modo di migliorare la tecnologia attuale e di introdurre una tecnologia innovativa. Ad esempio il riprocessamento pirometallurgico è stato studiato in nazioni come la Cina e l'India, che devono soddisfare un crescente fabbisogno energetico. E' stato pertanto dato l'avvio ad un'ampia ricerca sull'elettrorefinazione, la riduzione elettrochimica, l'*injection casting*, e l'estrazione riduttiva degli attinidi.

Da una prospettiva di sviluppo tecnologico una decina d'anni dovrebbero bastare per progettare un impianto su scala pilota con una taglia di 50 kg, previo il completamento del *remote handling* e della linea di trasferimento del fuso.

Deve essere inoltre stabilito un idoneo protocollo di salvaguardia allo scopo di assicurare la non proliferazione. L'ideale sarebbe la collocazione di un reattore veloce e di un impianto di riprocessamento pirometallurgico in un sito dal quale i rifiuti, privi di attinidi, possano essere evacuati.

Infine, un ciclo del combustibile metallico che comprende un impianto pirometallurgico caratterizzato da un elevato rapporto di *breeding*, senza alcun ulteriore processo di recupero degli attinidi minori, può rappresentare un sistema nucleare di futura generazione capace di soddisfare i criteri di compattezza, di ostacolo alla proliferazione e di compatibilità ambientale.

Per quanto riguarda l'aspetto economico, occorre fare una serie di considerazioni. Va osservato innanzitutto che i processi pirometallurgici, allo stato attuale di sviluppo della tecnologia, sono processi in *batch*. Il costo delle operazioni è pressoché lineare, dipendendo dal numero di operazioni in *batch*. Alcune economie di scala sono prevedibili per la fabbricazione di impianti di grandi volumi, uniformità delle parti di ricambio, e standardizzazione delle procedure, ma gli effetti non sono assolutamente confrontabili con le considerevoli economie di scala disponibili per i processi in fase acquosa che operano in continuo. Inoltre, molti processi pirometallurgici comportano il recupero di materiali da ogni singola operazione, nonché il trasporto e il carico dei materiali stessi per la successiva operazione in *batch*. Tutto ciò viene generalmente effettuato con mezzi elettromeccanici, in contrapposizione al semplice pompaggio dei liquidi nei processi acquosi. Tutte queste operazioni di manipolazione e trasferimento aggiungono complessità al processo, e la duplicazione di apparecchiature complesse da fornire per operazioni *multi-batch* comporta un aumento delle probabilità di malfunzionamento dell'impianto. Intuitivamente, tali considerazioni dovrebbero imporre dei limiti di natura economica ai processi di separazione pirometallurgica. Attualmente, la limitata esperienza industriale di simili processi preclude una valutazione quantitativa dei limiti pratici che il sistema comporta. Non è neanche possibile stimare con certezza i costi operativi e di capitale di questi processi. A seguito di ciò, gli Stati Uniti hanno basato il loro programma pirometallurgico su una serie di *scale-up* successivi dei vari processi di separazione, partendo da esperimenti di conferma del processo in scala laboratorio, con poche decine e fino a centinaia di grammi di metalli pesanti, iniziando con combustibile simulato e procedendo con l'attuale combustibile irraggiato, man mano che quest'ultimo diventa disponibile. Dimostrazioni su scala semi-industriale sono pianificate a valle del completamento delle operazioni in scala pilota.

 Ricerca Sistema Elettrico	Sigla di identificazione	Rev.	Distrib.	Pag.	di
	PAR2010 – ENEA – LB1 – 005	0	L	26	29

6. BIBLIOGRAFIA

[1] J.P. Ackerman, T.R. Johnson, L.S.H. Chow, E.L. Carls, W.H. Hannum, and J.J. Laidler, "Treatment of wastes in the IFR fuel cycle", *Progress in Nuclear Energy*, Vol. 31, No.1/2, pp. 141-154, 1997

[2] T. Nishimura, T. Koyama, M. Iizuka, and H. Tanaka, "Development of an environmentally benign reprocessing technology - Pyrometallurgical reprocessing technology", *Progress in Nuclear Energy*, Vol. 32, No.3/4, pp. 381-387, 1998

[3] 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

[4] C. Pereira, M. Hash, M. Lewis, and M. Richman, "Ceramic-Composite Waste Forms from the Electrometallurgical Treatment of Spent Nuclear Fuel", *JOM*, No. 7, July 1997, pp. 34-37

[5] T. Inoue e L. Koch, "Development of pyroprocessing and its future direction", *Nuclear Engineering and Technology*, Vol. 40, No. 3, April 1998, pp. 183-190

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

[7] Jin-Mok Hur, Chung-Seok Seo, Ik-Soo Kim, Sun-Seok Hong, Dae-Seung Kang, Seong-Won Park, "Development of electrochemical reduction technology for spent oxide fuels", WM'03 Conference, February 23-27, 2003, Tucson, AZ

[8] S.D. Herrmann, S.X. Li, M.F. Simpson, S. Phongikaroon, "Electrolytic Reduction of Spent Nuclear Oxide Fuel as Part of an Integral Process to Separate and Recover Actinides from Fission Products", *Separation Science and Technology*, Vol. 41, pp. 1965-1983, 2006


[9] "Uranium dioxide electrolysis", U.S. Patent 7638026

[10] T. Satoh, T. Iwai, Y. Arai, "Electrolysis of Burnup-Simulated Uranium Nitride Fuels in LiCl-KCl Eutectic Melts", *Nuclear Science and Technology*, Vol. 46, No. 6, pp. 557-563, 2009

[11] O. Shirai, M. Iizuka, T. Iwai, Y. Suzuhi, Y. Arai, "Recovery of Neptunium by Electrolysis of NpN in LiCl-KCl Eutectic Melts", *Nuclear Science and Technology*, Vol. 37, No. 8, pp. 676-681, 2000

[12] O. Shirai, T. Iwai, K. Shiozawa, Y. Suzuhi, Y. Sakamura, T. Inoue, "Electrolysis of PuN in LiCl-KCl Eutectic Melts", *Journal of Nuclear Materials*, Vol. 277, pp. 226-230, 2000

[13] P. Rodriguez, "Mixed plutonium-uranium carbide fuel in fast breeder test reactor", *Bull. Mater. Sci.*, Vol. 22, No. 3, May 1999, pp. 215-220

 Ricerca Sistema Elettrico	Sigla di identificazione	Rev.	Distrib.	Pag.	di
	PAR2010 – ENEA – LB1 – 005	0	L	27	29

[14] Jong-Man Park, Ki-Hwan Kim, Dong-Seong Son, Chang-Kyu Kim, G.L. Hofman, “Characterization of U-Pu-Zr dispersion fuel prepared by centrifugal atomization process”, *Journal of Nuclear Materials*, Vol. 265, pp. 38-43, 1999

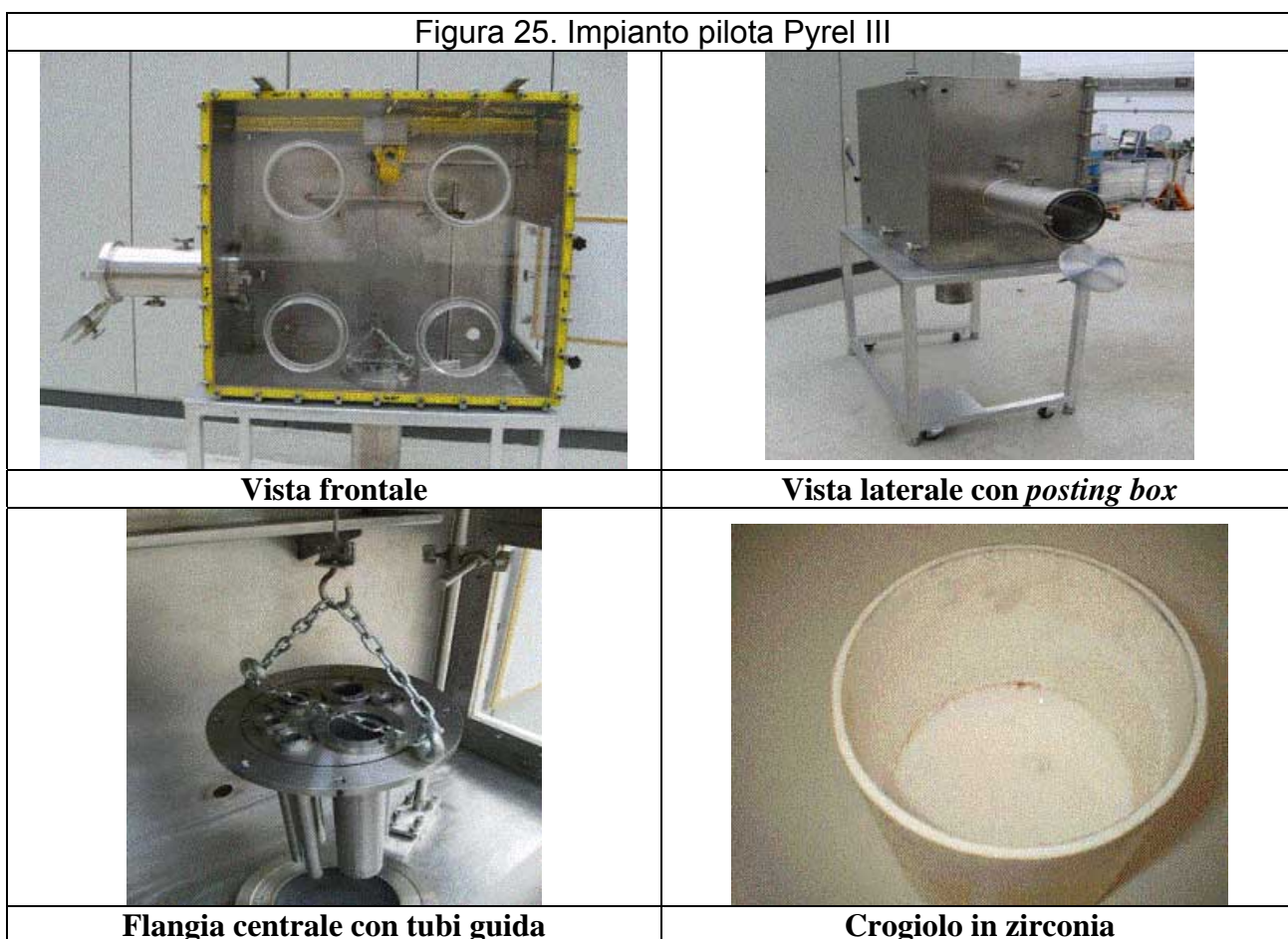
[15] Ho-Jin Ryu, Yeon-Soo Kim, Jong-Man Park, Hee-Taek Chae, Chang-Kyu Kim, “Performance evaluation of U-Mo/Al dispersion fuel by considering a fuel-matrix interaction”, *Nuclear Engineering and Technology*, Vol. 40, No. 5, August 2008

[16] R. Calvigioni, M. Capone, A. Compagno, G. De Angelis, C. Fedeli, G. Tiranti, E. Baicchi, L. Baldi, A. Ventura, “Prove sperimentali per la valutazione di un processo di pirometallurgia in sali fusi”, AdP ENEA-MSE, PAR 2008-09, Deliverable NNFISS – LP4 – 026.


7. APPENDICE: IMPIANTO PILOTA PYREL III PER IL TRATTAMENTO PIROMETALLURGICO DI COMBUSTIBILI INNOVATIVI

Nell'ambito dell'Accordo di Programma PAR 2008-09 [16], presso i laboratori del Centro Ricerche Casaccia dell'ENEA è stato progettato e parzialmente realizzato nei suoi componenti principali un impianto pilota, denominato Pyrel III, per prove sperimentali "a freddo" su materiali che simulano i combustibili nucleari innovativi per reattori di generazione III+ e IV generazione (Figura 25).

Figura 25. Impianto pilota Pyrel III



L'impianto è costituito da una scatola a guanti in acciaio, dotata di portello laterale per l'introduzione di apparecchiature e di *posting box* sul lato opposto per l'inserimento e l'allontanamento di piccoli componenti e materiali vari durante le prove. Opera in atmosfera di gas inerte (argon) e contiene, quale componente principale, un crogiolo in zirconia inserito in un vessel collegato, mediante flangia, al pavimento della scatola a guanti. Nella flangia sono presenti sei fori con altrettanti tubi guida per l'inserimento di: asta dell'agitatore, termocoppie chromel-alumel, anodo, catodo, elettrodi di riferimento per la misura del potenziale anodico e catodico.

 Ricerca Sistema Elettrico	Sigla di identificazione	Rev.	Distrib.	Pag.	di
	PAR2010 – ENEA – LB1 – 005	0	L	29	29

Nell'ambito del presente Accordo di Programma, PAR 2010, l'impianto è stato installato presso il laboratorio CETRA e collegato ai vari sistemi di alimentazione: gas, utenze elettriche e idriche. Per il completamento dello stesso mancano alcune importanti acquisizioni, vale a dire: fasce scaldanti; chiller a glicole etilenico per il raffreddamento della flangia; coibentazione vessel; sistema di acquisizione dati durante le campagne sperimentali.

Una volta ultimato, l'impianto sarà sottoposto a prove di tenuta (peraltro già effettuate dopo la prima installazione) e prove di collaudo per verificare la funzionalità dei suoi componenti.

Le campagne sperimentali previste riguarderanno l'elettrorefinazione di materiali che simulano alcuni tipi di combustibile nucleare, quali: combustibile metallico; combustibile ad ossido; combustibile a nitruuri.