



POLITECNICO DI MILANO

Facoltà di Ingegneria dei Processi Industriali

Corso di Laurea Magistrale in Ingegneria Nucleare

**INTRODUZIONE AI REATTORI MSR E ANALISI
QUALITATIVA DEL RIPROCESSAMENTO
CHIMICO “ON-LINE”**

Relatore: Prof. Antonio CAMMI

Gianluca CIPOLLONE Matr. N° 681125

Anno Accademico 2012-2013

INDICE

ACRONIMI.....	5
PREFAZIONE.....	6
Capitolo 1: INTRODUZIONE AI REATTORI MSR.....	7
1.1 Reattore nucleare a Sali Fusi.....	7
1.2 Storia.....	8
1.2.1 <i>L'Aircraft Reactor Experiment</i>	8
1.2.2 <i>The Molten-Salt Reactor Experiment</i>	8
1.2.3 <i>Oak Ridge National Laboratory Molten Salt Breeder Reactor</i>	9
1.2.4 <i>Reattore a sale fuso ad altissima temperatura</i>	9
1.2.5 <i>Reattore a Torio ai fluoruri fusi</i>	10
1.3 Selezione del sale.....	10
1.4 Il trattamento del Sale fuso.....	11
1.5 Trattamento del combustibile.....	11
1.6 Confronto con reattori ad acqua leggera.....	11
1.7 Punti Critici.....	12
1.8 Tecnologia MSR.....	13
1.8.1 <i>Sicurezza</i>	14
1.8.2 <i>Ciclo del Combustibile</i>	15
1.8.3 <i>Sali fusi</i>	16
1.8.4 <i>Elementi strutturali del circuito primario</i>	16
1.8.5 <i>Vantaggi MSR</i>	18
1.8.6 <i>Svantaggi</i>	18
1.9 Diverse concezioni del reattore MSR.....	18
1.9.1 <i>Reattori fertilizzanti a spettro termico</i>	18
1.9.2 <i>Reattori fertilizzanti a spettro veloce</i>	20
Capitolo 2: ANALISI QUALITATIVA DEL RIPROCESSAMENTO CHIMICO ON-LINE PER UN REATTORE MSR A SPETTRO TERMICO.....	21
2.1 Equazioni e supposizioni.....	21
2.2 Modello per il reattore.....	21

2.3	Modello per l' impianto di riprocessamento	24
2.4	Equazioni di bilancio degli elementi	24
2.5	Coefficienti di trasferimento di Massa	26
2.6	Metodi numerici impiegati	28
2.6.1	<i>Soluzioni delle equazioni di bilancio dei materiali nel reattore</i>	28
2.6.2	<i>Soluzioni delle equazioni di bilancio dei materiali nell' impianto di riprocessamento</i>	28
2.7	Interazione con il codice del reattore	29
2.8	Calcolo dei volumi molari	29
2.9	Limiti e considerazioni	33
2.9.1	<i>Limite del calcolo in condizioni stazionarie</i>	33
2.9.2	<i>Unità di riferimento</i>	33
2.9.3	<i>Accorgimenti particolari nell' utilizzo dei coefficienti di trasferimento di massa</i>	33
2.9.4	<i>Accorgimenti di calcolo</i>	34

Capitolo 3: CHIMICA DEL REATTORE MSR.....35

3.1	Scelta dei Sali	35
3.2	Soluzioni per fuel e blanket	43
3.2.1	<i>Scelta del fluoruro di Uranio</i>	43
3.2.2	<i>Combinazione di UF₄ con i sali di base</i>	44
3.2.3	<i>Sistemi contenenti fluoruri di Torio</i>	46
3.2.4	<i>Sistemi contenenti Th₄ e UF₄</i>	47
3.2.5	<i>Sistemi contenenti PuF₃</i>	47
3.3	Proprietà termiche e fisiche delle miscele a fluoruri	48
3.4	Produzione e purificazione delle miscele di fluoruri	51
3.5	Stabilità alle radiazioni per miscele di fluoruri	52
3.6	Compatibilità della Grafite con i fluoruri	54
3.7	Comportamento del fissile e dei principali fluoruri di trasporto	54
3.8	Comportamento dei prodotti di corrosione	55
3.9	Comportamento dei prodotti di fissione	56

Capitolo 4: CHIMICA DI RIPROCESSAMENTO.....61

4.1	Tecnologia del ciclo del combustibile per un MSR	63
4.2	Front-end vs. Back-end technologies	64
4.3	Fluoride Volatility Method – Front End	68
4.4	Reazioni di Fluorurazione	71
4.5	R&D del Fluoride Volatility Method in NRI REZ PLC	72
4.6	“Back-end” technologies – Riprocessamento on-line	75
4.7	Diagramma di flusso concettuale per il riprocessamento di un MSBR a fluido singolo	75

4.8	Diagramma di schema concettuale (riprocessamento on-line) per gli attuali reattori MSTR/MSR a fluido singolo e doppio fluido.....	77
4.9	Accorgimenti per la non proliferazione e protezione fisica.....	80
4.10	Altre operazioni di ritrattamento: processo ad estrazione riduttiva sale/metallo e metodo di dissoluzione anodica.....	84
4.11	Separazione Elettrochimica.....	84
4.12	Operazioni preliminari e cenni tecnici.....	85
4.13	Attrezzature sperimentali.....	85
	4.13.1 <i>Set-up sperimentale - Cella elettrochimica e camera a guanti</i>	85
	4.13.2 <i>Elettrodo di riferimento</i>	87
4.14	Misure Elettrochimiche.....	87
4.15	Miscele.....	89
4.16	Caratteristiche elettrochimiche dell' Uranio e delle specie del Torio.....	91
4.17	Caratteristiche elettrochimiche dei Lantanidi selezionati.....	93
4.18	Valutazioni.....	94
4.19	Considerazioni.....	96

Capitolo 5: CHIMICA DI RIPROCESSAMENTO “ON-LINE”

	- Esempio MSBR ORNL.....	97
5.1	Introduzione.....	98
5.2	Chimica del Processo ad Estrazione Riduttiva.....	99
5.3	Diagramma di flusso concettuale di processo.....	103
5.4	Isolamento del Protoattinio.....	106
5.5	Chimica di separazione del Protoattinio.....	109
5.6	Separazione delle Terre Rare.....	111
5.7	Isolamento per riduzione.....	113
5.8	Celle Elettrolitiche.....	116
5.9	Estrattori.....	117
5.10	Punti chiave del processo di ritrattamento descritto e considerazioni sul fattore di breeding.....	118
5.11	Stato di Sviluppo del Processo.....	121

CONCLUSIONI.....123

Bibliografia.....125

ACRONIMI

AMSB	Accelerator Molten Salt Breeder
Ans	Attinidi
ANP	Aircraft Nuclear Propulsion
ARE	Aircraft Reactor Experiment
ATW	Accelerator Transmutation of Waste
DMSR	Denaturated Molten Salt
FBR	Fast Breeder Reactor
FERDA	Fluoride Experimental Research and Development Assembly
FHR	Fluoride-cooled High-temperature Reactor
FP	Fission Products
FVM	Fluoride Volatility Method
GIF-IV	Generation IV International Forum
LMFBR	Liquid Metal Fast Breeder Reactor
LMRE	Liquid Metal Reductive Extraction
Lns	Lantanidi
LWR	Light Water Reactor
MOSART	MOlten Salt Actinide Recycler and Transmuter
MOST	MOlten Salt Technology
MRPP	Multiregion Processing Plant Code
MS-ADS	Molten Salt Accelerator Driven System
MSBR	Molten Salt Breeder Reactor
MSFR	Molten Salt Fast Reactor
MSR	Molten Salt Reactor
MSRE	Molten Salt Reactor Experiment
MSTR	Molten-Salt Transmutation Reactor
NRI	Nuclear Research Institute Rez Plc
ORNL	Oak Ridge National Laboratory
PYROREP	Pyrometallurgical Processing Research Programme
PWR	Pressurized Water Reacotor
R&D	Research and Development
TMSR	Thorium Molten Salt Reactor
TRU	Trans-Uranic actinides
VHTR	Very High Temperature Reactor

PREFAZIONE

Nell' ambito della ricerca nucleare si è da sempre soliti cimentarsi nella progettazione di impianti di potenza complessi a causa della natura stessa dei sistemi nucleari e delle reazioni che alimentano ed accompagnano la produzione di energia, sulla base della tipologia e concezione di ogni singola macchina realizzata.

Infatti, ogni impianto di generazione di energia nucleare presenta diversificazioni, innovazioni e soluzioni alternative in accordo alle esigenze di progetto, agli accorgimenti frutto dell' esperienza ed al grado di sviluppo tecnologico sempre crescente nel tempo.

I reattori nucleari di IV generazione di tipo MSR costituiscono dei sistemi ancora più complessi, ad esempio, dei tradizionali reattori raffreddati ad acqua leggera.

La prospettiva di realizzare un impianto alimentato da una miscela combustibile liquida di sali fusi è molto attraente per una serie di considerazioni e vantaggi che verranno analizzati in modo esaustivo nel corso della trattazione seppur, tuttavia, presenta un notevole incremento di complessità nella fase di analisi, gestione e modellizzazione ingegneristica.

La differenziazione netta si fonda proprio sulla duplice natura chimico-meccanica presente nei reattori MSR, dove non si deve unicamente provvedere alla progettazione del sistema di potenza nucleare come avviene per i LWR ed, in generale, per tutti i reattori a combustibile solido, ma si ha l' esigenza di abbracciare tutto il processo chimico e nucleare che interessa la miscela di sali in cui è disciolto il fissile.

Infatti, la potenzialità che rende questi reattori particolarmente interessanti risiede nella possibilità di un accoppiamento stretto del sistema reattore con un impianto di riprocessamento chimico, necessario per la purificazione della miscela combustibile.

Questo impianto, indispensabile per qualsiasi tipologia di reattore per il ritrattamento del combustibile esausto, nei reattori a sali fusi può venire ipotizzato in un assembly in loco con il reattore e quindi, a diretto contatto con lo stesso, bypassando le problematiche relative al dislocamento in sedi distaccate.

Questa potenzialità, che di fatto rappresenta un notevole vantaggio al fine di diminuire la movimentazione del combustibile ed assicurarne pulizia e reintegro "on-line", ciononostante, complica sensibilmente il design dell' intero impianto.

A fronte di quanto espresso, il lavoro di tesi propone un' analisi qualitativa del riprocessamento chimico "on-line" della miscela combustibile-termovettore in un reattore nucleare a sali fusi, fornendo uno studio che potrà essere preso come modello da seguire nel caso in cui, un domani, ci si voglia cimentare in una attenta analisi numerica descrittiva del circuito chimico in questione e degli effettivi vincoli di interconnessione con il reattore. In tal sede, quindi, ci si limita a tracciare le linee guida da rispettare al fine di accorpate i due sistemi e si pone l' interesse sui principali processi chimici individuati ed ipotizzati (attualmente in fase di sperimentazione) durante il ritrattamento della miscela combustibile.

Capitolo 1: INTRODUZIONE AI REATTORI MSR

A causa della stretta correlazione esistente tra il reattore e il sistema di riprocessamento, si erge la necessità di operare uno studio sistematico degli effetti simultanei che ognuna delle due regioni produce sull' altra.

I tempi di raffreddamento dovuti al riprocessamento in continuo, producono un apprezzabile decadimento nucleare nel medesimo impianto di riprocessamento con elevati ratei di calore di decadimento ed una conseguente composizione chimica della miscela tempo-dipendente.

Inoltre, essendo strettamente collegato al reattore, tutto ciò produce delle retroazioni, ad esempio vapori, che complicano le equazioni di bilancio delle masse e portano all' accumulo di materiale su lunghi periodi.

Data la forte interconnessione, sono stati sviluppati diversi codici di calcolo che permettono di analizzare il reattore ed il sistema di riprocessamento separatamente e in modo congiunto.

Ogni codice analizza e risolve un sistema di equazioni algebriche lineari, adattando ogni metodo all' utilizzo di matrici sparse.

Per lo studio del reattore, il codice impiega interazioni di tipo Gauss-Seidel con la risoluzione di circa 750 equazioni, mentre per l' impianto di riprocessamento il sistema prevede la risoluzione di circa 52500 equazioni.

I calcoli sono iterativi e finalizzati all' ottenimento di parametri quali, ad esempio, la densità molare delle fasi in ogni volume di analisi ed i coefficienti di distribuzione per il trasferimento di massa.

1.1 Reattore Nucleare a Sali Fusi

Il reattore nucleare a Sali fusi MSR è uno dei sei reattori di IV generazione previsti per la produzione di energia nucleare attraverso il processo di fissione.

I MSR consistono in una miscela di fluoruri di Uranio e Torio allo stato liquido che funge sia da combustibile che da refrigerante. Tale miscela, operando ad una pressione prossima a quella atmosferica, risulta essere straordinariamente stabile all' irraggiamento e non è reattiva a contatto con aria ed acqua.

Inoltre, il fatto di essere sempre allo stato liquido, ne permette un veloce ed efficiente trattamento delle scorie radioattive mantenendo il reattore a piena potenza, senza la necessità di trattare il *waste* in appositi impianti altrove situati.

In aggiunta, grazie ancora alla condizione operativa in pressione atmosferica, si riduce lo stress meccanico, semplificando gli aspetti del design e migliorando la sicurezza.

Il combustibile nucleare può essere solido o dissolto nel refrigerante stesso. In molti progetti il combustibile nucleare è dissolto in un refrigerante di sali di fluoruro sciolti, come il tetrafluoruro di uranio (UF_4). Il fluido diventa critico in un nucleo di grafite che ha funzione di moderatore. I sali sono molto più efficienti dell' acqua per rimuovere il calore dal nucleo, riducendo i problemi di pompaggio, il numero di tubazioni e le dimensioni del nucleo.

Infine, in un reattore che impiega il torio come combustibile, si ha un miglioramento dell' economia dei neutroni disponibili a fertilizzare il Torio-232 in Uranio-233. Quindi, il nucleo

compatto rende il reattore a sali fusi particolarmente adatto per il ciclo del combustibile nucleare al torio.

1.2 Storia

1.2.1 L'Aircraft Reactor Experiment

La ricerca estesa nei reattori ai sali fusi iniziò con il progetto U.S.A., Aircraft Reactor Experiment (ARE) in supporto al programma U.S.A., Aircraft Nuclear Propulsion. L' ARE è stato un esperimento di reattore nucleare da 2.5 MWth progettato per raggiungere un' alta densità di potenza allo scopo di fornire un motore per un bombardiere ad alimentazione nucleare. Il progetto prevedeva diversi esperimenti inclusi un reattore ad alta temperatura e un test di motori collettivamente chiamato Heat Transfer Reactor Experiments: HTRE-1, HTRE-2 e HTRE-3 al National Reactor Test Station (adesso l' Idaho National Laboratory).

L' ARE utilizzava i Sali di fluoruro $\text{NaF-ZrF}_4\text{-UF}_4$ (53-41-6 mol%) come combustibile, era moderato dall' ossido di Berillio (BeO), si avvaleva del sodio liquido refrigerante secondario e aveva una temperatura di picco di $860\text{ }^\circ\text{C}$, con una lega Inconel 600 per le strutture in metallo e per i tubi. .

Operò a 100 MWh per oltre nove giorni nel 1954.

1.2.2 The Molten-Salt Reactor Experiment

L' Oak Ridge National Laboratory (ORNL) prese la guida nella ricerca sul MSR nel 1960 e propose il Molten-Salt Reactor Experiment (MSRE).

Il MSRE era una reattore test da 7.4 MWth che simulava il nocciolo di un reattore al torio con Sali fusi autofertilizzante chiamato Liquid fluoride Thorium reactor.

I tubi, il nocciolo e vari componenti strutturali furono realizzati in lega Hastelloy-N e il suo moderatore era costituito da grafite pirolitica. Il combustibile per il MRSE era costituito da una miscela di $\text{LiF-BeF}_2\text{-ZrF}_4\text{-UF}_4$ (65-29-5-1), raggiungendo temperature fino a $650\text{ }^\circ\text{C}$ e operando per l'equivalente di circa 1.5 anni di massima potenza.

1.2.3 Oak Ridge National Laboratory Molten Salt Breeder Reactor

Il culmine della ricerca dell' Oak Ridge National Laboratory tra gli anni 1970-1976 si evince nel design del Molten Salt Breeder Reactor (MSBR) con l' impiego di $\text{LiF-BeF}_2\text{-ThF-UF}_4$ (72-16-12-0.4) come combustibile, moderato dalla grafite con un programma di sostituzione quadriennale, utilizzando NaF e NaBF_4 come refrigerante secondario, ad una temperatura di picco di $705\text{ }^\circ\text{C}$.

Il reattore ai sali fusi offriva molti vantaggi potenziali:

- Design intrinsecamente sicuro (sicurezza dai componenti passivi ed il coefficiente di temperatura fortemente negativo)

- La possibilità di impiegare il Torio per la produzione dell' Uranio-233
- Molto più pulito: con un sistema completo di riciclo, i rifiuti sono principalmente prodotti di fissione, la maggior parte delle quali ha un tempo di dimezzamento breve rispetto ai rifiuti attinidi. Questo può portare ad una significativa riduzione del periodo di contenimento geologico (300 anni invece di decine di migliaia)
- La fase liquida del combustibile permette di estrarre non solo i prodotti di fissioni ma anche di separarli tra loro
- Può “bruciare” alcuni rifiuti radioattivi problematici da trattare (come elementi transuranici provenienti dai tradizionali reattori nucleari a combustibile solido)
- Possibilità di esercire anche in potenza ridotta, ad esempio 2-8 MW o 1-3 MW, proponendosi come motori per sottomarini o veicoli spaziali
- Può reagire alle variazioni di carico in meno di 60 secondi (a differenza dei “tradizionali” a combustibile solido)

Il progetto Molten Salt Breeder Reactor ricevette fondi fino al 1976 e dopo ne venne decisa la cancellazione per motivi politici e per favorire lo sviluppo del programma dei reattori veloci autofertilizzanti.

1.2.4 Reattore a sale fuso ad altissima temperatura

Negli ultimi anni, la ricerca sta rivalutando lo studio dei reattori che impiegano il sale fuso come refrigerante. Sia i reattori convenzionali, sia i Reattori ad altissima temperatura o Very High Temperature Reactor (VHTR) sono stati entrambi presi in considerazione come reattori di IV generazione. Una versione del VHTR correntemente ricercata è il reattore a sale fluido ad altissima temperatura o Liquid Salt Very High Temperature Reactor (LS-VHTR), anche comunemente noto come reattore ad altissima temperatura avanzato o Advanced High Temperature Reactor (AHTR). È essenzialmente un VHTR standard che impiega sale fluido nel circuito primario, invece di un solo circuito ad Elio. Usa il combustibile “TRISO” disperso in Grafite. Le prime ricerche su AVHTR erano focalizzate sulla moderazione attraverso blocchi esagonali di grafite, ma la ricerca moderna si è focalizzata su moderatori tipo reattore “pebble bed”. Il LS-VHTR ha molte caratteristiche interessanti, tra cui: la capacità di lavorare a temperature molto elevate (il punto di ebollizione dei sali fusi superiore ai 1400 °C), raffreddamento a bassa pressione che può essere utilizzato per un impianto di produzione d'

Idrogeno (molti impianti richiedono temperature superiori a 750 °C), migliore conversione in elettricità dei reattori VHTR a elio, sistemi di sicurezza passiva e una migliore ritenzione dei prodotti di fissioni in caso di un incidente.

1.2.5 Reattore a Torio ai fluoruri fusi

Reattori contenenti sali fusi di Torio, chiamato Reattore a Torio ai fluoruri fusi o Liquid Fluoride Thorium Reactor (LFTR), utilizzano l'abbondante fonte di energia messa a disposizione dal ciclo del combustibile a Torio. Compagnie private in Giappone, Russia, Australia e nei Stati Uniti, nonché il governo cinese, hanno espresso interesse nello sviluppo di questa tecnologia.

Da alcune stime, si ipotizza che 500 tonnellate di Torio potrebbero fornire tutto il fabbisogno energetico annuale per tutti gli Stati Uniti. L'United States Geological Survey sostiene che il deposito più grande, nel distretto di Lemhi Pass sul confine Montana-Idaho, contiene riserve di circa 64.000 tonnellate di Torio.

1.3 Selezione del sale

I miscugli di sale sono scelti per migliorare la sicurezza e la praticità. I fluoruri sono favorevoli perché non necessitano di alcuna separazione isotopica a differenza, ad esempio, dei cloruri.

Non diventano radioattivi sotto il bombardamento di neutroni e assorbono anche meno neutroni, oltre a fornire una buona moderazione. I fluoruri a bassa valenza raggiungono l'ebollizione a temperature elevate, anche se molti pentafluoruri ed esafluoruri hanno una bassa temperatura di ebollizione. Inoltre, devono essere molto caldi prima di scomporsi nei loro componenti chimici, tali sali sono "chimicamente stabili, quando mantenuti ben al di sotto della loro temperatura di ebollizione.

Spesso i sali sono vicini agli eutettici per ridurre il loro punto di fusione. Un basso punto di fusione semplifica lo sciogliere dei sali all'avvio e riduce il rischio che il sale si congeli nello scambiatore di calore.

Poco lavoro, invece, è stato fatto su i reattori che utilizzano i cloruri. Il Cloro deve essere purificato in Cloro-37 per ridurre la produzione di tetrafluoruro di Zolfo, quando il Cloro radioattivo decade in cloruro di Zolfo. Analogamente, qualsiasi Litio presente in una miscela di sale deve essere ottenuto in forma purificata di Litio-7 per ridurre la produzione di Trizio (il Trizio forma fluoruro di Idrogeno).

Dato la grande "finestra redox" dei sali di fluoruri fluidi, il potenziale chimico può essere cambiato. La miscela Fluoro-Litio-Berillio ("FLiBe") può essere usata per abbassare il potenziale elettrochimico e quasi eliminare la corrosione. Però, data la tossicità del Berillio, precauzioni speciali devono essere valutate per prevenire la sua dispersione nell'ambiente. Molti altri sali possono causare problemi di corrosione, specialmente se il reattore è abbastanza caldo per produrre Idrogeno altamente reattivo.

Fino ai nostri giorni, molti ricercatori si sono concentrati su FLiBe, poiché Litio e Berillio sono moderatori abbastanza efficaci e formano un miscuglio eutettico. Il Berillio opera anche lo

sdoppiamento di neutroni, migliorando l'economia degli stessi. Questo processo succede quando il Berillio emette due neutroni dopo averne assorbito uno. Per i sali che trasportano il combustibile, generalmente viene aggiunto 1 o 2% di UF_4 , sebbene potrebbero esseri inseriti anche fluoruri di Torio o Plutonio.

1.4 Il trattamento del Sale fuso

La possibilità di trattamento online può essere un vantaggio per il design MSR. Il trattamento continuo riduce l'inventario dei prodotti di fissione, controlla la corrosione e migliora l'economia di neutroni rimuovendo i prodotti di fissione con alto assorbimento di neutroni, specialmente lo Xenon. Questo rende l'MSR particolarmente adatto per il ciclo nucleare a Torio. Il riprocessamento continuo può introdurre dei rischi di incidenti di trattamento, che possono causare il rilascio di scorie radioattive .

In alcuni casi, grazie alla fertilizzazione del Torio, si potrebbe pensare di rimuovere dal reattore il Pa-233 (prodotto intermedio) e lasciarlo a decadere per formare Uranio-233 per scopi bellici. Design più moderni propongono di usare una più bassa potenza specifica per diluire il Pa fino al un punto in cui pochi atomi assorbono un secondo neutrone attraverso una reazione $(n,2n)$, generando, così, anche Uranio-232, il quale ha un tempo di decadimento breve e con emettitori di raggi gamma, rende il miscuglio isotopico molto meno adatto per la costruzione di un ordigno. Un requisito fondamentale per un impianto a scala commerciale è progettare un sistema economico per il trattamento del sale.

1.5 Trattamento del combustibile

Nella proposta del Molten Salt Breeder Reactor originale del 1972, si prevede il trattamento dell'Uranio ogni dieci giorni. Il recupero dell'Uranio o del Plutonio potrebbe essere considerato un rischio per la proliferazione nucleare.

Inizialmente si ipotizzò di effettuare un solo rifornimento e di limitare il trattamento del combustibile ogni trenta anni, in concomitanza con la fine della vita utile del sale. In seguito, fu inserito dell' Uranio-238 per essere sicuri che l'uranio recuperato non sarebbe stato di grado militare. Se si riuscisse ad ovviare a questo problema, l' Uranio potrebbe essere smaltito con gli altri prodotti di fissione.

1.6 Confronto con reattori ad acqua leggera

Dal punto di vista della sicurezza, i reattori MSR sono meno problematici dei normali reattori ad acqua leggera. Gli MSR possono essere integrati da un "tappo congelato" sul fondo del reattore che viene raffreddato attivamente, di solito, da un ventilatore elettrico. Se il raffreddamento fallisce, per esempio a causa di una mancanza di corrente, la ventola si ferma, il "tappo" si

scioglie e il sale fuso si scarica in un impianto di stoccaggio subcritico raffreddato passivamente. I Sali fusi intrappolano i prodotti di fissione chimicamente e reagiscono lentamente o trascurabilmente con l'aria. Inoltre i sali non generano reazioni di combustione in aria o acqua e sono impermeabili alle radiazioni. Il nucleo e il circuito di raffreddamento primario operano vicino alla pressione atmosferica e non vi è la presenza di vapore, evitando ogni possibile scenario derivante da un'esplosione da vapore. Anche in caso di incidente, molti prodotti di fissione radioattivi sostano nel sale e non si disperdono nell'atmosfera: il peggior incidente possibile è una perdita. In questo caso, il sale può essere scaricato in un impianto di stoccaggio refrigerato passivamente, controllando l'incidente. Acceleratori di neutroni sono stati proposti per dei design sperimentali subcritici super-sicuri e l'iniziazione della trasmutazione del Torio in Uranio-233 può essere direttamente realizzata con ciò che è essenzialmente una fonte medica per protoni.

Per molti aspetti, alcuni tipi di reattori a sali fusi sono molto economici. Dal momento che il nucleo ed il circuito di refrigerazione primario sono a bassa pressione, il reattore può essere costruito con pareti non troppo spesse e saldato economicamente. Quindi, può essere molto più economico del recipiente in pressione che richiede il nucleo di un reattore ad acqua leggera. Inoltre, una qualche forma di reattore a combustibile liquido a Torio fertilizzato potrebbe utilizzare meno materiale fissile per generare un MWt rispetto a qualsiasi altro reattore. Gli MSR possono operare a temperature molto alte, ottenendo alti rendimenti per la produzione di energia elettrica. Le temperature di alcuni progetti proposti sono tali da consentire la produzione di idrogeno o per alimentare altre reazioni chimiche. Per questa ragione, questi design sono stati inclusi nel roadmap di GEN-IV per ulteriori studi.

Gli MSR hanno anche un'economia neutronica migliore e, a seconda del design, uno spettro di neutroni più duro dei reattori convenzionali. Quindi, può operare con combustibili meno reattivi. Alcuni progetti (come il MSRE) può funzionare con tutte e tre i combustibili nucleari e può fertilizzare l'Uranio-238, il Torio o persino alcuni rifiuti dei reattori ad acqua leggera. Contrariamente, un reattore raffreddato ad acqua non può consumare tutto il Plutonio che produce, perché l'aumento delle impurità di rifiuti di fissione assorbono molti neutroni, “avvelenando” il reattore.

Gli MSR si scalano su una vasta gamma di potenze. Reattori piccoli da pochi MW sono stati costruiti e resi operativi mentre sono stati presentati anche progetti teorici della portata di diversi GW. A causa delle loro strutture leggere e nuclei compatti, gli MSR hanno una maggiore potenza specifica rispetto ad altri reattori. Così, in piccole dimensioni, con lunghi intervalli di rifornimento, sono una scelta eccellente per alimentare i veicoli, incluse navi, aeromobili e veicoli spaziali. Ciò è stato dimostrato dal loro prototipo iniziale l'esperimento reattore aereo.

1.7 Punti Critici

Molti degli sforzi di ricerca e sviluppo nei prossimi decenni saranno mirati a risolvere i seguenti problemi o nel limitare ed arginare gli effetti.

- Necessità di utilizzare un impianto in loco per gestire la miscela chimica di base e rimuovere i prodotti di fissione
- I sali di Litio contenuti provocheranno una produzione di Tritio (in relazione ai reattori ad acqua)
- La corrosione può avvenire nel corso dei decenni di funzionamento del reattore e potrebbe essere problematica
- Le leghe in nickel e ferro sono inclini all'ingrassimento quando soggette ad elevati flussi neutronici

1.8 Tecnologia MSR

Un tipico esempio di layout di un reattore nucleare a Sali fusi moderato a Grafite è rappresentato in Fig. 1-1.

I Sali (nei quali sono dissolti gli isotopi fissili e fertili, nonché i prodotti di fissione) scorrono lungo il core del reattore verso lo scambiatore di calore primario, dove il calore è ceduto ad un secondo flusso di Sali, mentre il primo è rimandato nel reattore.

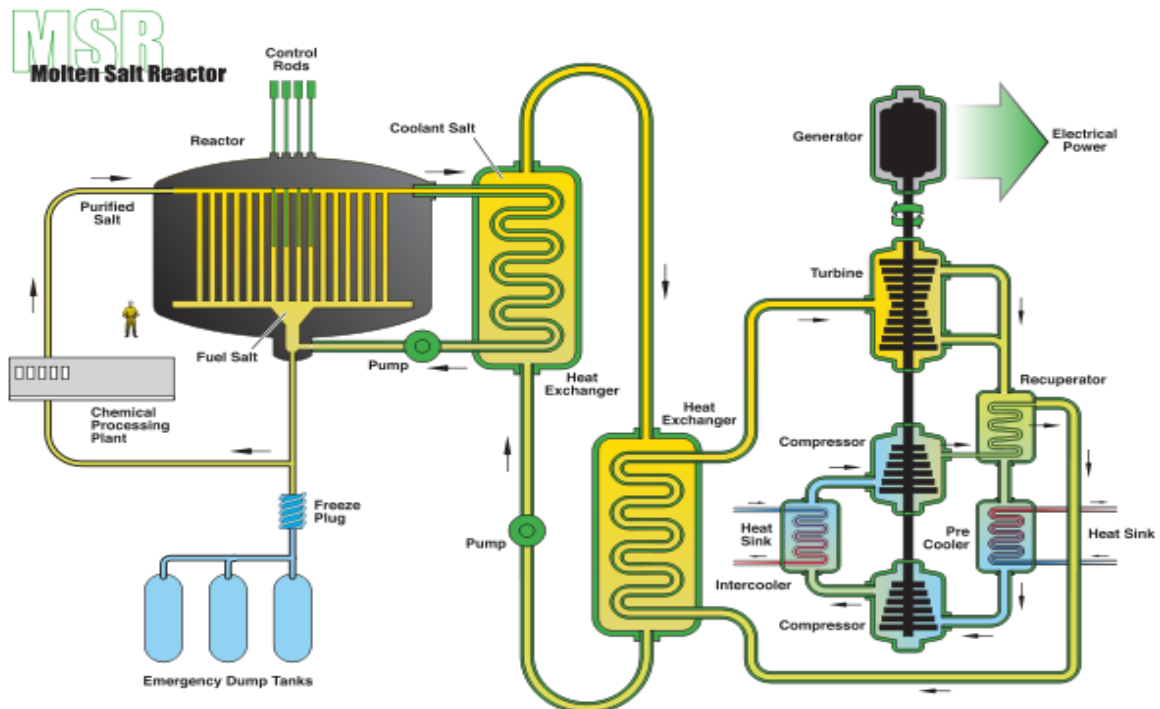


Fig. 1-1: MSR Graphite-moderated

Nel caso di reattori a spettro termico, il rapporto tra la grafite ed il combustibile è tale da ottimizzare lo spettro e quindi, l'economia neutronica.

Il calore si genera direttamente nei Sali che, tipicamente, entrano nel vessel ad una temperatura di circa 560°C e ne escono a circa 700°C, con una pressione di 1 atm (la temperatura di ebollizione si aggira sui 1400°C).

Il reattore e il sistema primario sono costruiti in una lega modificata di Hastelloy-N per fronteggiare i problemi di corrosione prodotti dai Sali.

I prodotti di fissione volatili, come Xe e Kr, sono continuamente rimossi dal sale combustibile.

Il circuito secondario trasferisce il calore al ciclo di potenza o alle strutture adibite alla produzione di idrogeno.

Tipicamente, il ciclo Joule-Brayton è comune per la configurazione di ogni MSR e sono previsti diversi surriscaldamenti dell' Elio.

La scelta di adottare un ciclo Brayton ad Elio fornisce diversi vantaggi rispetto, ad esempio, ad un ciclo Rankine a vapore: ad esempio, si hanno semplificazione dell' impianto e minori costi, aumenta il rendimento, riduce la possibilità di congelamento del sale negli scambiatori di calore e semplifica il controllo del Trizio nel reattore.

Si è visto che ad un temperatura di 700 °C dei Sali in uscita dal core, si giunge ad rendimento di circa 45.5%, mentre se ne stima uno del 60% qualora la temperatura salisse a 1000 °C.

1.8.4 Elementi strutturali del circuito primario

Nelle normali condizioni operative, la miscela a Sali fusi contiene numerose specie chimiche che potrebbero generare dei problemi di compatibilità con gli elementi strutturali i quali, a loro volta, sono soggetti ad un forte campo di radiazione essendo a diretto contatto con il fuel.

Inizialmente furono scelte leghe a base di Ferro che mostrarono notevoli problemi corrosione, in seguito, gli acciai austenitici hanno riscontrato problemi per quanto riguarda la corrosione con trasporto di massa dovuta alle temperatura di solubilità variabile del Cromo a contatto con la miscela di Sali fusi.

Per tali motivi, si optò per una lega a base di Nichel sia per il progetto ARE (Inconel alloy) che per l' MSRE (Hastelloy-N).

Soprattutto, la lega in Hastelloy-N dimostrò una buona resistenza alla corrosione ed alla temperatura anche se, tuttavia, subì un indurimento prodotto dall' Elio e fratture per stress da corrosione causati dal Tellurio.

Negli anni seguenti questi problemi furono risolti da ORNL con una versione modificata della lega Hastelloy-N, mentre sono in studio leghe avanzate a base di nichel, come Ni-W-Cr, capaci di sopportare le elevate temperature previste per la produzione di Idrogeno.

All' interno del reattore è presente la Grafite che riveste il ruolo di moderatore per i reattori a spettro neutronico termico e di riflettore in quelli a spettro veloce.

La Grafite possiede una buona efficienza di moderazione, una notevole stabilità termica e all' irraggiamento, adeguate proprietà meccaniche, costo contenuto e totale compatibilità chimica con i Sali.

Per questo componente, i problemi principali si riscontrano nei reattori termici, in quanto proprio la Grafite costituisce la maggior parte del core ed è soggetta a temperature e flussi neutronici maggiori rispetto ai reattori veloci.

A seguito di quanto detto può accadere che ci siano:

- Variazioni dimensionali dovute a temperatura e irraggiamento
- Penetrazioni dei Sali nelle porosità della Grafite e nelle fratture, con conseguenti accumuli di calore e locali ebollizioni
- Penetrazioni dei gas di fissione (come lo Xe) nella Grafite, con significanti ripercussioni sul bilancio neutronico
- Deposito di prodotti nobili di fissione che qualora fossero chimicamente instabili, tenderebbero a depositarsi sulla superficie della Grafite, generando così problemi di avvelenamento neutronico
- Variazioni delle proprietà termo-meccaniche sotto irraggiamento

La Grafite, inoltre, può subire notevoli cambiamenti dimensionali dovuti all'effetto combinato della temperatura e dell'irraggiamento.

Questo materiale è caratterizzato da un restringimento iniziale dovuto alla chiusura dei vuoti generati durante il processo di fabbricazione, seguito da un rapido rigonfiamento prodotto dai campi di radiazione.

Questo effetto deve essere preso in massima considerazione per evitare il buckling, eccessivi sforzi meccanici, variazione del rapporto di concentrazione sale/grafite e modifiche alla distribuzione spaziale del flusso neutronico.

In aggiunta, un eccessivo rigonfiamento della Grafite potrebbe portare ad un elevato aumento della porosità con la successiva generazione di fratture in cui i Sali ed i gas di fissione sarebbero in grado di penetrare il materiale.

Per tale ragione, la vita utile della Grafite è individuata nel tempo necessario al materiale per rigonfiarsi fino al raggiungimento delle dimensioni di fabbricazione, dopo avere subito il restringimento iniziale.

1.8.1 Sicurezza

Le caratteristiche di progetto del reattore minimizzano la potenzialità di eventi iniziatori di una situazione incidentale.

A differenza dei reattori a combustibile solido, I reattori di tipo MSR operano in condizioni stazionarie con nessuna variazione in funzione del tempo della reattività nucleare del fuel.

Il combustibile viene aggiunto quando necessario e di conseguenza, il reattore ha un basso eccesso di reattività anche perchè, si provvede alla rimozione on-line di veleni neutronici come lo Xe.

Quasi tutti i prodotti di fissione ed i materiali nucleari sono altamente solubili nei Sali e rimangono contenuti nella miscela sia in condizioni operative che in situazioni incidentali.

I prodotti non solubili, invece, sono filtrati e rimossi di continuo.

Inoltre, la reazione della miscela di Sali con l'acqua non è pericolosa e la radioattività è inferiore a quella presente nei reattori a combustibile solido.

La capacità termica del liquido è considerabilmente maggiore degli altri termovettori ad alte temperature, come il Sodio ad esempio, mentre la pressione pressochè atmosferica e la temperatura di ebollizione di circa 1400°C, eliminato il problema dell'alta pressione per il trasporto di radionuclidi verso l'ambiente esterno in caso di incidente.

Il reattore, in aggiunta, è dotato di un sistema di raffreddamento passivo del core: se il fuel si surriscalda, l'espansione termica prodotta provoca un traboccamento dovuto alla gravità e viene di seguito pompato in diversi serbatoi di contenimento con un sistema di raffreddamento passivo del calore di decadimento.

Per quanto riguarda il coefficiente di retroazione di temperatura, i reattori nucleari a Sali fusi sono caratterizzati da un coefficiente di reattività del fuel fortemente negativo, dovuto soprattutto all'effetto Doppler.

D'altra parte, però, il coefficiente di retroazione totale può essere ridotto dalla presenza della grafite ed in qualche caso, potrebbe addirittura risultare positivo, con conseguenze non trascurabili per la dinamica ed la sicurezza del reattore.

Attualmente, il coefficiente di retroazione della temperatura della grafite può essere positivo solo secondo alcuni rapporti di moderazione, a causa del possibile allungamento dello spettro termico dei neutroni nelle zone di risonanza alle basse energie della sezione d'urto di fissione dell'U-233.

1.8.2 Ciclo del Combustibile

Quattro cicli sono solitamente opzionati in accordo con gli scopi e gli obiettivi del reattore.

Actinide Burning: adottando questo ciclo del combustibile si possono bruciare Pu, Am e Cm provenienti dal combustibile nucleare esausto dei reattori ad acqua leggera (LWR) o da altri fonti e si può produrre U-233 denaturato come sottoprodotto.

Lo svantaggio dello bruciamento degli attinidi in un flusso neutronico epitermico è parzialmente moderato dalla più elevata resa di fissione degli attinidi maggiori.

In questo modo, più del 10% dell'elettricità è prodotta per bruciamento degli attinidi provenienti dagli altri reattori.

Once-through fuel cycle: questo ciclo converte il Torio in U-233 internamente al reattore e utilizza il 20% di Uranio arricchito come combustibile fresco del reattore.

Il consumo annuale di combustibile è circa 45 t/GWe, circa 1/5 di quello di un LWR.

Denatured Th-232 U breeder cycle: il reattore disegnato con un ciclo fertilizzante è l'ideale per ottimizzare la resistenza alla proliferazione con un minimo intervento di riprocessamento dei Sali combustibili ed attraverso l'aggiunta di U-238 per diluire isotopicamente gli isotopi fissili dell'uranio.

Tutto ciò abbassa il tasso di breeding a circa 1 e determina una minima produzione di Plutonio fissile (Pu-239, Pu-241) di circa 0.16 kg/MWe.

Th-233 U breeder cycle: ci si riferisce a reattori detti MSBR (2250 MWt) , dove il tasso di breeding è circa 1.06 con un inventory di U-233 di circa 1500 kg.

Dopo la messa in funzione, viene aggiunto solo Th al combustibile, mentre si richiede un riprocessamento on-line della miscela combustibile per la rimozione di Pa-233 e degli altri prodotti di fissione.

La scelta di un combustibile liquido presenta tre grandi vantaggi rispetto a quello solido:

1. Non c'è bisogno di apportare un mescolamento isotopico poichè la miscela liquida è uniforme e non genera picchi di calore (e quindi di fissioni) locali
2. Risparmio economico in sede di fabbricazione del fuel
3. Riprocessamento on-line dei prodotti di fissione

1.8.3 Sali fusi

L' idea di utilizzare un combustibile liquido in un reattore ha portato la necessità di individuare un adeguato mezzo trasportatore dello stesso.

Il problema fu ampiamente analizzato già nel progetto ARE, quando furono scelti Sali di fluoruro fusi a causa dell' elevata solubilità dell' Uranio, eccellente stabilità chimica, bassa pressione di vapore, buone proprietà di scambio termico, resistenza alle radiazioni, buona compatibilità con l' aria, l' acqua e molti dei più comuni elementi strutturali.

Per esempio, la solubilità del PuF_3 in Flibe (Sali di fluoruri di Litio e Berillio) raggiunge una solubilità variante da 0.35% a 798K e 1.22% a 948K.

Inoltre, essendo la miscela adibita anche allo scopo di termovettore, è necessario che possieda buone proprietà di scambio termico.

Considerata l' elevata temperatura di fusione, bisogna aggiungere altri vincoli operativi sulla temperatura del reattore per evitare che possa avvenire il congelamento del combustibile durante le normali condizioni operative e di manutenzione.

La densità della miscela è compresa tra quella del Sodio e quella del Piombo, mentre la conducibilità termica è minore rispetto ad ogni combustibile metallico liquido, sebbene, nei reattori a Sali fusi, non ci sia la necessità di trasferire calore tra il combustibile ed il termovettore.

La viscosità (che limita la densità di potenza ottenibile), insieme alla bassa conducibilità termica, inducono una diminuzione della temperatura in parte aumentata, peraltro, da un modesto numero di Reynolds.

Infine, il calore specifico è generalmente maggiore di quello del Sodio e del Piombo.

1.8.5 Vantaggi MSR

- Non esiste lo scenario di “fuel melt down”
- Formazione di fluoruri stabili da prodotti di fissione
- Elevata disponibilità dell’ impianto
- Coefficiente di temperatura e di vuoto con un valore altamente negativo
- Bassa pressione nel sistema primario
- Conformazione omogenea del combustibile in ogni punto del core
- Stabilità e buona compatibilità chimica
- Flessibilità nella scelta del ciclo del combustibile
- Modesta carica in fissile
- Nessun limite di danno per irraggiamento per ogni possibile fuel burn-up
- Alta efficienza di conversione
- Possibilità di produrre Idrogeno
- Reattori con sistemi di sicurezza passivi
- Salvaguardia della non-proliferazione

1.8.6 Svantaggi MSR

- Elevata temperatura di fusione dei Sali
- Alta viscosità e scarsa conducibilità termica
- Variazioni dimensionali della grafite
- Penetrazione dei Sali e dei prodotti di fissione nella Grafite con accumulo dei prodotti di fissione nobili sulla superficie del materiale
- Possibilità di un coefficiente di temperatura positivo della Grafite in un reattore MSR a spettro termico
- Corrosione a lungo termine del Sale combustibile sui materiali strutturali
- Necessità di tempi di riprocessamento veloci nei reattori fertilizzanti a spettro termico

1.9 Diverse concezioni del reattore MSR

Per quanto riguarda la diversificazione dei reattori a Sali fusi, possiamo scindere quelli fertilizzanti a spettro termico ed a spettro veloce, gli inceneritori a spettro termico ed a spettro veloce ed i reattori raffreddati con cloruri.

In particolare, soffermeremo la nostra attenzione sui fertilizzanti.

1.9.1 Reattori fertilizzanti a spettro termico

I reattori a spettro termico sono stati quelli più utilizzati nel passato, nonché quelli di interesse nell’ analisi qualitativa sulla quale è sviluppato l’intero lavoro di tesi.

Il core di un MSR a spettro termico consiste in elementi di grafite non rivestita attraverso i quali scorre, in canali circolari, il combustibile (Uranio o Torio) disciolto nella miscela di sali.

Il progetto è stato sviluppato durante il 1960 da ORNL, che propose un modello a fluido singolo o bifluido.

Nel progetto a fluido singolo, la miscela di sali adottata era costituita dal 72% in moli di LiF, il 16% di BeF₂, il 12% di ThF₄ e lo 0.3% di UF₄.

Le temperature di ingresso e di uscita dal core erano di 839 K e 977 K rispettivamente, la potenza termica sviluppata si aggirava sui 2250 MW e le dimensioni del core erano di circa 3.96m in altezza e 5.54m in diametro.

Per assicurare un buon funzionamento del reattore è importante effettuare un riprocessamento on-line in tempi ragionevoli per la rimozione del Pa-233 dal fuel, poiché è caratterizzato da una grande sezione di urto di assorbimento neutronica e da una vita media di circa 27 giorni.

Caso contrario, si dovrebbero raddoppiare le dimensioni del reattore per assicurare una minore fuga neutronica dal core.

Per quanto riguarda la potenza di questo reattore, si stima che con 100 kg di Torio naturale sarebbero sufficienti per la produzione di 1 TWh.

Uno dei problemi principali degli MSR a spettro termico è caratterizzato dall'incertezza sui coefficienti di temperatura che influiscono sulla reattività.

In particolare, ci si aspetta che il coefficiente correlato alla variazione della temperatura della Grafite sia positivo, generando possibili instabilità in caso incidentale.

Con l'aggiunta di Erblio nella Grafite si risolve questo problema, ma peggiora notevolmente l'economia neutronica.

L'aspetto positivo per la sicurezza è la scarsa carica di materiale fissile di cui un MSR a spettro termico necessita e l'alta sottocriticità del sale fuori dal reattore.

Sulla base di questo modello, negli anni sono stati vagliati e sono tuttora in studio diverse soluzioni, ad esempio nel 1980 è stato proposto un modello di reattore chiamato DMSR (Denatured Molten Salt Reactor) che usa una carica di Uranio fissile arricchito al 20%.

In questa tipologia, il consumo annuo di combustibile è di circa 45 t/GW_e, ossia un quinto di quello previsto per un reattore LWR.

Tale reattore può essere operativo per tutti i 30 anni della vita utile della Grafite.

Avanzamenti nella strategia del ciclo del combustibile sono stati recentemente proposti nel Thorium Molten Salt Forum (TMSF), nato con l'intento di migliorare il progetto sviluppato da ORNL.

I membri del TMSF hanno proposto il Thorium Molten Salt Nuclear Energy Synergetic System (THORIMS-NES), che rappresenta una nuova concezione per soddisfare l'effettiva domanda di energia su scala globale con una prospettiva a lungo termine senza un grande investimento, adottando diverse soluzioni per migliorare la resistenza alla proliferazione, la sicurezza, il ciclo del combustibile, il trattamento del materiale radioattivo, l'economia e lo sfruttamento delle risorse naturali.

1.9.2 Reattori fertilizzanti a spettro veloce

Questi reattori sono basati sul ciclo Th-U, ma con spettro neutronico veloce. Tale caratteristica permette di ottenere un breeding migliore e di ridurre i tempi di riprocessamento previsti per l'estrazione del Pa-233.

In più, lo spettro veloce determina un coefficiente di reattività del fuel notevolmente negativo che annulla il problema del coefficiente di temperatura positivo della Grafite.

La carica iniziale per l'avvio di questa tipologia di reattore può essere il combustibile esausto proveniente da un LWR, iniziando la sua attività come un bruciatore di attinidi ed evolvendo in seguito in un ciclo Th-U.

Un esempio di reattore veloce a Sali fusi è il TMSR (Thorium Molten Salt Reactor) che è il risultato degli studi compiuti dal MOST Euratom Project.

TMSR impiega esclusivamente LiF come mezzo vettore del combustibile, evitando l'alta tossicità e l'ingente spesa apportata dal BeF₂, eliminando la produzione di Li-6 e di conseguenza, riducendo la presenza di Trizio.

La presenza dei nuclidi pesanti è del 22% in moli e determina una temperatura di fusione di circa 838K, che rappresenta il punto eutettico della miscela.

Il sale combustibile entra nel core a 903 K e la sua temperatura sale fino a 1000 K, con un rendimento termico di impianto di circa 40%.

I riflettori radiali consistono in canali di grafite attraversati dalla miscela contenente il 72% in mole di LiF ed il 28% di ThF₄.

Si richiede una estrazione biennale del blanket di fertile, i prodotti di fissione sono estratti ogni 30 secondi ed il riprocessamento completo del sale combustibile è necessario ogni 6 mesi. Infine, il valore di breeding è di circa 1.1.

Sulla base di questo reattore, apportando numerose e diverse soluzioni progettuali, è in fase di studio un innovativo Th-U MSFR anche grazie al possibile riarrangiamento alla composizione del combustibile, permettendo una grande flessibilità al reattore.

Capitolo 2: ANALISI QUALITATIVA DEL RIPROCESSAMENTO CHIMICO ON-LINE PER UN REATTORE MSR A SPETTRO TERMICO

2.1 Equazioni e supposizioni

L' approccio del codice di calcolo a regione multipla nell' analisi dell' impianto prevede che il reattore ed il sistema di riprocessamento siano rappresentati in distinte regioni di composizione uniforme.

In tale procedura si tiene conto della continuità di flusso tra le regioni, del decadimento radioattivo e del trasferimento di massa, allo scopo di delineare effetti simili per lo scambio di materia.

Inoltre, si tengono anche in considerazione le reazioni di fissione e di cattura neutronica nelle regioni in cui verrà suddiviso il reattore.

Le equazioni che descriveranno le regioni nel sistema di riprocessamento sono del tutto analoghe a quelle individuate nel caso del reattore, in cui si potrebbe pensare di utilizzare il codice MATADOR che in questo caso, riceverebbe i parametri di input dall' output dell' analisi di una singola regione del sistema di riprocessamento.

Tuttavia, si dovranno effettuare diverse assunzioni iniziali e per tale motivo, le equazioni per il reattore e per il sistema di riprocessamento saranno descritte separatamente.

2.2 Modello per il reattore

Per l' analisi del reattore, come detto in precedenza, si può optare per l' impiego del codice MATADOR, il quale calcola la concentrazione dei nuclidi del primario in condizioni stazionarie, sulla base del continuo scambio di sali combustibili tra il reattore stesso ed il sistema di ritrattamento chimico.

In particolare, il programma restituisce i dati di input del riprocessamento (concentrazioni e flussi dei sali da processare), analizzando i valori di output derivati dall' analisi del medesimo (concentrazioni e flussi di ritorno nel reattore).

Dal punto di vista del riprocessamento, il reattore è trattato come una singola regione, sebbene il codice lo sviluppi secondo un approccio multiregione.

Come risultato, avremo che il tasso di accumulo della i -esima specie nei Sali combustibili del reattore è dato dal valore di ingresso della specie i attraverso l' introduzione o alimento della stessa, la fissione, il decadimento radioattivo e la cattura neutronica nei Sali stessi, nella Grafite e nelle bolle in circolo a cui dovrà essere sottratto il tasso di sparizione della specie i dovuto al decadimento radioattivo, cattura neutronica, deposito su superfici di scambio e ritrattamento chimico.

Poiché allo stato stazionario il tasso di accumulo è nullo, si ha:

$$0 = \sum_j (V e_{ij} \lambda_j + \phi V_c f_{ij} \sigma_j + A_g g_{ij} + A_b h_{ij} + s_{ij} + \phi V_c y_{ij} \sigma_{ij}) c_{ij} + F c_{i0} - (\lambda_i V + \sigma_i \phi V_c + F + A_g G_i + A_b H_i + S_i + P_i) c_i \quad (1)$$

Dove

A_b = superficie delle bolle in circolo, cm^2

A_g = superficie della Grafite, cm^2

F = tasso di flusso volumetrico del sale combustibile al reattore, cc/sec

G_i = coefficiente di perdita della specie i attraverso la diffusione nella Grafite, cm/sec

H_i = coefficiente di perdita della specie i dovuta alla migrazione delle bolle, cm/sec

P_i = tasso effettivo di riprocessamento della specie i , cc/sec

S_i = tasso secondo il quale la specie i si deposita sulle superfici dello scambiatore di calore, cc/sec

V = volume del sale combustibile, cc

V_c = volume del sale combustibile nel core, cc

c_i = concentrazione della specie i , $moli/cc$

c_{i0} = concentrazione di alimento della specie i , $moli/cc$

e_{ij} = frazione di disintegrazione della specie j che porta alla produzione della specie i

f_{ij} = frazione di catture neutroniche dalla specie j che porta alla formazione della specie i

g_{ij} = coefficiente di produzione della specie i per diffusione della specie j nella Grafite, cm/sec

h_{ij} = coefficiente di produzione della specie i per migrazione della specie j nelle bolle di gas, cm/sec

s_{ij} = tasso di produzione della specie i dalla specie j depositata sulle superfici dello scambiatore di calore, cc/sec

y_{ij} = resa di fissione della specie i dalla fissione della specie j

λ_i = costante di disintegrazione radioattiva della specie i , sec^{-1}

λ_j = costante di disintegrazione radioattiva della specie j, sec^{-1}

σ_i = sezione d' urto media di cattura neutronica della specie i, cm^2

σ_{fj} = sezione d' urto media di fissione della specie i, cm^2

φ = flusso neutronico medio, $\text{cm}^{-2} \text{sec}^{-1}$

Per un numero i di nuclidi si sviluppa una serie di i equazioni algebriche simultanee in i incognite.

Altri due insiemi di i equazioni ed i incognite si considerano per:

- In riferimento ad un volume di bolle di gas e per i materiali portati via dal flusso in reattore
- In quella regione in cui le bolle di gas ed i materiali asportati dal core giungono in contatto con i sali combustibili, riportando i prodotti solubili di decadimento nel reattore

I tre insiemi di i equazioni si possono risolvere attraverso interazioni di tipo Gauss-Seidel.

Per lo studio della diffusione dei gas nobili nei prodotti di decadimento è utilizzato un modello sviluppato da Kedl e Houtzeel, in cui si assume che la Grafite sia costituita da cilindri solidi semi-infiniti con lo stesso rapporto superficie/volume, ricoperti da un materiale di bassa permeabilità con uno spessore di circa 1 ml.

Per determinare la diffusione dei gas nobili e dei metalli nobili nelle bolle di Elio in circolazione, si ricorre ad un' estensione del modello proposto da Kedl e Houtzeel.

Una volta ottenute le concentrazioni si calcolano, quindi, i ratei di generazione del calore, i veleni di fissione e tutti gli elementi presenti in reattore.

Tra i veleni trascuriamo l' analisi dello Xe-135 poiché già dal codice di progetto del reattore si è assunto essere inferiore all' 1%, mentre saranno presi in considerazione gli assorbimenti neutronici dovuti al Nettunio.

Infine, ricordiamo che il codice MATADOR non include l' assorbimento neutronico da parte dei gas e dei metalli nobili negli eventuali depositi esterni al core.

2.3 Modello per l' impianto di riprocessamento

Il codice calcola le concentrazioni in stato stazionario basandosi sulle equazioni di bilancio dei materiali e le concentrazioni dei flussi costanti provenienti dal reattore che sono state restituite nell' ultima iterazione di MATADOR.

L' approccio multiregione scinde l' impianto di riprocessamento in una serie di distinte regioni (o volumi di controllo) connesse da flussi in transito ed ogni regione consiste in un volume contenente una o due fasi in un equilibrio dipendente da una costante di proporzionalità che varia con il numero atomico.

2.4 Equazioni di bilancio degli elementi

Il tasso di accumulo del nuclide i in una regione (ricordiamo essere nullo in caso stazionario) è il rateo di presenza dello stesso nella regione a causa dei flussi di alimento, di quelli in transito da una regione ad un' altra, dai trasferimenti di massa e dalla produzione di altri nuclidi per decadimento radioattivo meno il rateo di sparizione a causa di flussi e trasferimenti di massa uscenti, nonché del decadimento radioattivo.

Per questo, in caso stazionario, otteniamo per una regione n:

$$\begin{aligned}
 0 = & \sum_{j, j \neq i} \lambda_j e_{ij} (V_{S,n} + K_{j,n} V_{B,n}) c_{j,n} + \sum_{m, m \neq n} F_{Sm,n} c_{i,m} + \sum_{m, m \neq n} F_{Bm,n} K_{i,m} C_{i,m} + F_{fi,n} + \\
 & + \sum_{m, m \neq n} [(k_i a)_{m,n} c_{i,m} - (k_i a)_{n,m} c_{i,n}] - \lambda_i (V_{S,n} + K_{i,n} V_{B,n}) c_{i,n} + \\
 & - c_{i,n} (\sum_{m, m \neq n} F_{Sn,n} + D_{Sn} + K_{i,n} \sum_{m, m \neq n} F_{Bn,m} + K_{i,n} + D_{Bn})
 \end{aligned} \tag{2}$$

Dove

D_{Sn} = rateo di sparizione della fase S nella regione n, cm^3 / sec

$F_{Sm,n}$ = rateo di flusso della fase S dalla regione m alla regione n, cm^3 / sec

$F_{fi,n}$ = rateo di alimento del nuclide i nella regione n, $moles / sec$

$K_{i,n}$ = rateo di distribuzione per il nuclide i nella regione n

V_{Sn} = volume della fase S nella regione n, cc

$c_{i,n}$ = concentrazione del nuclide i nella prima fase della regione n, $moli/cc$

e_{ij} = frazione di disintegrazione della specie j che porta alla formazione della specie i
 $(k_i a)_{m,n}$ = costante di rateo di trasferimento di massa della specie i dalla regione m alla regione n, cm^3 / sec [il rateo $(k_i a)_{m,n}$ e $(k_i a)_{n,m}$ sono funzioni di distribuzione]

λ_i = costante di decadimento del nuclide i, sec^{-1}

B e S = fasi

i e j = nuclidi

m e n = regioni

perciò, c'è un' equazione in una incognita per ogni nuclide in ogni regione e si prevedono all'incirca 52500 equazioni per 750 nuclidi in 70 regioni.

A causa del numero di equazioni, le iterazioni Gauss- Seidel impiegano molto tempo e dal momento che si trascurano le catture neutroniche, si possono ordinare i nuclidi in modo tale che ognuno di questi preceda i suoi figli di decadimento.

In definitiva, otterremo N equazioni in N incognite per N regioni e con successive chiamate di MATADOR, calcoliamo le soluzioni ottenendo una soluzione convergente nel caso di un riprocessamento in continuo.

Un sistema di equazioni a matrici non triangolari può essere espresso come una matrice triangolare di ordine inferiore, in cui gli stessi elementi sono matrici.

Sulla diagonale di ogni matrice si ottiene direttamente la soluzione con sostituzioni fatte alle incognite calcolate in precedenza.

In questo caso, la matrice triangolare ha i valori esterni alla diagonale espressi nella forma:

$$- \lambda_j e_{ij} V_{\approx} \quad (3)$$

Dove

V_{\approx} = matrice diagonale con il termine n-esimo sulla diagonale espresso come:

$$V_{S,n} + K_{j,n} + V_{Bn}$$

Gli elementi sulla diagonale (i = j) sono matrici nella forma:

$$R_i + \lambda_i V_{\approx}$$

R_i è la matrice il cui elemento nella riga n e nella colonna m è :

$$(\delta_{n,n} - 1)[F_{Sm,n} + K_{im}F_{Bm,n} + (k_i a)_{m,n}] + \left\{ \sum_m \delta_{n,m} [F_{Sn,m} + K_{i,n}F_{Bn,m} + (k_i a)_{n,m}] + D_{Sn} + K_{i,n}D_{Bn} \right\}$$

Dove

$$\delta_{n,m} = 1 \text{ se } n = m$$

$$\delta_{n,m} = 0 \text{ se } n \neq m$$

Questo sistema di equazioni, quando espresso come vettore costante indicante i flussi di alimento, diventa l'insieme di equazioni (2).

2.5 Coefficienti di trasferimento di Massa

Per descrivere il transito di massa tra le fasi liquide e gassose, vengono utilizzati tre modelli.

Per il trasferimento di gas nobili nelle bolle gassose, il coefficiente totale di trasferimento di massa è stimato dalla correlazione di Hughmark data da Schafflein e Russell.

Quest'ultima è sostituita nella correlazione per il trasferimento di massa:

$$N_i = K_{OL} A_B (c_l - Hc_g) = K_{OL} A_B c_l - K_{OL} A_B Hc_g \quad (4)$$

Dove

$$A_B = \text{area delle bolle, } cm^2$$

H = costante della legge di Henry, *moli/cc* (liq) per *mole/cc* (gas)

$$K_{OL} = \text{coefficiente di trasferimento di massa totale di liquido, } cm/sec$$

$$N_i = \text{rateo di trasferimento di massa, } moli/sec$$

$$c_l \text{ e } c_g = \text{concentrazioni di liquido e di gas, } moli/cc$$

Questa equazione è scissa in due contributi matriciali analoghi al rateo di flusso, cosicchè :

$$(k_i a)_{n,n} = K_{OL} A_B$$

$$(k_i a)_{m,n} = K_{OL} A_B H = H(k_i a)_{n,m}$$

In cui la regione n rappresenta la fase liquida e quella m la fase gassosa.

Oltre a questo trasferimento, bisogna anche considerare lo scambio di massa tra il gas ed il film di liquido.

Per i componenti volatili, la resistenza al trasferimento di massa è assunta essere lungo il film liquido di spessore X_l :

$$N_i = \frac{D_l A_s}{X_l} (c_l - H c_g) = \frac{D_l A_g}{X_l} c_l - \frac{D_l A_s}{X_l} H c_g \quad (5)$$

Dove

D_l = diffusività nel liquido, cm^2 / sec

A_s = area, cm^2

Per cui:

$$(k_i a)_{n,n} = (D_l A_s) / X_l$$

$$(k_i a)_{m,n} = (D_l A_s H) / X_l = H (k_i a)_{n,m} \quad (6)$$

Lo stesso modello è utilizzato per descrivere i prodotti di decadimento non volatili e prodotti di fissione volatili lungo il film di gas di spessore X_g e dal momento che il trasferimento dal liquido al gas è zero, rimane un unico contributo.

Tutti questi termini vanno sommati per ottenere la matrice dei coefficienti da utilizzare.

In entrambi i modelli, i criteri di analisi sono basati su diverse considerazioni oltre alla rimozione dei nuclidi volatili.

Per esempio, il rateo di gas deve essere valutato sulla quantità del riducente necessario per l'idrofluoruratore o in base alla quantità di Argon richiesto per il livello minimo nel contenitore.

Nel fluoruratore, i criteri di progetto sono scelti per raggiungere i livelli voluti per la rimozione dell'Uranio.

Per una concentrazione nulla di gas in ingresso, il bilancio di massa risulta:

$$F_L c_I = F_G c_G + F_L c_L = P_R F_L c_I + F_L c_L$$

Oppure

$$c_L = (1 - P_R) c_I$$

$$c_I = \frac{c_L}{(1 - P_R)} \quad (7)$$

Dove

F_L, F_G = rateo di flusso di liquido e gas, *cc/sec*

c_I, c_L, c_G = concentrazione di liquido in ingresso, di liquido in uscita e di gas in uscita, *moli/cc*

P_R = percentuale di rimozione

Il trasferimento di massa all' interfaccia è quindi rappresentato dai termini P_R, F_L e c_I e sostituendo per c_I otteniamo:

$$N_i = F_L \frac{P_R}{(1 - P_R)} c_L \quad (8)$$

Nella simulazione, F_L è incluso come parametro indipendente dell' elemento, mentre $P_R / (1 - P_R)$ è una costante che dipende dal numero degli elementi.

2.6 Metodi numerici impiegati

2.6.1 Soluzioni delle equazioni di bilancio dei materiali nel reattore

Il numero di equazioni da risolvere per l' analisi del reattore è uguale al numero di nuclidi presenti che sono all' incirca 739.

Inoltre, considerando le equazioni utilizzate per i sali nel contenitore di drenaggio e quelle usate per le bolle di gas, bisogna aggiungere due insiemi di equazioni di uguale numero.

Questi problemi possono essere aggirati impiegando una soluzione iterativa, facendo in modo che la soluzione sia ottenuta a seguito di un numero ragionevole di iterazione.

Il numero di iterazioni deve essere sempre inferiori a 30.

2.6.2 Soluzioni delle equazioni di bilancio dei materiali nell' impianto di riprocessamento

Il numero di equazioni e di incognite per un sistema comprensivo di circa 70 regioni e di 739 nuclidi, si prevede essere circa 52000.

Per la risoluzione del sistema in esame, si può pensare di utilizzare diversi approcci che prevedono iterazioni di tipo Gauss-Seidel.

Il migliore prevede una serie di soluzioni per le concentrazioni di tutti i nuclidi, analizzando gli stessi uno alla volta, in modo tale che per alcuni è richiesto un numero limitato di iterazioni.

Per ogni nuclide, viene risolta una matrice 70 x 70, al fine di ottenere la concentrazione del nuclide per ognuna delle 70 regioni.

Il tempo necessario per l'ottenimento della soluzione di tutte le concentrazioni e la memoria allocata sono del tutto ragionevoli.

2.7 Interazione con il codice del reattore

L'esistenza di un tempo ragionevolmente contenuto per la soluzione del sistema di ritrattamento chimico, permette di interfacciarsi con MATADOR adibito, invece, all'analisi del funzionamento del reattore.

MATADOR viene così accoppiato ai calcoli per il sistema di riprocessamento attraverso l'impiego dei tempi di rimozioni, prendendo quelli previsti nell'inventario del reattore per ogni specie e dividendoli per il rateo di rimozione netto generato dal processo chimico.

Si ottiene una rapida convergenza delle concentrazioni per la maggior parte dei nuclidi se si mediano i parametri utilizzati nelle successive routines con i valori precedenti: in particolare, tutte le concentrazioni risulteranno convergenti entro le 20 iterazioni.

Tuttavia, in base alla scelta dei parametri ed alla variazioni degli stessi durante le iterazioni successive, è possibile che si richieda un miglioramento del codice.

Per esempio, l'utilizzo, come parametro delle concentrazioni di ingresso al reattore al posto dei tempi di rimozione, restituisce un risultato comparabile ma permette ad un certo insieme di nuclidi di convergere più rapidamente.

Inoltre, ad esempio, le concentrazioni delle correnti di ritorno al reattore possono venire descritte come la somma di quelle rimanenti dopo il riprocessamento e di quelle prodotte nel processo chimico.

Nel tempo stesso, si ottiene una soluzione per le concentrazioni nel sistema di riprocessamento ed una soluzione per le concentrazioni di ingresso del reattore, nel rispetto della concentrazione di uscita di ogni nuclide.

Ciò è possibile poiché viene utilizzata la stessa matrice dei coefficienti per entrambi gli insiemi di equazioni.

2.8 Calcolo dei volumi molari

Il funzionamento dell'impianto di riprocessamento in condizioni stazionarie, dipende dal tasso di decadimento e soprattutto, dai valori molari dei nuclidi radioattivi nel sistema stesso.

A tal fine è necessario conoscere il valore dei volumi molari delle due fasi nelle regioni per poter utilizzare un fattore di conversione che trasformi i coefficienti di distribuzione da frazione molari a concentrazione in moli per centimetro cubico.

Tra le interazioni, ogni valore di flusso proveniente da una regione è espresso come frazione del flusso totale proveniente da quella regione.

Il volume molare di ogni flusso per il quale è necessario una correzione è calcolato ipotizzando ulteriori volumi molari: il valore molare del flusso e quello dei volumi molari delle regioni contenenti sale e bismuto, forniscono il fattore di correzione per i coefficienti di distribuzione.

Per un certa regione n, l' insieme delle concentrazioni di questa regione è la soluzione di:

$$[F_S + \lambda_i V_{S,n} (F_B + \lambda_i V_{B,n})] c_{i,n} = \sum_j \lambda_j e_{ij} (V_{S,n} + K_{j,n} V_{B,n}) c_{j,n} + (INPUT)_{i,n} \quad (9)$$

Dove

$$F_S = \sum F_{S,n,m} + D_n$$

$(INPUT)_{i,n}$ = ingresso totale del nuclide i nella regione n da alimento o dalla altre regioni

Dalla tavola delle valenze, è possibile calcolare una densità equivalente nella seconda fase in equivalenti per centimetro cubico.

Si ottiene un numero che deve restare costante in diverse serie di operazioni di estrazioni riduttive, per soddisfare la condizione di un bilancio equivalente.

La densità equivalente E_0 nella seconda fase di ingresso nella regione, può essere calcolata variabile o come una variabile di input.

In ogni caso, la variabile $D_{Li} = K_{Li,n}$ deve essere determinata in modo tale che $E - E_0 = 0$

Dove

$$E = \sum_i E_{i,n} = \sum_i (VAL)_i K_{i,n} c_{i,n} = \text{numero totale di equivalenti per millilitro nella fase bismuto}$$

$(VAL)_i$ = valenza di i nel sale

Si definisce anche:

$$K_{i,n} = A_c D_{Li}^{A_n} \quad (10)$$

Dato che

$$\log K_{i,n} = A_n \log D_{Li} + A_c \quad (11)$$

Dove A_n e A_c sono costanti.

Il valore di D_{Li} può essere determinato in modo iterativo attraverso il metodo di Newton se abbiamo modo di calcolare

$$\frac{d}{dD_{Li}}(E - E_0)$$

Tuttavia, sebbene la derivata può essere trovata, conviene fare una approssimazione che riduca i tempi di calcolo, coinvolgendo tutti i termini dello stesso segno finchè non si giunge al valore corretto di D_{Li} . A tal fine è opportuno ridefinire i termini costanti:

$$A_1 = F_S + \lambda_i V_{S,n}$$

$$A_2 = F_B + \lambda_i V_{B,n}$$

$$(PROD)_i = \sum_j \lambda_j e_{ij} (V_{S,n} + K_{j,n} V_{B,n}) c_{j,n} + (INPUT)_{i,n}$$

quindi

$$c_{i,n} = \frac{(PROD)_i}{A_1 + K_{i,n} A_2}$$

$$E_{i,n} = \frac{(PROD)_i K_{i,n} (VAL)_i}{A_1 + K_{i,n} A_2} \quad (12)$$

Con l'ottenimento della derivata di $E - E_0$

$$\frac{d}{dD_{Li}}(E - E_0) = \frac{d}{dD_{Li}} E = \sum_i \frac{d}{dD_{Li}}(E_{i,n}) \quad (13)$$

Dall'equazione (12):

$$\frac{dE_{i,n}}{dD_{Li}} = (PROD)_i (VAL)_i \left[\frac{1}{A_1 + K_{i,n} A_2} - \frac{K_{i,n} A_2}{(A_1 + K_{i,n} A_2)^2} \right] \frac{dK_{i,n}}{dD_{Li}} \quad (14)$$

Assumendo che $(PROD)$ è indipendente da D_{Li}

$$\frac{dK_{i,n}}{dD_{Li}} = \frac{A_n A_c D_{Li}^{A_n}}{D_{Li}} = \frac{A_n}{D_{Li}} K_{i,n} \quad (15)$$

per

$$D_{Li} \neq 0$$

$$\frac{dE_{i,n}}{dD_{Li}} = \frac{(PROD)_i (VAL)_i K_{i,n}}{A_1 + K_{i,n} A_s} \left(\frac{A_1}{A_1 + K_{i,n} A_2} \right) \frac{A_n}{D_{Li}}$$

$$E_{i,n} \left(\frac{A_1}{A_1 + K_{i,n} A_2} \right) \frac{A_n}{D_{Li}} \quad (16)$$

Così, come sono stati fatti i calcoli per $E = \sum E_{i,n}$, si può facilmente valutare anche

$$\frac{dE}{dD_{Li}} = \sum_i \frac{d}{dD_{Li}} (E_{i,n}) \quad (17)$$

Il valore corretto di D_{Li} da utilizzare nella prossima iterazione può essere ottenuto dalla convergenza di

$$(D_{Li})_{m+1} = (D_{Li}) + (E - E_0) / \frac{d}{dD_{Li}} (E - E_0)$$

Dal momento che $(PROD)_i$ è dipendente da D_{Li} , possiamo trascurare due termini.

A questo punto, bisogna fare anche qualche considerazione in merito al fallimento dello schema di convergenza.

La procedura di calcolo esamina il segno di $E - E_0$ nell' intento di specificare continuamente i valori più alti e più bassi di D_{Li} . Ogni nuovo valore di D_{Li} che si trova al di fuori dell' intervallo viene rimpiazzato da quello del punto medio dell' intervallo.

Questo valore di D_{Li} deve essere corretto specialmente in quelle regioni poste in serie e per questo motivo, il valore restituito alla successiva iterazione è una media pesata sul valore stesso con quello precedente.

2.9 Limiti e considerazioni

2.9.1 Limite del calcolo in condizioni stazionarie

Una serie di problematiche nascono dalla considerazione di un processo stazionario.

Un esempio può essere rappresentato dal serbatoio per il waste che viene riempito lentamente dal sale esausto in circa un anno, trascorso il quale, il sale è mantenuto al suo interno nel periodo di decadimento e fluorurato per il recupero dell' Uranio.

In più, un gran numero di materiali vengono accumulati durante la vita del reattore ed alcuni di questi, verranno in seguito asportati da una corrente di scarto, cosicchè il tempo di residenza sarà paragonabile ad una vita del reattore se i nuclidi sono da eliminare.

E' anche auspicabile trattare alcuni nuclidi (come gli isotopi transuranici) in concentrazioni stazionarie, sebbene ciò richieda di ricorrere a diverse vite utili del reattore.

Sebbene il codice operi i calcoli su un bilancio stazionario delle masse, la convergenza è rallentata proprio dal questo tipo di calcolo, poiché si richiede il tempo di crescita necessario alle concentrazioni dei materiali nelle successive iterazioni.

In virtù di tali fatti, bisogna prestare molta cautela per lo studio del sistema di riprocessamento che prevede il totale ricircolo delle specie.

L' esistenza di qualche materiale che non può venire rimosso da una o più regioni rende il sistema di equazioni singolare, dal momento che la concentrazione di tale materiale rimane indefinita nella regione.

Le iterazioni del codice per l'analisi del reattore non alterano i componenti principali dei Sali e forniscono una previsione al codice per il sistema di processamento per quanto concerne le concentrazioni di ogni nuclide di cui vanno definiti gli ingressi in ogni punto.

2.9.2 Unità di riferimento

Per quanto riguarda il sistema di unità a cui si è fatto riferimento, il codice ha calcolato le concentrazioni in moli per centimetri cubici, utilizzando ratei di flusso espressi in centimetri cubici per secondo e volumi in centimetri cubici.

Tuttavia, ciò non è obbligatorio e si è liberi di scegliere ed optare per diverse unità di misura: ad esempio, la più logica alternativa sarebbe esprimere i volumi in moli, i ratei in moli per secondo e concentrazioni in frazioni molari.

L' unica differenza si riscontra, ovviamente, nelle variazioni delle unità di misura nelle grandezze di uscita calcolate dal codice.

2.9.3 Accorgimenti particolari nell' utilizzo dei coefficienti di trasferimento di massa

Nella maggior parte delle simulazioni, l' uso dei coefficienti di trasferimento di massa è limitato al contatto gas-liquido che richiede una regione per la fase gas ed una per quella liquida, contenente solamente uno o due liquidi.

Si assume che la concentrazione di gas sia piccola da non produrre alcun errore apprezzabile se si trattano le bolle di gas come se avessero le stesse concentrazioni dei vapori saturi.

I vapori saturi formerebbero una regione separata dalle bolle di gas che, in liquidi separati, potrebbero essere facilmente identificate da regioni separate.

Se la concentrazione di gas prodotta dal liquido cambia e non è così piccola rispetto alla concentrazione di equilibrio, il gas presente in vari livelli nel liquido si troverebbe in regioni differenti e sarebbe rappresentato da una colonna.

Una attenta considerazione va anche fatta nella simulazione del rateo di trasferimento e trasferimento-limitato di massa per sostituzione di stati di equilibrio in un mezzo di contatto liquido-liquido.

Per regimi turbolenti, quando il trasferimento è limitato da diffusività vorticosi, l'unica difficoltà sorge nell'identificazione dei coefficienti di distribuzione all' interfaccia.

Questo caso può venire descritto da tre regioni: il liquido saturo in fase S, il liquido saturo in fase B e l' interfaccia di contatto tra le fasi.

I flussi tra la regione di interfaccia e la regione di liquido sono i ratei del trasporto vorticoso in ogni fase.

Il prodotto tra la diffusività vorticoso e la forza di moto che concentra i liquidi in ogni fase è ottenuta in modo implicito attraverso due termini di ratei di flusso per ogni fase , nel medesimo modo descritto precedentemente circa il calcolo dei coefficienti del trasferimento di massa.

In questo caso, i coefficienti di distribuzione possono essere determinati in modo iterativo utilizzando la stessa procedura usata per gli stati di equilibrio.

2.9.4 Accorgimenti di calcolo

A volte, può capitare che ci siano diversi processi che potrebbero non essere rappresentati da stati di equilibrio dal momento che la quantità dei materiali scambiati tra le fasi dipende dalle concentrazioni di altri elementi.

Utilizzando una stima ragionevole della rimozione percentuale per i vari componenti, si ottiene un insieme di concentrazioni.

Una subroutine chiamata VOLUME, sarà poi utilizzata per calcolare i valori effettivi di rimozione sulla base di queste concentrazioni ed andrà a modificare il valore costante per la nuova iterazione.

Questo metodo, inoltre, non dovrebbe causare grandi problemi di convergenza al problema.

Un approccio alternativo sarebbe fornire le concentrazioni ad una diversa subroutine che legge e memorizza le concentrazioni di ingresso al processo oppure simula i diversi tipi di reattore.

In questo caso, il reattore ed il sistema di riprocessamento non hanno bisogno di essere direttamente collegati ed il processo non è continuo; ciò garantisce il funzionamento in stato stazionario del sistema reattore e dell' impianto diritrattamento.

Capitolo 3: CHIMICA DEL REATTORE MSR

La ricerca di un liquido da utilizzare a temperature elevate e basse pressioni in un reattore alimentato a combustibile fluido, ha portato alla scelta di fluoruri o cloruri a causa dei requisiti di stabilità alle radiazioni e solubilità di elevate quantità di Uranio e Torio.

I cloruri (basati sull' isotopo di Cl^{37}) sono i più adatti per un impiego in un reattore veloce, ma la bassa sezione d'urto di assorbimento del fluoro in confronto dei neutroni termici, rende i fluoruri l'unica scelta desiderabile per un reattore ad alta temperatura alimentato a combustibile fluido ed operante in regione neutronica termica o epitermica.

Dal momento che per la maggior parte dei reattori a sali fusi considerati ad oggi richiedono quantità molto ridotte di UF_4 e ThF_4 , le miscele a sali fusi possono essere considerate, in prima approssimazione, come base o misture di sali solventi a cui si aggiungono i fluoruri fissili o fertili.

Per quanto riguarda il combustibile, la quantità relativamente piccola di UF_4 introdotta rende obbligatorio un serrato controllo delle miscele binarie e ternarie dei diluenti, soprattutto per ciò che concerne le proprietà fisiche ed in particolar modo, i punti di fusione/solidificazione.

3.1 Scelta dei Sali

A seguito della dipendenza dalla temperatura di corrosione nelle leghe a base di Nichel, si prende come limite superiore la temperatura di $1300^\circ F$ all' interfaccia sale fuso e metallo.

Per fornire qualche margine di controllo per il riscaldamento delle pareti di metallo apportato dalla radiazione ed avere un buon margine di sicurezza, la temperatura massima di progetto del combustibile a sali fusi non potrà probabilmente superare i $1225^\circ F$.

In un reattore con combustibile in circolazione, in cui il calore viene rimosso dal combustibile in uno scambiatore di calore esterno, la differenza di temperatura dello stesso tra l'ingresso e l' uscita del reattore sarà di almeno $100^\circ F$.

La possibilità di avere un margine di sicurezza di $100^\circ F$ tra la temperatura minima di funzionamento e quella di fusione rende di scarso interesse tutti gli altri sali con punti di fusione sopra i $1022^\circ F$ (circa $550^\circ C$ e per questo motivo esclusi dalla presente trattazione) .

Una delle fondamentali caratteristiche desiderate nei reattori a sali fusi è una bassa pressione del fuel e per tale motivo, saranno considerati solo i fluoruri con una bassa pressione di vapore alla temperatura di picco in esercizio (circa $700^\circ C$).

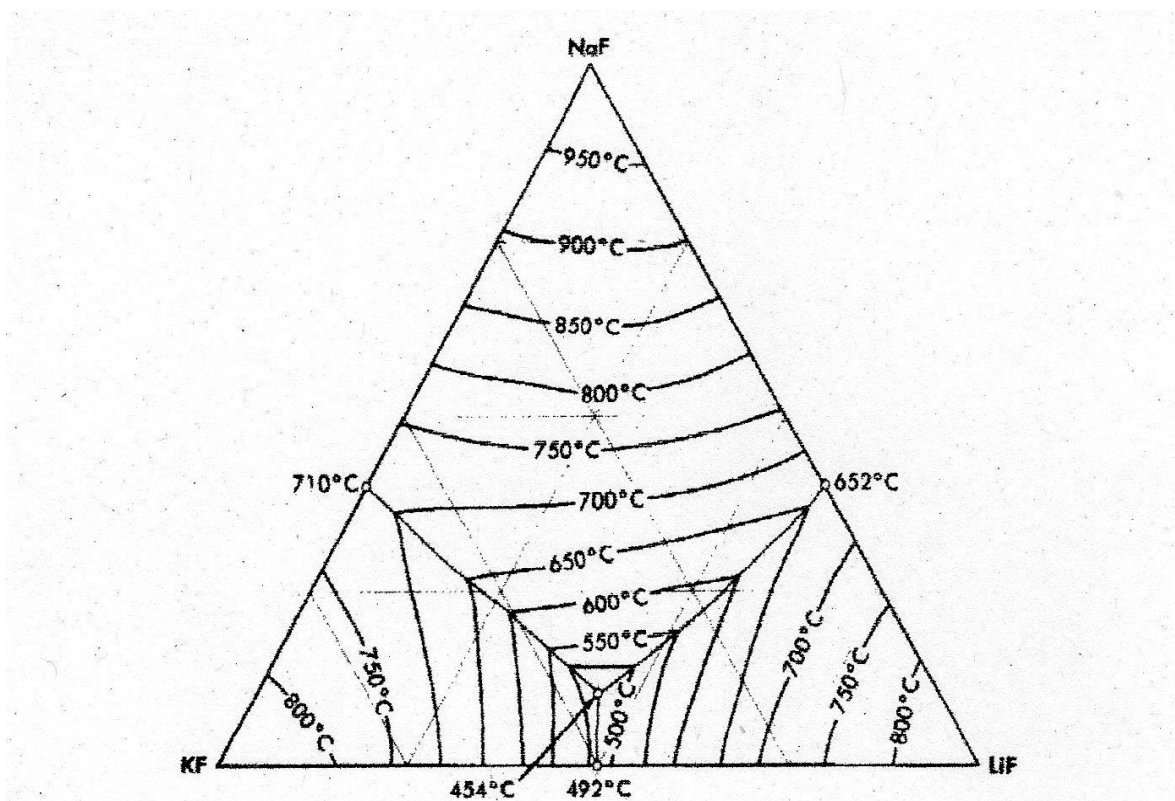


Fig. 3-1: The system LiF-NaF-KF

Tra i fluoruri puri per il reattore a sale fusi di interesse, solamente il BeF_2 soddisfa il requisito del punto di fissione necessario, ma è troppo viscoso per essere impiegato allo stato puro.

Quindi, solo miscele di due o più sali di fluoruro forniscono punti di fusione adatti all'impiego in questa tipologia di reattore e dispongono delle dovute proprietà fisiche.

I fluoruri alcalini-metallici ed i fluoruri di Berillio e Zirconio hanno ricevuto una grande attenzione per il possibile uso in reattore.

I fluoruri di Piombo e Bismuto, che in alternativa si pensava di poter utilizzare a fronte del loro basso assorbimento neutronico, sono stati invece scartati perché facilmente ridotti allo stato metallico a contatto di metalli strutturali quali Ferro e Cromo.

Le Miscele binarie di fluoruri alcalini con punto di fusione sufficientemente basso, costituiscono una miscela equimolare di KF e LiF, che ha punto di fusione a 490°C e una miscela composta del 60 mole % di RbF con 40 mole % di LiF, con relativo punto di fusione a 470°C .

Fino al 10 mole % è possibile aggiungere UF_4 in questi sistemi di fluoruri alcalini senza che tale operazione innalzi il punto di fusione sopra il limite di 550°C .

La Fig 3-1 riporta un diagramma del punto di fusione per il sistema ternario composto da LiF-NaF-KF, indicando un eutettico con punto di fusione inferiore rispetto al sistema semplice binario di LiF-KF. Questo eutettico presenta interessanti proprietà per quanto riguarda la scelta di un fluido termovettore per sistemi di reattori a sali fusi (i dati sulle sue proprietà fisiche sono riportati nelle tabelle 3.1 e 3.2).

I sistemi binari di KF-LiF e di RbF-LiF binari insieme ai ternari con NaF sono gli unici sistemi disponibili di fluoruri alcalini-metallici aventi un punto di fissione contenuto nonostante l'aggiunta di basse concentrazioni di Uranio.

Table 3.1

MELTING POINTS, HEAT CAPACITIES, AND EQUATIONS FOR DENSITY
AND VISCOSITY OF TYPICAL MOLTEN FLUORIDES

Composition, mole %	Melting point, °C	Liquid density, g/cc $\rho = A - BT(°C)$		Heat capacity at 700°C, cal/gram	Viscosity, centipoise		
		A	B		$\eta = Ae^{B/T(°K)}$	At 600°C	
						A	B
LiF-BcF ₂ (69-31)	505	2.16	40	0.65	0.118	3624	7.5
LiF-BeF ₂ (50-50)	350	2.46	40	0.67	0.0189	6174	22.2
NaF-BeF ₂ (57-43)	300	2.27	37	0.52	0.0346	5164	12.8
NaF-ZrF ₄ (50-50)	510	3.79	93	0.28	0.0709	4168	8.4
LiF-NaF-KF (46.5-11.5-42)	454	2.53	73	0.45	0.0400	4170	4.75
LiF-NaF-BeF ₂ (35-27-38)	338	2.22	41	0.59	0.0338	4738	7.8

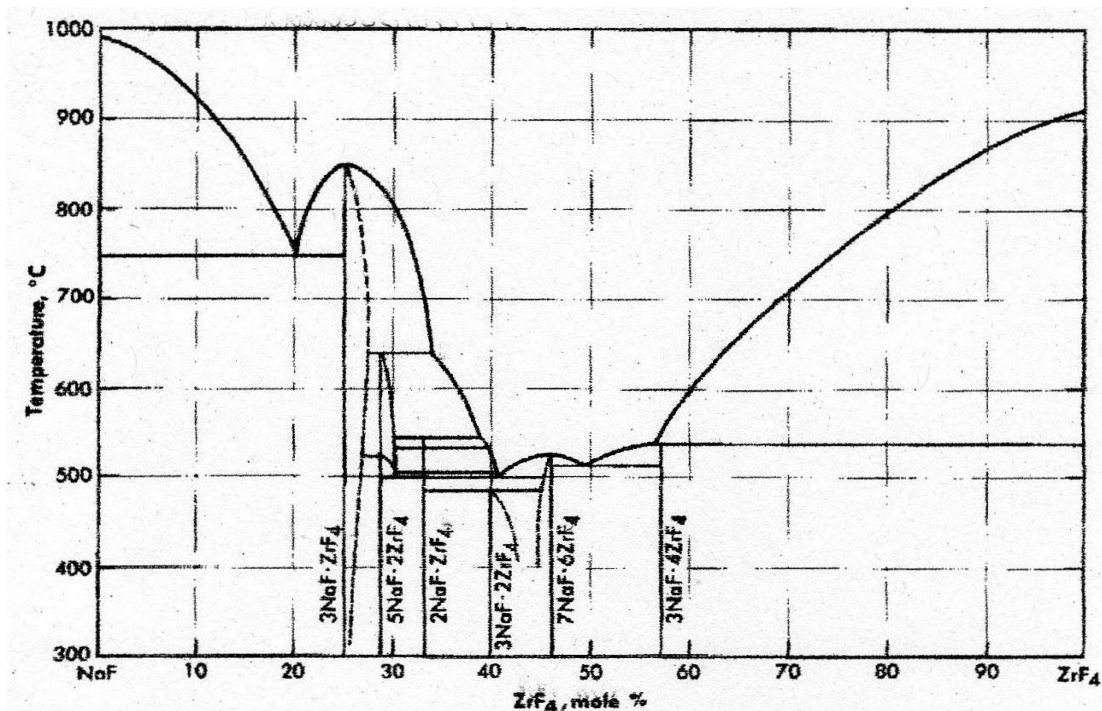


Fig. 3-2: The system NaF- ZrF₄

Queste miscele sarebbero state di riferimento qualora non si fossero trovate altre soluzioni con proprietà fisiche migliori.

Table 3.2
THERMAL CONDUCTIVITY OF TYPICAL FLUORIDE MIXTURES

Composition, mole %	Thermal conductivity, Btu/(hr)(ft)(°F)	
	Solid	Liquid
LiF-NaF-KF (46.5-11.5-42)	2.7	2.6
NaF-BeF ₂ (57-43)		2.4

Si possono ottenere miscele con punti di fusione nell'intervallo di interesse se si aggiungono al sistema ZrF₄ o BeF₂ entro limiti di concentrazioni molto ampi.

Le relazioni di fase nel sistema NaF-ZrF₄ sono mostrate nella Fig. 3-2 dove si ha un'ampia regione di composizioni a basso punto di fusione avente una concentrazione di ZrF₄ tra il 40 ed il 50 mole %.

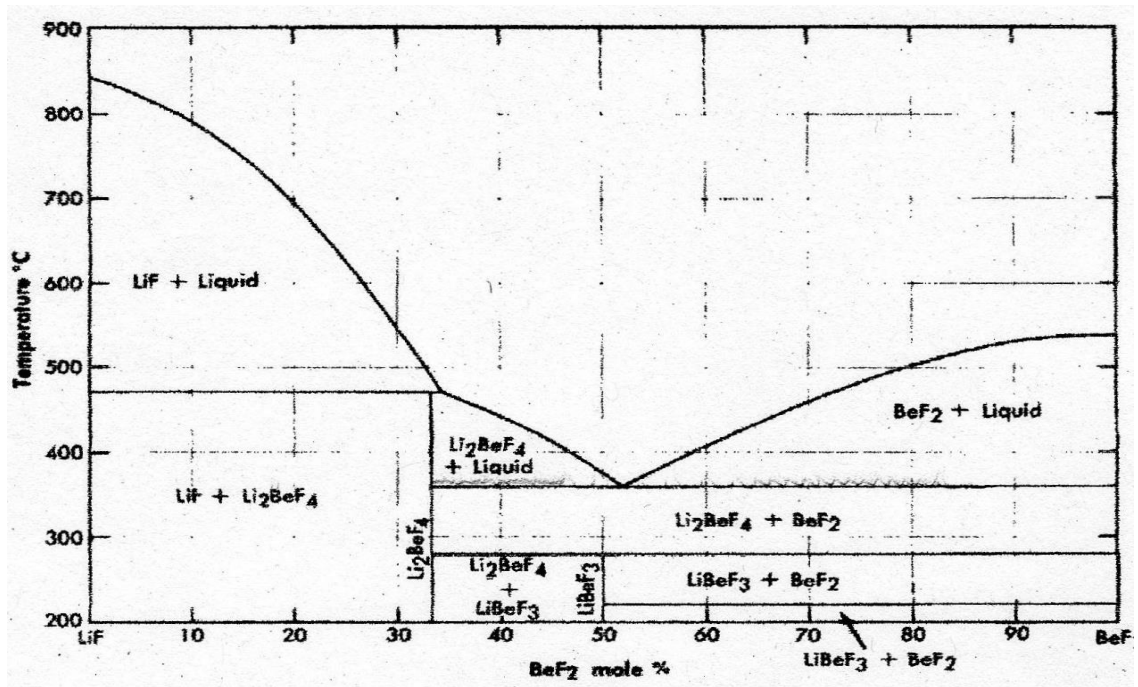


Fig. 3-3: The system LiF- BeF₂

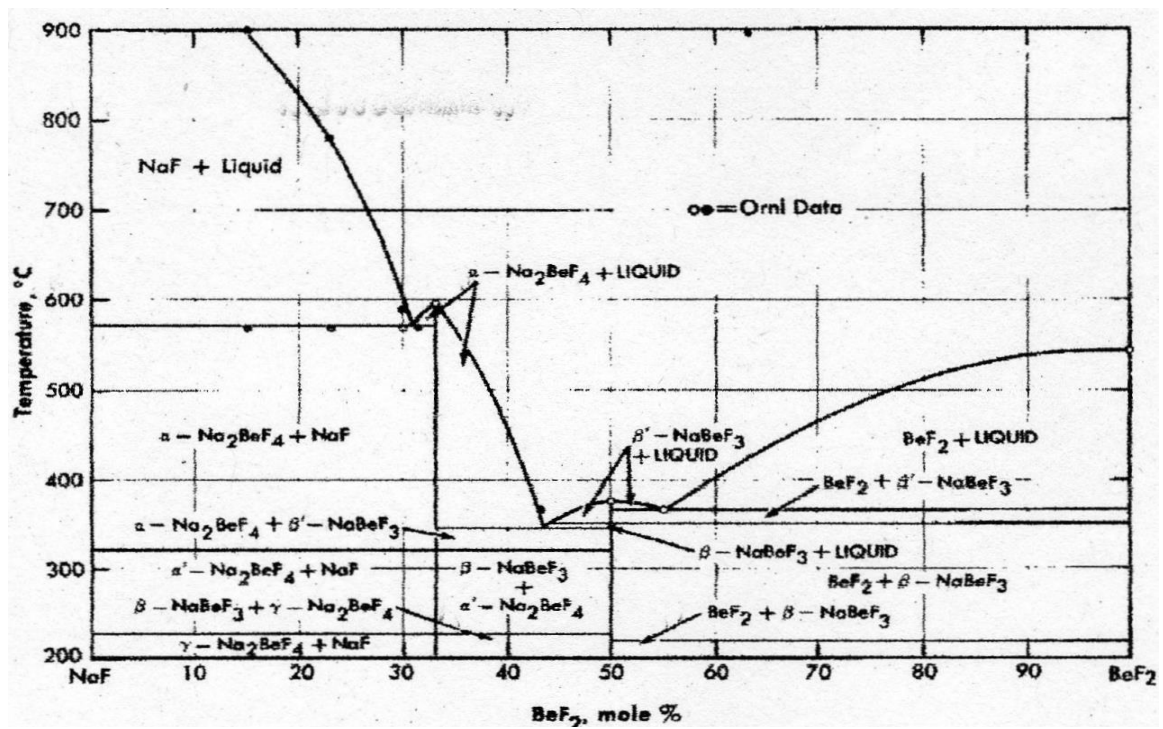


Fig. 3-4 :The system NaF- BeF₂

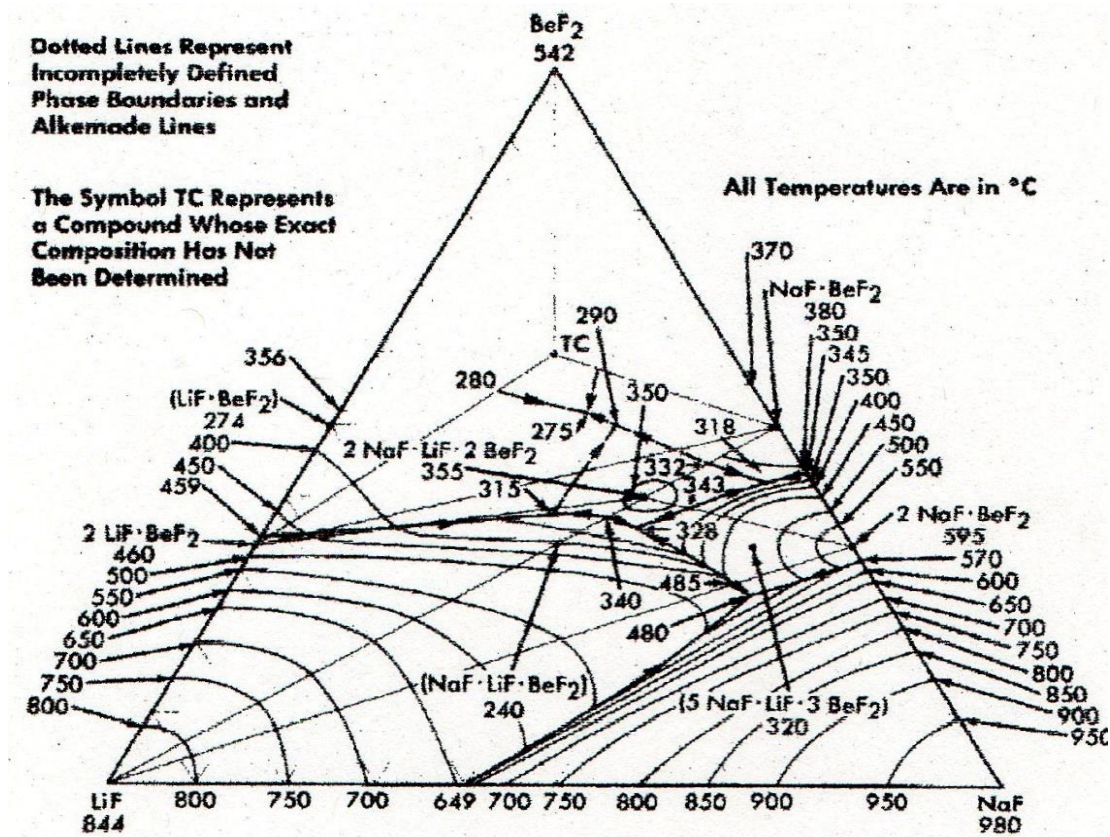


Fig. 3-5 The system LiF-NaF-BeF₂

I sistemi binari a più basso punti di fusione sono quelli contenenti BeF₂ e LiF o NaF. Poiché BeF₂ offre la migliore sezione d'urto tra tutti i diluenti utili, i combustibili basati su questi sistemi binari sono probabilmente di maggior interesse in reattori termici.

Il sistema binario LiF-BeF₂ presenta punti di fusione al di sotto di 500 °C al di sopra dell'intervallo di concentrazione 33-80 mole % di BeF₂.

Il diagramma del sistema NaF-BeF₂ (Fig. 3-4) è simile a quello del sistema di LiF-BeF₂.

Tuttavia, il sistema ternario che combina sia NaF che LiF con BeF₂, mostrato in Fig. 3-5, offre una vasta gamma di composizioni con bassi punti di fusione. Alcuni di queste composizioni generano miscele potenzialmente utili come liquidi termovettori a basso punto di fusione, nonché idonei combustibili per reattori.

Table 3.3

MELTING POINTS, HEAT CAPACITIES, AND EQUATIONS FOR DENSITY
AND VISCOSITY OF FUEL BEARING SALTS

Composition, mole %	Melting point, °C	Liquid density, g/cc $\rho = A - BT(^{\circ}C)$		Heat capacity at 700°C, cal/gram	Viscosity, centipoise		
		A	B		$\eta = Ae^{B/T(^{\circ}K)}$	At 600°C	
						A	B
LiF-BeF ₂ -UF ₄ (67-30.5-2.5)	464	2.38	40	0.57			8.4
NaF-BeF ₂ -UF ₄ (55.5-42-2.5)	400	2.50	43	0.46			10.5
NaF-ZrF ₄ -UF ₄ (50-46-4)	520	3.93	93	0.26	0.0981	3895	8.5

Table 3.4
THERMAL CONDUCTIVITY OF TYPICAL FLUORIDE FUELS

Composition, mole %	Thermal conductivity, Btu/(hr)(ft)(°F)	
	Solid	Liquid
LiF-NaF-KF-UF ₄ (44.5-10.9-43.5-1.1)	2.0	2.3
NaF-ZrF ₄ -UF ₄ (50-46-4)	0.5	1.3
NaF-ZrF ₄ -UF ₄ (53.5-40-6.5)		1.2
NaF-KF-UF ₄ (46.5-26-27.5)		0.5

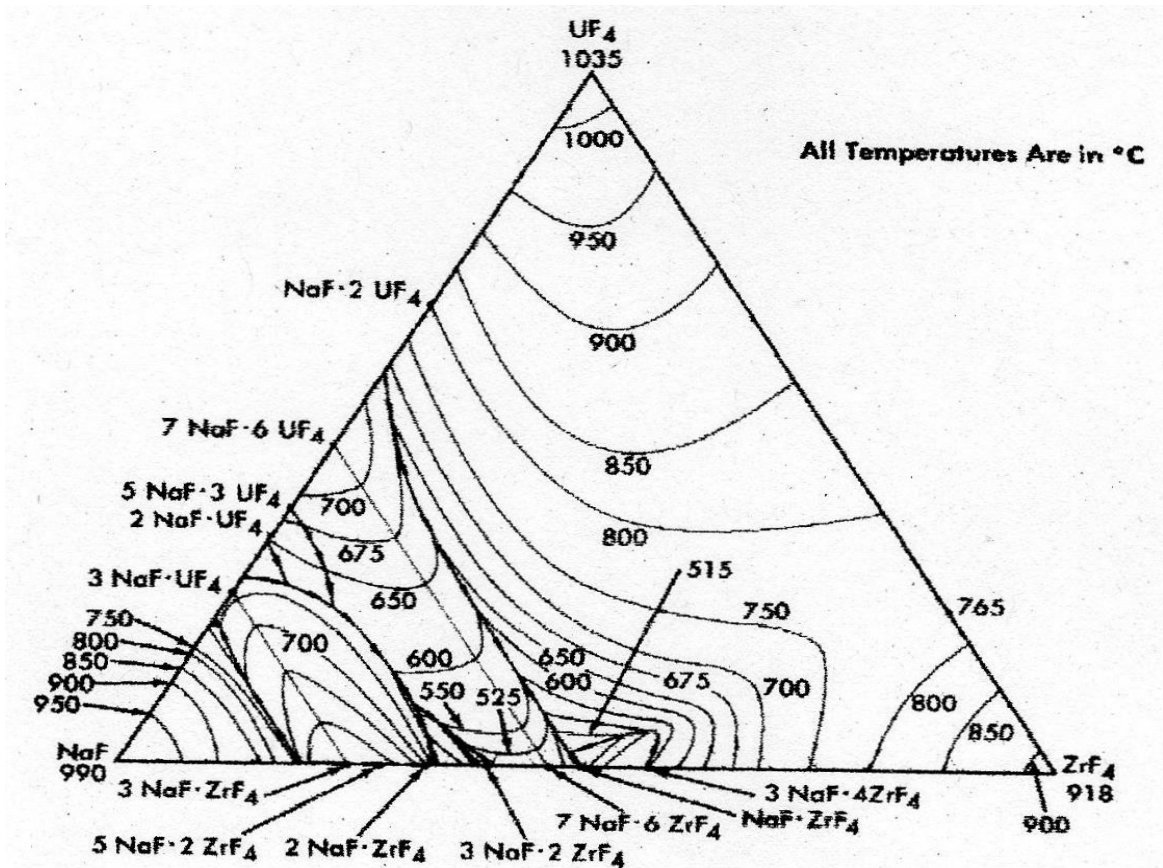


Fig. 3-6 : The system NaF-ZrF₄-UF₄

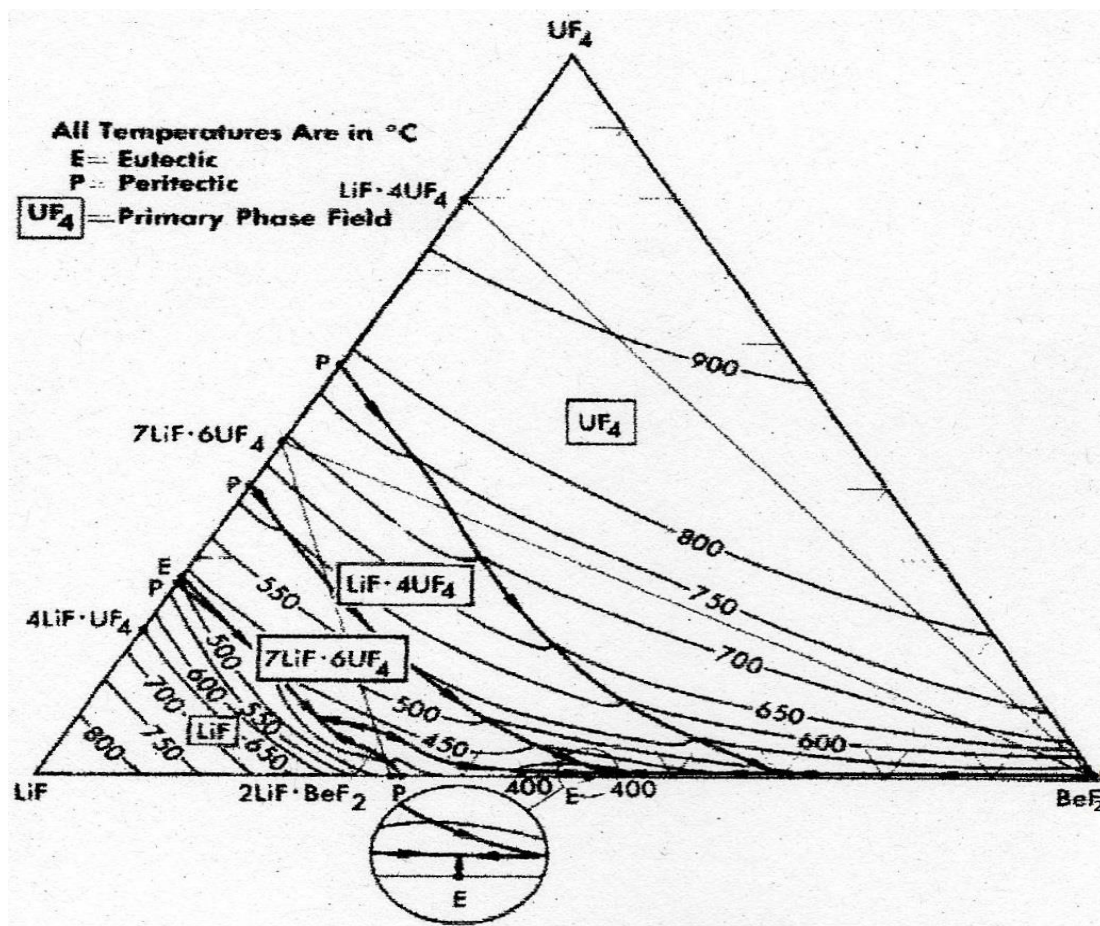


Fig. 3-7: The system LiF-BeF₂-UF₄

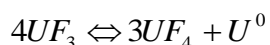
3.2 Soluzioni per fuel e blanket

3.2.1 Scelta del fluoruro di Uranio

L' Esafluoruro di Uranio è un composto altamente volatile risulta, quindi, non essere un componente sfruttabile in un liquido a temperature elevate. Il composto di UO₂F₂, invece, è relativamente non volatile ma è un forte ossidante che sarebbe molto difficile da contenere.

I fluoruri di Uranio pentavalente (UF₅, U₂F₉, ecc.) non sono stabili termicamente e sarebbe degli ossidanti eccessivamente forti, anche se stabilizzati in soluzione.

Il trifluoruro di Uranio, quando puro ed in atmosfera inerte, è stabile anche a temperature superiori i 1000 °C ; tuttavia, non è così stabile in una soluzione di fluoruri fusi e in questo caso, si disproporziona notevolmente attraverso la reazione:



a temperature inferiori gli 800 ° C. Piccole quantità di UF_3 sono ammesse alla presenza di una rilevante concentrazione di UF_4 e può essere utile per quanto concerne un'attenuazione del fenomeno della corrosione. È necessario, tuttavia, impiegare l' UF_4 come il maggior composto uranifero nel fuel.

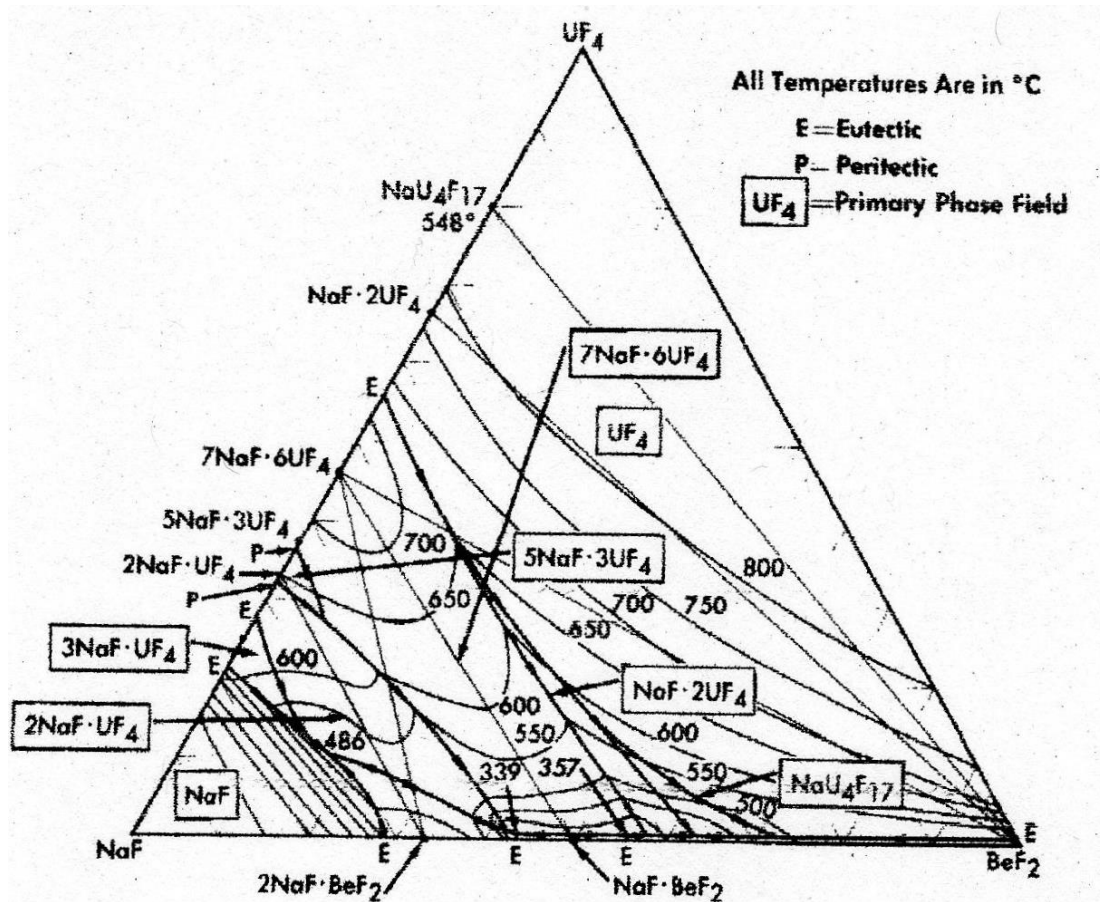


Fig. 3-8: The system NaF-BeF₂-UF₄

3.2.2 Combinazione di UF_4 con i sali di base

Il carburante per il Aircraft Reactor Experiment era costituito da una miscela di UF_4 con NaF-ZrF₄ come sale di base. Il diagramma ternario di questo sistema è mostrato in Fig. 3-6.

I composti di ZrF₄ e UF_4 hanno parametri di cella molto simili e sono isomorfi. Questi formano una serie continua di soluzioni solide con un punto minimo di fusione a 765 ° C per la soluzione contenente 23 mole % di UF_4 .

Questo minimo è responsabile di un'ampia depressione superficiale che penetra il diagramma ternario a circa il 45 mole % di composizione di NaF.

A continua serie di soluzioni solide senza massimo o minimo si verificano tra $3NaF \cdot UF_4$ e $3NaF \cdot ZrF_4$; in questa serie di soluzioni la temperatura scende drasticamente al diminuire della concentrazione di ZrF₄. Una serie continua di soluzioni solide senza un minimo ed un massimo esiste anche tra i composti congruenti isomorfi di $7NaF_6 \cdot UF_4$ e $7NaF \cdot 6ZrF_4$; il liquido diminuisce con l'aumentare del contenuto di ZrF₄.

Queste due soluzioni solide condividono una curva di confine per una considerevole gamma di composizione. La predominanza dei campi di fase primaria delle tre soluzioni solide si verifica presumibilmente per la completa assenza di un ternario eutettico in questo sistema complesso. La superficie di liquido nell'area sottostante 8 mole % di UF_4 e tra 60 e 40 mole % di NaF è relativamente piatta. Tutte le diverse composizioni di fuel all'interno di questa regione hanno punti di fusione accettabili.

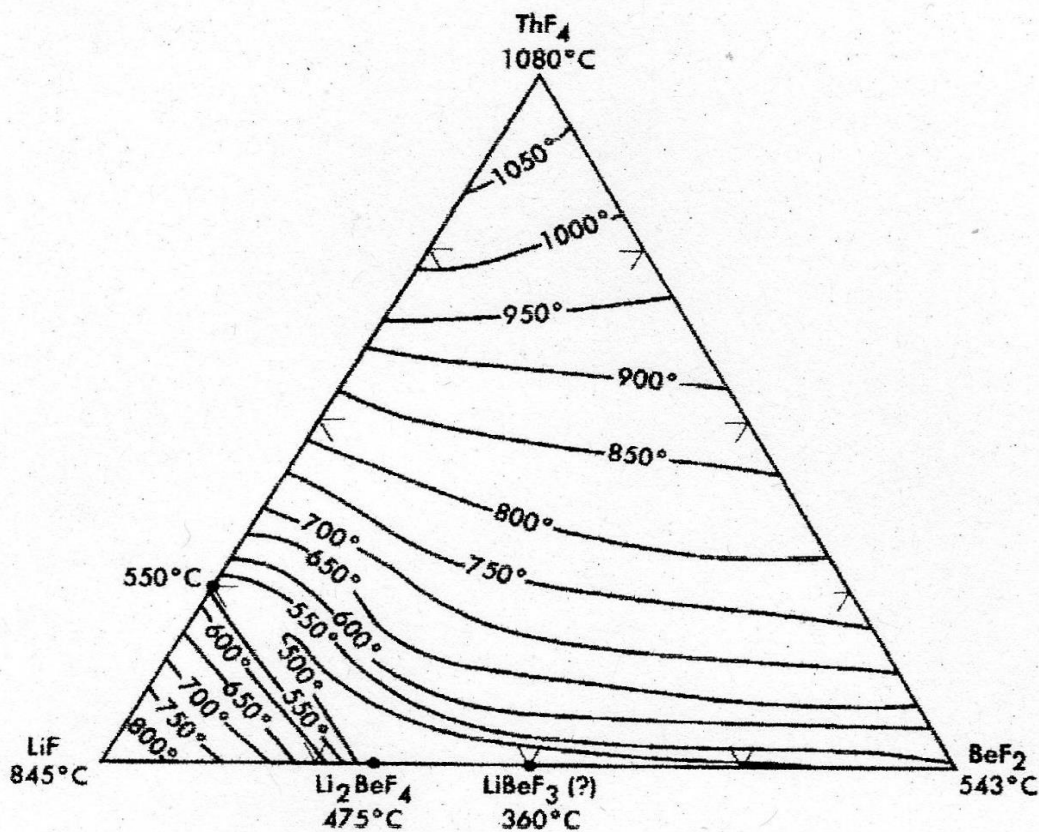


Fig. 3-9: The system $\text{LiF}-\text{BeF}_2-\text{ThF}_4$

Vantaggi minori nelle proprietà fisiche e termiche maturano dalla scelta della miscela con il minimo contenuto di ZrF_4 in questo intervallo di composizione. Valori tipici delle proprietà fisiche e termiche sono riportati nelle tabelle 3.3 e 3.4.

Studi nucleari indicano che la combinazione di BeF_2 con NaF o con LiF (a condizione che ci sia la separazione e l'uso dell'isotopo ^7Li) sono i più adatti come combustibili dei reattori.

Il diagramma di Fig. 3-7 mostra la possibilità di ottenere una temperatura di fusione inferiore a 500°C con una vasta gamma di composizioni nel sistema a tre componenti $\text{LiF}-\text{BeF}_2-\text{UF}_4$.

La mancanza di un eutettico a basso punto di fusione nel sistema binario $\text{NaF}-\text{UF}_4$ è responsabile dei punti di fusione inferiori a 500°C essendo disponibile su intervallo di concentrazioni considerevolmente limitato nel sistema $\text{NaF}-\text{BeF}_2-\text{UF}_4$ (Fig. 3-8) rispetto alla controparte di $\text{LiF}-\text{BeF}_2-\text{UF}_4$.

Il sistema a quattro componenti $\text{LiF}-\text{NaF}-\text{BeF}_2-\text{UF}_4$ non è stato completamente diagrammato. È ovvio, tuttavia, dall'esame della Fig. 3-5, che il solvente ternario di $\text{LiF}-\text{NaF}-\text{BeF}_2$ offre un'ampia

varietà di composizioni a bassi punti di fusione; inoltre, si è stabilito che quantità considerevoli (fino almeno 10 mole %) di UF_4 può essere aggiunto a questo sistema ternario senza che il punto di fusione si elevi al di sopra di 500°C .

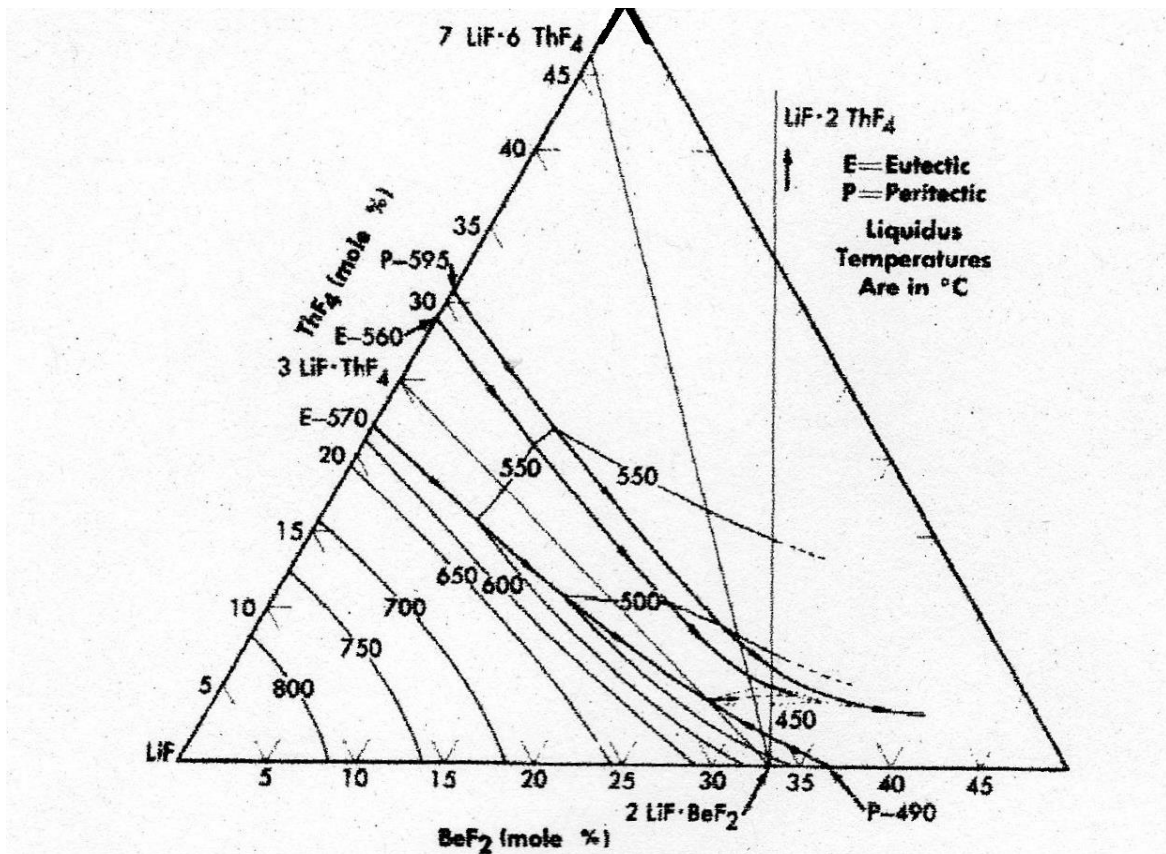


Fig. 3-10: The system $\text{LiF}-\text{BeF}_2-\text{ThF}_4$ in the concentration range 50 to 100 mole % LiF

3.2.3 Sistemi contenenti fluoruri di Torio

Tutti i normali composti di Torio sono quadrivalente e di conseguenza, qualsiasi utilizzo di Torio in miscele a fluoruri fusi deve essere nella forma di ThF_4 .

In Fig. 3-9 viene mostrato un diagramma del sistema ternario di $\text{LiF}-\text{BeF}_2-\text{ThF}_4$, che si basa esclusivamente su dati termici.

Recenti studi nell'intervallo tra 50 a 100 mole % di concentrazione di LiF hanno dimostrato (Fig. 3-10) che i dati termici sono qualitativamente corretti.

Il blanket di un reattore autofertilizzante o la composizione del combustibile in soluzione di un fertilizzante in cui la concentrazione massima di ThF_4 è limitata a quella esistente nei sali fusi aventi una temperatura di fusione inferiore di 550°C , possono essere scelti da una zona del diagramma di fase (Fig. 3-10), in cui i limiti superiori della concentrazione ThF_4 sono ottenuti nella composizione:

75 mole% LiF - 16 mole% ThF_4 - 9 mole% BeF_2 ,

69.5 mole % LiF - 21 mole% ThF₄ - 9.5 mole% BeF₂,

68 mole% LiF - 22 mole% ThF₄ - 10 mole% BeF₂.

3.2.4 Sistemi contenenti Th₄ e UF₄

I sistemi ternari di LiF-BeF₂-UF₄ e di LiF-BeF₂-ThF₄ sono molto simili; i due eutettici nel sistema di LiF-BeF₂-ThF₄ si verificano a temperature e composizioni virtualmente identiche a quelle indicate dal sistema che supporta l' UF₄.

La grandissima somiglianza di questi due sistemi ternari e l'esame preliminare del sistema quaternario di LiF-BeF₂-ThF₄-UF₄ indica che una eventuale sostituzione frazionaria di UF₄ da ThF₄ avrà scarso effetto sulla temperatura di solidificazioni nell'intervallo delle composizioni di interesse per il combustibile del reattore.

3.2.5 Sistemi contenenti PuF₃

Il comportamento dei fluoruri di Plutonio in miscele a fluoruro fuso non è stato studiato in modo approfondito .

Il tetrafluoruro di Plutonio si rivela, probabilmente, molto solubile come l' UF₄ e il ThF₄, in opportuni diluenti di Sali di fluoruro , ma rischia di essere un ossidante troppo forte per essere compatibile con le leghe strutturali attualmente disponibili.

Il trifluoruro di Plutonio si dissolve nella misura di 0 .25 - 0.45 mole % in miscele di LiF-BeF₂ contenenti dal 25 al 50 mole % di BeF₂.

Si ritiene che tali concentrazioni siano superiori a quelle necessarie ad alimentare un bruciatore di Plutonio alta temperatura.

3.3 Proprietà termiche e fisiche delle miscele a fluoruri

I punti di fusione, le proprietà di trasferimento del calore, le equazioni per la densità e la viscosità di una gamma di miscele fuse di possibile interesse come combustibili per reattore, sono state presentate in precedenza nelle tabelle 3.1 e 3.3, mentre ora discuteremo i valori di conduttività termica nelle tabelle 3.2 e 3.4 e ci accingeremo a descrivere le modalità con le quali sono stati ottenuti i dati presentati.

Le temperature sopra la quale i materiali sono completamente allo stato liquido vengono determinate in condizioni di equilibrio di fase.

I metodi utilizzati includono:

- (1) analisi termica
- (2) analisi termica differenziale
- (3) quenching da stati di equilibrio ad alta temperatura
- (4) osservazione visiva del processo di fusione
- (5) separazione di fase da filtrazione ad alte temperature

Le Misure di densità sono state fatte attraverso la pesatura, con bilancia analitica, di un piombino sospeso nella mistura.

Entalpia, calori di fusione, e capacità termiche sono state determinate dalla misura del calore che si libera quando campioni in capsule di Ni o Inconel sono fatti cadere a varie temperature nei calorimetri; a tale scopo sono stati utilizzati sia calorimetri a ghiaccio che grandi calorimetri a blocco di rame.

La misura delle viscosità dei sali fusi sono stati effettuate con l'uso di un apparato di efflusso capillare e con una versione modificata del dispositivo rotante Brookfield a cilindri. L' accordo ottenuto tra i valori trovati dai due diversi metodi mostra un' incertezza del $\pm 10\%$.

Le conducibilità termiche delle miscele fuse sono state calcolate in un un' apposita apparecchiatura in cui la piastra di riscaldamento è mobile in modo tale da consentire che lo spessore del campione di liquido possa essere variato. L'incertezza di questi valori è probabilmente inferiore a $\pm 25\%$.

La variazione della conducibilità termica di un sale di fluoruro fuso è relativamente piccolo al variare della temperatura. Le conducibilità delle miscela solide a fluoruri sono state misurate per mezzo di una tecnica a stato stazionario in cui il calore viene fatto fluire attraverso una lastra solida.

La tensione di vapore del PuF_3 , UF_4 e ThF_4 sono trascurabili a temperature che possono essere pratiche per le operazioni di reattori.

Tra le miscele di fluoruri che possono essere di interesse come diluenti per combustibile nei reattori ad elevate temperature, solo AlF_3 , BeF_2 e ZrF_4 hanno pressioni di vapore apprezzabili inferiori a 700°C .

Le misurazioni della pressione totale in equilibrio della miscela di NaF-ZrF₄-UF₄ fra 800 e 1000 ° C sono riportate nella tabella 3.5; queste sono state ottenute utilizzando un apparato di misura simile a quello proposto da Rodebush e Dixon.

Utilizzando un metodo di trasporto per la valutazione della pressione parziale nel sistema NaF-ZrF₄, si determinano valori leggermente diversi per le pressioni di vapore e si è mostrato che la fase di vapore sopra questi liquidi è abbastanza complessa.

Table 3.5
VAPOR PRESSURES OF FLUORIDE MIXTURES CONTAINING ZrF₄

Composition, mole %			Vapor pressure constants*		Vapor pressure at 900°C, mm Hg
NaF	ZrF ₄	UF ₄	A	B	
		100		×10 ³	
	100		7.792	9.171	0.9
	43		12.542	11.360	617
57	43		7.340	7.289	14
50	50		7.635	7.213	32
50	46	4	7.888	7.551	28
53	43	4	7.37	7.105	21

*For the equation $\log P \text{ (mm Hg)} = A - (B/T)$, where T is in °K.

I valori di tensione di vapore ottenuti da entrambe le analisi di indagine sono inferiori a 2 mm Hg per la soluzione equimolare di NaF-ZrF₄ a 700 ° C.

Le misure effettuate con l'apparato di Rodebush hanno dimostrato che la pressione di vapore sopra i liquidi di composizione analoga diminuisce con l'incremento delle dimensioni del catione alcalino. Tutti questi sistemi mostrano una forte deviazione negativa dalla legge di Raoult, a conseguenza dell'abbondante eccesso positivo delle entropie parziali molali della soluzione di ZrF₄.

Table 3.6
VAPOR PRESSURES OF NaF-BE₂F₂ MIXTURES*

Composition, mole %		Temperature interval, °C	Vapor pressure constants†						Vapor pressure at 800°C, mm Hg
			NaF		BeF ₂		NaF-BeF ₂		
			A	B	A	B	A	B	
26	74	785-977		× 10 ⁴	10.43	1.096	9.77	1.206	1.69
41	59	802-988			10.06	1.085	9.79	1.187	0.94
50	50	796-996			9.52	1.071	9.82	1.187	0.41
60	40	855-1025	9.392	1.1667	9.080	1.1063			0.09
75	25	857-1035	9.237	1.2175	8.2	1.12			0.02

*Compiled from data obtained by Sense et al. [15].

†For the equation $\log P$ (mm Hg) = $A - (B/T)$, where T is in °K.

I dati sulla pressione di vapore ottenuta con il metodo del trasporto per le miscele di NaF-BeF₂ sono riportati nella tabella 3.6 in cui si evince che la fasi di vapore non sono di BeF₂ puro. I valori delle proprietà fisiche indicate indicano che i Sali di fluoruri fusi sono, in generale, adeguati mezzi di scambio termico. E' evidente, però, da misure di pressione di vapore e da un esame spettrofotometrico di analoghi sistemi a cloruri che tali misture hanno strutture complesse e sono lontane da soluzioni ideali.

3.4 Produzione e purificazione delle miscele di fluoruri

La produzione di miscele di fluoruri è in gran parte legata al processo di depurazione atto a ridurre al minimo la corrosione e per garantire la rimozione di ossidi, ossifluoruri e solfuri, piuttosto che il miglioramento della economia neutroni, dal momento che hanno una bassa concentrazioni di veleni neutronici.

I fluoruri sono purificati mediante trattamento ad alta temperatura con gas di HF e H₂ e vengono successivamente immagazzinati in un contenitore sigillato di Nichel, sotto atmosfera di Elio. In tal sede, inoltre, si effettua la riduzione dell' U⁶ e U⁵, in U⁴ ad una temperatura di circa 800 °C e con l' iniezione di H₂ in un processo di durata di circa un' ora.

In Fig. 3-11 è riportato un diagramma schematico sulle attrezzature di depurazione. E recipienti di stoccaggio utilizzati per la preparazione del combustibile per Aircraft Reactor Experiment

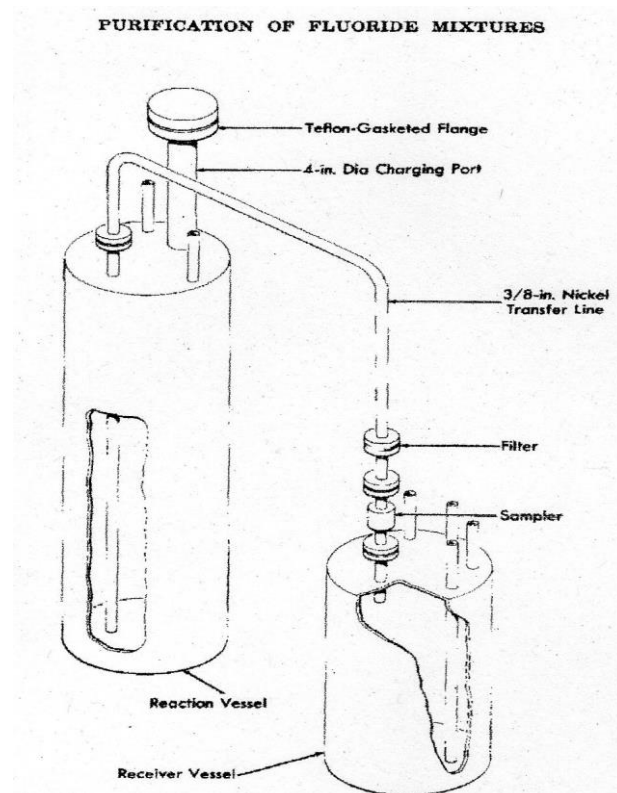


Fig. 3-11: Diagram of purification and storage system

3.5 Stabilità alle radiazione per miscele di fluoruri

Quando la fissione di un componente attivo avviene in una soluzione di fluoruro fuso, radiazioni elettromagnetiche e particelle di altissima energia ed intensità si originano all'interno del fluido. Il surriscaldamento locale a seguito del rapido rallentamento dei frammenti di fissione nel fluido è probabilmente di poca rilevanza in un reattore in cui il liquido viene forzato a fluire di moto turbolento e dove si verifica una rapida e miscelazione.

Inoltre, il legame in tali liquidi è essenzialmente completamente ionico e senza la presenza di legami covalenti da recidere né di un reticolo da deformare, queste miscele risultano abbastanza resistenti ai danni derivati da particelle o radiazioni elettromagnetiche.

Sono stati condotti più di 100 test di esposizione a radiazioni in reattore in miscele con vari fluoruri tutte contenenti UF₄ in capsule di Inconel; in questi esperimenti, il fluido non è stato deliberatamente agitato.

Il livello di potenza di ciascuna prova è stato fissato in base al contenuto di U-235 della miscela di prova.

I flussi di neutroni termici hanno spaziato da 10¹¹ a 10¹⁴ neutroni / (cm²) (sec) ed i livello di potenza variabili da 80 a 8000 W / cm³

Le capsule sono state esposte, in generale, a 1500 ° F per 300 ore, sebbene siano stati condotti diversi test da 600 a 800 ore.

Un elenco dei materiali che sono stati studiati è presentato nella tabella 3.7.

Table 3.7
DESCRIPTIONS OF INCONEL FORCED-CIRCULATION LOOPS
OPERATED IN THE LITR AND THE MTR

	Loop designation		
	LITR Horizontal	LITR Vertical	MTR Horizontal
NaF-ZrF ₄ -UF ₄ composition, mole %	62.5-12.5-25	63-25-12	53.5-40-6.5
Maximum fission power, w/cm ³	400	500	800
Total power, kw	2.8	10	20
Dilution factor*	180	7.3	5
Maximum fuel temperature, °F	1500	1600	1500
Fuel temperature differential, °F	30	250	155
Fuel Reynolds number	6000	3000	5000
Operating time, hr	645	332	467
Time at full power, hr	475	235	271

*Ratio of volume of fuel in system to volume of fuel in reactor core.

I metodi di esame dei combustibili dopo l'irraggiamento hanno incluso:

- (1) determinazioni del punto di congelamento
- (2) analisi chimica
- (3) esame con un microscopio petrografico schermato
- (4) spettrografia di massa
- (5) analisi con spettroscopio a raggi γ

La condizione del contenitore è stata controllata con un metallografo munito di schermatura.

Dopo l'esposizione alle radiazioni non è stato notato alcun cambiamento del combustibile fatta eccezione per il burnus dell' U-235.

Si è notata una corrosione delle capsule con spessori inferiori a 4 ml irradiate per una durata di 300 hr; tale corrosione è paragonabile a quella che si trova nei campioni di controllo non irradiati.

Sono state effettuate prove anche combustibile fissile pompato attraverso un sistema in cui è mantenuto un gradiente termico nel fluido.

Questi test includono il Reactor Experiment Aircraft ed altri tre tipi di test con circuiti a circolazione forzata. Un ciclo di grandi dimensioni, in cui la pompa era fuori la schermatura del reattore, è stato eseguito attraverso un' apertura orizzontale del LITR (Low Intensity Test Reactor, reattore di ricerca a serbatoio presente negli Oak Ridge Laboratories, Tennessee). Un ciclo più piccolo è stato fatto funzionare in posizione verticale nel reticolo LITR con la pompa appena fuori dal reticolo.

Un terzo circuito funzionava interamente all'interno di un fascio di cavità del MTR (Materials Testing Reactor, reattore di ricerca a serbatoio situato in Arco, Idaho)

Le condizioni operative per questi tre circuiti sono riportati nella tabella 3.8.

Table 3.8
MOLTEN SALTS WHICH HAVE BEEN STUDIED
IN IN-PILE CAPSULE TESTS

System	Composition, mole %
NaF-KF-UF ₄	46.5-26-27.5
NaF-BeF ₂ -UF ₄	25-60-15
NaF-BeF ₂ -UF ₄	47-51-2
NaF-BeF ₂ -UF ₄	50-46-4
NaF-ZrF ₄ -UF ₄	63-25-12
NaF-ZrF ₄ -UF ₄	53.5-40-6.5
NaF-ZrF ₄ -UF ₄	50-48-2
NaF-ZrF ₄ -UF ₃	50-48-2

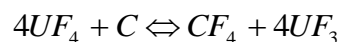
La corrosione che si è verificata anche in questo test era paragonabile a quella presente in campioni simili non irradiati.

Pertanto, si conclude che entro limiti evidenti dell'esperienza attuale, non vi è alcun effetto delle radiazioni sul fuel e nessuna accelerazione di corrosione prodotta dal campo di radiazione.

3.6 Compatibilità della Grafite con i fluoruri

La Grafite non mostra particolari problemi nel suo utilizzo in un reattore alimentato da una miscela combustibile a fluoruri fusi.

La reazione più probabile risulta essere la seguente:



Questa porta all'equilibrio a pressioni di CF₄ inferiori a 10⁻⁸ atm.

Le concentrazioni di CF₄ in sistemi di Sale-Grafite mantenuti per lunghi periodi ad elevata temperatura sono inferiori al limite di rilevamento (<1 ppm) con spettrometria di massa. Inoltre, la Grafite è stata utilizzata per molte miscele di fluoruri fusi (come, ad esempio, NaF-ZrF₄-UF₄ e LiF-BeF₂-ThF) con nessuna evidenza di instabilità chimica.

3.7 Comportamento del fissile e dei principali fluoruri di trasporto

Campioni di sali fusi vengono rimossi ordinariamente dai circuiti di transito del fuel e del coolant per analizzare lo stato l'Uranio, dei costituenti del combustibile, degli eventuali possibili prodotti di corrosione, e (meno frequentemente) per la contaminazione da ioni ossido.

La determinazione chimica del contenuto di Uranio nella miscela di Sali si possono gestire attraverso la titolazione coulometrica delle soluzioni acquose diluite. Tali analisi hanno mostrato una buona riproducibilità con alta precisione ($\pm 0.5\%$)

Le concentrazioni di Uranio ottenute attraverso analisi chimica (in senso statistico) sono del tutto in accordo con i consumi derivati da burnup previsti nell' inventory del reattore.

I dati raccolti (con perdite di Uranio-235 all' incirca dello 0.1 %) ribadiscono con fermezza che il sale combustibile è chimicamente stabile durante lunghi periodi di funzionamento del reattore.

Un ulteriore controllo di tali numeri sarà possibile quando U-235 e U-238 verranno rimossi per fluorurazione dalla miscela combustibile e successivamente ritrattati e dosati.

Per quanto riguarda il comportamento dell' LiF e del BeF₂ , le rispettive analisi hanno mostrato, a partire dallo start-up, valori superiori per il primo e inferiori per il secondo se confrontati con quelli da inventory del reattore.

Questa discrepanza nella concentrazione di LiF e BeF₂ rimane da decifrare, sebbene non ci sia alcun dato che suggerisca alcun cambiamento.

La concentrazione degli ossidi nel sale combustibile radioattivo è stata ottenuta da un' attenta verifica alla produzione di H₂O derivata a seguito di un trattamento dei sali con HF.

Tutti i campioni esaminati mostravano meno di 100 ppm di O⁻ e nessun percettibile aumento di questi valori con il tempo di funzionamento del reattore.

Tutto ciò è abbastanza rassicurante per il mantenimento di contaminazioni da ossido a livelli molto bassi anche per il futuro.

3.8 Comportamento dei prodotti di corrosione

L' Analisi di molti campioni su intervalli regolari durante il funzionamento del reattore, hanno mostrato valori elevati di Ferro (120 ppm) e Nichel (50 ppm).

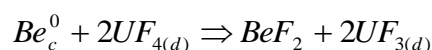
Questi non sembrano rappresentare Fe²⁺ o Ni²⁺ disciolti, sono sparsi in modo significativo e tuttavia non hanno mostrato tendenze percettibili.

Le concentrazioni di Molibdeno si dimostrano essere inferiori al limite rilevabile (-25 ppm) per l'analisi chimica, mentre quelle di Cromo, come determinato si stimano passare da un valore iniziale vicino 40 ppm ad un valore finale di 85 ppm dopo circa 70000 MWh .

Tutti i dati in evidenza suggeriscono che il Cromo sia in gran parte, se non interamente, presente come Cr²⁺ disciolto. Questo aumento corrisponde ad una rimozione di 250 g di questo elemento dal circuito. Se fosse rimosso in modo uniforme si esaurirebbe il contenuto di Cromo in lega fino ad una profondità inferiore a 0.2 ml.

Il processo di fissione sembra essere ossidante leggermente verso l' U³⁺ disciolto nel fuel.

Il Berillio metallico è stato introdotto attraverso il sistema di campionamento e sospeso nella corrente di sale sciolto: si è notato che questo reagisce attivamente attraverso la reazione:



ad una velocità tale da produrre 600 g di UF₃ in un trattamento di 8 h. Il sale passante dopo l'introduzione del Be risulta essere localmente sopraridotto in modo che almeno il 6% del UF₄ diventa UF₃.

Un reattore a sali fusi che comprende un circuito di ritrattamento del combustibile, potrebbe utilizzare la sua capacità di riprocessamento per mantenere il rapporto UF₄/UF₃ ad un livello desiderato.

3.9 Comportamento dei prodotti di fissione

Quando si verifica la fissione dell'UF₄ contenuto all'interno della miscela a sali di fluoruro fusi, vengono rilasciati quattro ioni di fluoro associati all'U⁴⁺ ed i due frammenti di fissione devono arrivare rapidamente ad uno stato stazionario come fossero elementi chimici comuni.

Questo stato stazionario è reso molto complicato dal decadimento radioattivo di molte specie.

Gli stati di valenza che i prodotti di fissione possono assumere nella miscela sono, presumibilmente, definiti dai requisiti di equivalenza catione-anione che vanno rispettati nella miscela liquida e dall'equilibrio del processo redox sia all'interno dei componenti di miscela che sugli strati superficiali dei metalli di contenimento.

Il Fluoro e le specie di Uranio superiori a 4 sono instabili nei combustibili per MSR e MSBR, a causa della riduzione apportata dai costituenti attivi delle leghe Hastelloy-N; I prodotti di fissione cationici devono soddisfare i quattro ioni fluoruro più i prodotti di fissione anionici.

Questi dovrebbero essere inadeguati a tale compito o, nel caso contrario, si dovrebbero ipotizzare stati di ossidazione incompatibili con Hastelloy-N, allora si avrebbe l'ossidazione di UF₃ o dei metalli di contenimento.

La messa in funzione di reattori tipo MSR ha dimostrato che la presenza di UF₃ di in concentrazioni relativamente basse è sufficiente per evitare l'ossidazione o la corrosione derivante dall'Uranio.

Il comportamento dei prodotti di fissione è stato studiato in diversi reattori caricati ad U-235 sull'arco dell'intero periodo di funzionamento.

I campioni di fuel prelevati dalle stazioni di campionamento sono stati costantemente analizzati secondo le numerose specie di prodotti di fissione presenti, come anche sono stati rimossi campioni di gas da purificare.

Oltre al prelievo dei campioni di sali e gas, all'interno di diversi reattori sono stati aggiunti dei campioni di sorveglianza, come Grafiti, diverse esemplari di leghe Hastelloy-N ed alcuni altri metalli per consentire lo studio dei depositi dei prodotti di fissione nel tempo.

I Campioni di sale rimossi vengono analizzati chimicamente attraverso l'utilizzo di celle calde, i prodotti di fissione identificati e la loro quantità determinate radiochimicamente. La stessa cosa è operata per i gas ed i depositi dei prodotti di fissione sulle superfici dei metalli di ispezione (ponendo attenzione all'attività generata da tutti gli elementi radioattivo nelle apposite capsule di estrazione e contenimento).

superficie.

La deposizione sui campioni di Grafite è stato stabilita come funzione della profondità di penetrazione

Gli strati sono stati rimossi, recuperati separatamente e analizzati per determinare i diversi isotopi dei prodotti di fissione.

I gas di fissione quali Kr e Xe non formano composti nelle condizioni esistenti in un reattore a sali fusi e questi elementi sono moderatamente solubili nella miscela di fluoruri.

L' introduzione di He gassoso serve per togliere questi gas dal sale in ingresso ed imprigionarli nelle trappole a carbone poste all' uscita del sistema gassoso.

Questo sistema di trappole permette che la concentrazione dei figli dei prodotti di fissione gassosi presenti in reattore sia minore a quella stimata in sede teorica.

La grafite è naturalmente permeabile al Kr ed allo Xe; i figli di questi gas radioattivi, di conseguenza, sono situati in maggioranza nei campioni di Grafite.

I prodotti di fissione quali Rb, Cs, Sr, Ba, i Lantanidi, Ittrio e Zr formano dei fluoruri abbastanza stabili e ben noti, solubili nel combustibile MSR.

Questi prodotti (eccetto i precursori volatili Kr e Xe sfuggiti) si trovano quasi completamente nel combustibile fuso.

Gli isotopi quali Zr^{95} e Sr^{91} e Ce^{143} che non hanno precursori, sono presenti al 90% nei sali. Altri isotopi come Sr^{89} e Ba^{140} i cui precursori di Kr e Xe hanno un' apprezzabile vita media, sono presenti in quantità ridotte rispetto ai precedenti: questi isotopi si trovano, come previsto, nei campioni di Grafite ed in quelli di gas.

Gli elementi (Molibdeno, Niobio, Rutenio, e Tellurio) i cui fluoruri di maggior valenza sono volatili e relativamente instabile verso la riduzione da $UF_3^{8,19,29,30,47}$, risultano essere praticamente assenti dal sale.

Le Analisi tipiche dei campioni mostrano una concentrazione inferiore al 2% della concentrazione calcolata per questi isotopi.

Facendo ora riferimento al reattore sperimentale MSRE precedentemente citato, riportiamo in tabella 3.9 i dati di deposizione dei prodotti di fissione negli strati superficiali dei campioni di grafite (da 7 a 10 ml), esposti in reattore per 8000MWh .

Table 3.9
Fission Product Deposition on Surface*
of MSRE Graphite

Isotope	Graphite Location		
	Top Percent of Total ^a	Middle Percent of Total ^a	Bottom Percent of Total ^a
⁹⁸ Mo	13.4	17.2	11.5
¹³² Te	13.8	13.6	12.0
¹⁰³ Ru	11.4	10.3	6.3
⁹⁵ Nb	12	59.2	62.4
¹³¹ I	0.16	0.33	0.25
⁹⁵ Zr	0.33	0.27	0.15
¹⁴⁴ Ce	0.052	0.27	0.14
⁸⁶ Sr	3.24	3.30	2.74
¹⁴⁰ Ba	1.38	1.85	1.14
¹⁴¹ Ce	0.19	0.63	0.36
¹³⁷ Cs	0.07	0.25	0.212

*Average of values of 7- to 10-mil cuts from each of three exposed graphite faces.

^aPercent of total in reactor deposited on graphite if each cm² of the 2 × 10⁶ cm² of moderator had the same concentration as the specimen.

È chiaro che, con l'ipotesi di una disposizione uniforme all' interno o sulla grafite che funge da moderatore, apprezzabili frazioni di Mo, Te, Ru e una più grande frazione del Nb sono associati alla grafite stessa.

Esami successivi condotti sulla grafite dopo 22000 e 70000 MWh, hanno mostrato frazioni di deposito leggermente più piccole per tutti questi isotopi.

I dati espressi in tabella 3.10 mostrano valori più tipici per esposizioni più lunghe.

Table 3.10
Fission Product Distribution for MSRE at End of ²³⁵U Operation

Nuclide	Quantity Found (% of Calculated Inventory)				
	In Fuel	On Graphite ^a	On Hastelloy-N ^a	In Purge Gas ^b	Total
⁹⁸ Mo	0.17	9.0	19	50	78
¹³² Te	0.47	5.1	9.5	74	89
¹³³ Te	0.40	5.6	11.5	31	48
¹⁰³ Ru	0.033	3.5	2.5	49	55
¹⁰⁵ Ru	0.10	4.3	3.2	130	138
⁹⁵ Nb	0.001 to 2.2	41	12	11	64
⁹⁵ Zr	94	0.14	0.06	0.43	95
⁸⁶ Sr	83	8.5	0.08	17	109
¹⁴⁰ Ba	96	1.9	0.05	0.48	98
¹⁴¹ Ce		0.33	0.03	0.88	
¹⁴⁴ Ce		0.92	0.03	2.7	
¹³¹ I	60	0.11	0.3	19	80

*Calculated on assumption that average values for surveillance specimens are representative of all graphite and metal surface in MSRE.

^bThese values are the percentage of production lost assuming mean values found in gas samples apply to the 4-liter/min purge.

Un'attenta analisi sulla presenza di Uranio nei campioni di Grafite ha riportato valori inferiori ad $1\mu\text{g}/\text{cm}^2$ e questa presenza sembra completamente trascurabile.

La Figura 3-12 mostra la variazione della concentrazione dei vari isotopi dei prodotti di fissione nella Grafite in funzione della profondità. Gli isotopi (come Ba^{140}) che penetrato nella Grafite come gas nobili, mostrano linee rette sul grafico logaritmico e sembrano rimanere nel punto in cui il gas è decaduto.

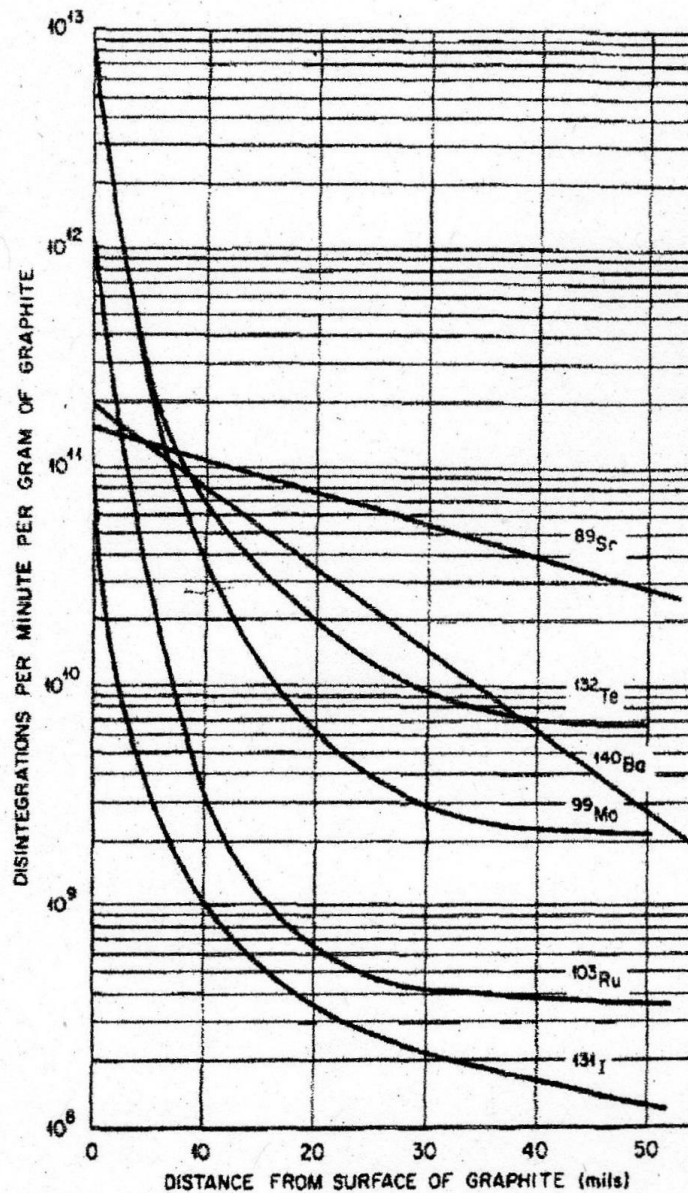


Fig. 3-12: Concentration profile in MSRE core graphite after 8000 MWh

Come previsto, il gradiente del Ba^{140} che ha con un precursore di 16 sec quale lo Xe^{140} è molto più ripido di quello del Sr^{89} con precursore il Kr^{89} che ha un tempo di dimezzamento di 3.2 min. Tutti le altre specie mostrate evidenziano una dipendenza molto più ripida in funzione della concentrazione.

Un esame sui campioni Hastelloy-N di monitoraggio esposti nel nucleo MSRE rivela basse concentrazioni di fluoruri stabili che formano prodotti di fissione come Sr^{90} , Zr^{95} , e Ce^{141} .

I metalli più nobili, come Mo, Nb, e Ru sono depositati, insieme con Te, in quantità apprezzabili ma non eccessive.

Possiamo quindi affermare, che solo una parte relativamente piccola della frazione di questi metalli sono così depositati.

Tuttavia, le condizioni di flusso nello scambiatore MSRE (dove è concentrata la maggior parte della superficie di metallo) sono di regime turbolento, mentre i campioni depositati nel core erano soggetti a flusso laminare.

Sembra, quindi, molto probabile che l' effettiva frazione depositata sul metallo nell' esperienza MSRE è maggiore rispetto a quella qui mostrata.

L' Analisi sui campioni di gas prodotti riserva alcune vere sorprese. Isotopi come Sr^{89} e Ba^{140} si trovano in quantità coerenti se consideriamo la vita media dei loro precursori Kr e Xe.

Una piccola quantità di Zr^{91} appare in fase gassosa; questo isotopo, insieme a diversi altri con fluoruri solubili stabili, quasi certamente compare nel gas come sottili particelle di sale misto. Tuttavia, anche alte concentrazioni di Mo^{99} , Te^{132} , Nb^{95} , Ru^{103} e Ru^{106} si trovano in fase gassosa . Infatti, come indica tabella 3.10, i campioni di gas rappresentano le più grandi frazioni osservate per ciascuno di questi isotopi, eccetto per Nb^{95} . Inoltre, apprezzabili frazioni di Ag^{110} ed isotopi di Palladio sono stati osservati nei campioni di gas di epurazione. Viene anche visualizzata una quantità di I^{131} nel gas e questo fatto è abbastanza probabile che sia dovuto alla "volatilizzazione" del Tellurio precursore.

I meccanismi per cui gli isotopi di Mo, Nb, Te, e Ru appaiono nella fase gassosa non sono ancora pienamente compresi. NbF_5 , MoP_6 , RuF_5 e TeF_6 , sono tutti volatili (sebbene Ag e Pd hanno alcuni fluoruri non volatili) ; tuttavia, questi fluoruri volatili sono troppo instabili, ad eccezione del NbF_5 , per esistere ai potenziali redox nel reattore MSRE.

La Deposizione dei prodotti di fissione sulle e nella Grafite è, naturalmente, indesiderabile perché provoca gli stesso effetti dei veleni neutronici.

Per quanto riguarda un reattore MSBR, sembra abbastanza probabile che il combustibile fuso conterrà lo Zirconio, i Lantanidi e l' Ittrio prodotti, nonché una grande frazione del Iodio, Rubidio, Cesio, Stronzio, Bario. Queste specie saranno poi rimosse nell' impianto di riprocessamento.

Inoltre, la miscela di Sali avrà al suo interno anche piccole quantità di Mo, Nb, Te, Ru, e (presumibilmente) Tc.

Capitolo 4: CHIMICA DI RIPROCESSAMENTO

Uno dei principali vantaggi di reattori a combustibile liquido è la possibilità di processare continuamente il combustibile per la rimozione dei prodotti di fissione e di altri veleni, nonché il recupero di materiale fissile prodotto.

Il ciclo del combustibile MSR con ritrattamento integrato rappresenta uno dei modi possibili, sia per una significativa diminuzione della quantità totale di rifiuti radioattivi per la deposizione finale e sia per un utilizzo dell'energia nucleare rivolto alla produzione di energia elettrica nel modo più efficace possibile.

Come espresso in precedenza, tutto inoltre ciò comporta:

- il miglioramento del bilancio neutronico
- riduzione dei pericoli connessi al funzionamento del reattore grazie ad una modesta concentrazione di materiale radioattivo nel combustibile
- il miglioramento della vita utile di vari componenti nell' impianto e stabilità della miscela combustibile grazie alla rimozione dei prodotti di fissione e corrosione

Le Tecnologie di ritrattamento proposte per il ciclo del combustibile MSR sono generalmente di matrice pirochimica e principalmente sono costituite da tecniche che si basano sul trattamento dei fluoruri. Ciò è dovuto al fatto che il combustibile MSR è formato da una miscela di Sali di fluoruri fusi e nel riproccessarli si deve garantire una altissima resistenza all' elevata radioattività del fuel che entra nel processo.

Le operazioni principali proposte per il ritrattamento on-line del fuel MSR originariamente proposte da ORNL sono:

- Gas extraction (He Bubbling)
- Fluoride Volatilization Method o Fluoride Volatility Method
- Molten salt/liquid metal extraction process

Esiste un' altra tecnica di ritrattamento Pirochimiche studiata nel piano NRI della Repubblica Ceca che, oltre al Fluoride Volatility Method, è considerata applicabile sia per il ritrattamento del combustibile esausto già esistente e sia per la preparazione e/o ritrattamento "on-line" del combustibile MSR.

Per quanto riguarda, quindi, l' esperienza di NRI, i metodi di processamento di interesse sono:

- Fluoride Volatility Method (FVM), che esegue la conversione chimica in fluoruri degli ossidi di combustibile esausto proveniente da reattori termici e la separazione degli stessi fluoruri ottenuti mediante la loro differente volatilità, stabilità termica ed affinità chimica con i vari elementi assorbenti
- Separazione elettrochimica degli attinidi (ANS) e prodotti di fissione (FP), rappresentati principalmente da lantanidi (LNS), attraverso il metodo di deposizione elettrolitica su catodo solido.

I veleni neutronici per un reattore omogeneo in cui i gas di fissione sono rimossi in continuo, vengono largamente prodotti dalle terre rare.

Nella Fig. 4-1 si mostra come queste contribuiscano ad avvelenare il reattore e come si possano suddividere in due gruppi.

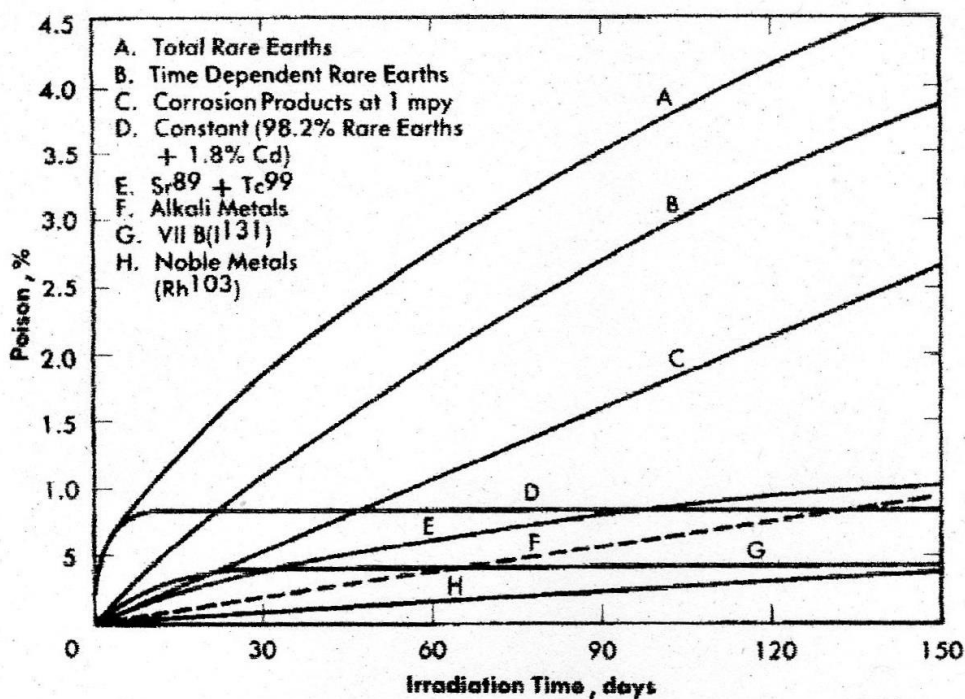


Fig. 4-1: Poison effect as a function of chemical group in core of two-region thermal breeder

Le terre rare dipendenti dal tempo hanno una elevata resa ed una d'urto intermedia, come Nd-143, Nd-145, Pr-141 e Pm-147, che nel corso di alcuni mesi potrebbero accumularsi nel reattore e provocare un avvelenamento di circa il 20%. La frazione costante è dovuta principalmente a Sm-149 e Sm-151 che hanno una estesa sezione d'urto di assorbimento neutronico ma una bassa resa, raggiungendo il livello di equilibrio in un paio di giorni.

Per quanto riguarda l'avvelenamento imputato alla corrosione dell'acciaio inossidabile presente in reattore tipico di 15000 ft² ad un tasso di 1 mpy, si assume spesso che solamente Nichel e

Manganese contribuiscano a tale fenomeno, poiché Ferro e Cromo vengono fatti idrolizzare e precipitare, per poi venir rimossi dal reattore. Se non si facesse ciò, l' avvelenamento sarebbe quattro volte superiore a quanto indicato in fig. 4-1.

La Rimozione del materiale solido dalla mistura combustibile migliora anche le prestazioni del reattore diminuendo il depositarsi di incrostazioni sulle superfici di scambio termico e riducendo la possibilità di erosione di pompe, superfici portanti e sedi delle valvole.

I rischi biologici connessi con un reattore omogeneo sono dovuti principalmente alla radioattività delle terre rare, terre alcaline, e Iodio, in quanto I-131 contribuisce ad una importante frazione del rischio da radioattività.

Gli elementi solidi sono rimossi da idrocloni e concentrati in un piccolo volume di soluzione per un ulteriore riprocesso. La natura di tale trattamento sarà determinata dalla progettazione e tipo di reattore. Così, per un reattore a Plutonio a due regioni, il nucleo ed il blande devono essere trattati separatamente per evitare la diluizione isotopica, mentre per un breeder alimentato a Torio, questi si possono trattare congiuntamente. Non esiste un unico schema di processo chimico per qualsiasi reattore, ma può essere proposto solamente a seguito di una profonda conoscenza di tutti gli aspetti della progettazione e del funzionamento del reattore.

4.1 Tecnologia del ciclo del combustibile per un MSR

I reattori a sali fusi sono generalmente considerati come una soluzione nucleare "non classica" a causa della natura del loro combustibile liquido - miscela fusa di fluoruri di sali. La mistura circola tra il nocciolo del reattore e lo scambiatore di calore del circuito primario (il circuito secondario è attraversato da un secondo e distinto sale fuso e previene una eventuale contaminazione che possa coinvolgere la turbina). Il materiale fissile è disciolto in un sale vettore che funge contemporaneamente da combustibile e da liquido termovettore.

Il reattore a Trasmutazione Molten-Salt (MSTR) possiede un significativo vantaggio nel processamento del combustibile liquido, ossia, permette un continuo ritrattamento della miscela combustibile, rendendo possibile il reintegro in reattore del Nettunio non consumato, Plutonio, Americio e Curio e la separazione dei prodotti di fissione dal combustibile.

Per quanto riguarda le tecnologie di trattamento e ritrattamento del combustibile, queste devono essere suddivise da un punto di vista della loro collocazione nel ciclo, secondo quelle che sono comunemente chiamate "front-end" e "back-end" technologies.

Principalmente, per Reattori a Sali fusi con trasmutazione (MSTR), questa categorizzazione è importante, perché il ritrattamento di combustibile esaurito da LWR e il successivo sale fuso liquido derivato dal processo del combustibile, hanno caratteristiche molto diverse rispetto al ritrattamento "on-line".

Un' altra differenza fondamentale tra il "front-end" e "back-end" di un MSR nasce dal fatto che il "front-end" può essere effettuato in un sito separato dal quello del reattore, mentre i processi di "back-end" devono essere collegati direttamente con il circuito combustibile primario del reattore, saldamente connesso al ritrattamento "on-line" in quanto il reintegro del combustibile fresco in reattore deve essere eseguito in simbiosi con la rimozione del combustibile consumato e dei prodotti di fissione generati nel primario.

Ci sono alcuni principi da considerare per la scelta della tecnologia chimica che si intende seguire per il trattamento del combustibili: tali principi, applicabili per la chimica MSR sono i seguenti:

- E' consigliabile mantenere un' unica forma chimica (fluoruri) per l'intero sistema di flusso di combustibile allo scopo di sviluppare un ciclo del combustibile compatto nel reattore
- Per tale operazione è requisito fondamentale la scelta dei diversi metodi di separazione da applicare nel trattamento del combustibile del reattore e in particolare, in quello "on-line"

Sulla base di questi principi, l' analisi pirochimica dei fluoruri e/o le procedure di pirometallurgia rivestono un primo piano di interesse. Anche i processi idrometallurgici, come il PUREX, potrebbero svolgere un ruolo importante soprattutto nelle tecnologie di "front-end".

4.2 Front-end vs. Back-end technologies

Come accennato in precedenza, la missione principale delle tecnologie di "front-end" per un MSR è il ritrattamento del combustibile esaurito da LWR ed il condizionamento del TRU in forma di fluoruri utilizzabili come combustibile a sale fuso o per il trattamento del combustibile fresco con Torio.

Entrambi i processi idrometallurgico e pirochimico potrebbero essere utilizzati nella tecnologia di "front-end". Ad esempio, si può scegliere un processo PUREX completato dal DIAMEX e SANEX, come anche il metodo pirochimico chiamato "Fluoride Volatility Method": per entrambi, la missione principale vedrà il ritrattamento del combustibile esaurito e la rimozione dei componenti di Uranio. In caso di tecnologia idrometallurgica (PUREX, DIAMEX e SANEX), che produce il TRU sotto forma di nitrati, sarà necessaria una successiva conversione in fluoruri. Il processo potrebbe essere effettuato attraverso l' idrofluorurazione di nitrati calcinati. Nel caso del "Fluoride Volatility Method", i fluoruri prodotti devono essere successivamente sottoposti ad un processo di separazione supplementare in cui i rimanenti prodotti di fissione vengono definitivamente rimossi.

L' Elettroseparazione nei fluoruri fusi sembra essere particolarmente adatta a questo procedimento.

Le tecnologie di "back-end" per il ciclo del combustibile nei reattori a sali fusi sono state il principale collo di bottiglia di tutta la tecnologia MSR. Le lavorazioni idrometallurgiche sono difficilmente applicabili a causa della alla radiolisi di solventi organici ed estraenti causata dal processo di un sale fuso di elevata attività. Anche i processi pirochimici basati sull' uso di sali fusi sotto forma di cloruri non possono essere adoperati come la tecnologia iniziale per la pulizia della miscela combustibile.

La combinazione tra fluoruri di sali fusi, estrazione riduttiva di metalli liquidi ed altre tecnologie di elettro-separazione sembrano essere le tecniche promettenti nel “back-end”.

Il Processo di volatilizzazione del sale fuso ed il processo di estrazione con gas che porta alla formazione di bolle di Elio (per rimuovere Xenon e Krypton dal combustibile in circolazione) devono accompagnare ulteriormente i principali processi di separazione previsti per il “back-end”.

Basandoci sui principi descritti, le Fig. 4-2 e 4-3 mostrano due schemi generali di flusso di ritrattamento (idrometallurgico “front-end” o pirometallurgica “front-end”) che potrebbero essere utilizzati per i trasmutatori a sale fuso (MSTRs).

La Fig. 4-4, invece, delinea lo schema di flusso concettuale per un reattore MSR operante a ciclo combinato Th-U , come un Th-burner.

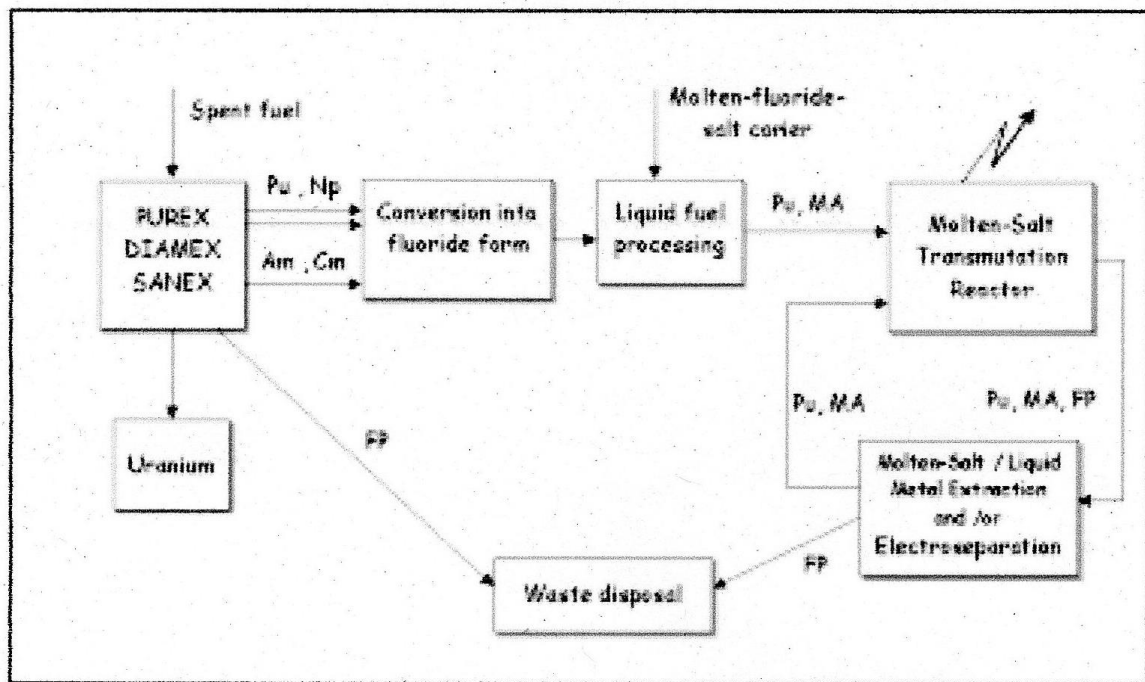


Fig. 4-2: TRU burner without fertile material, multiple recycling, hydrometallurgical front-end

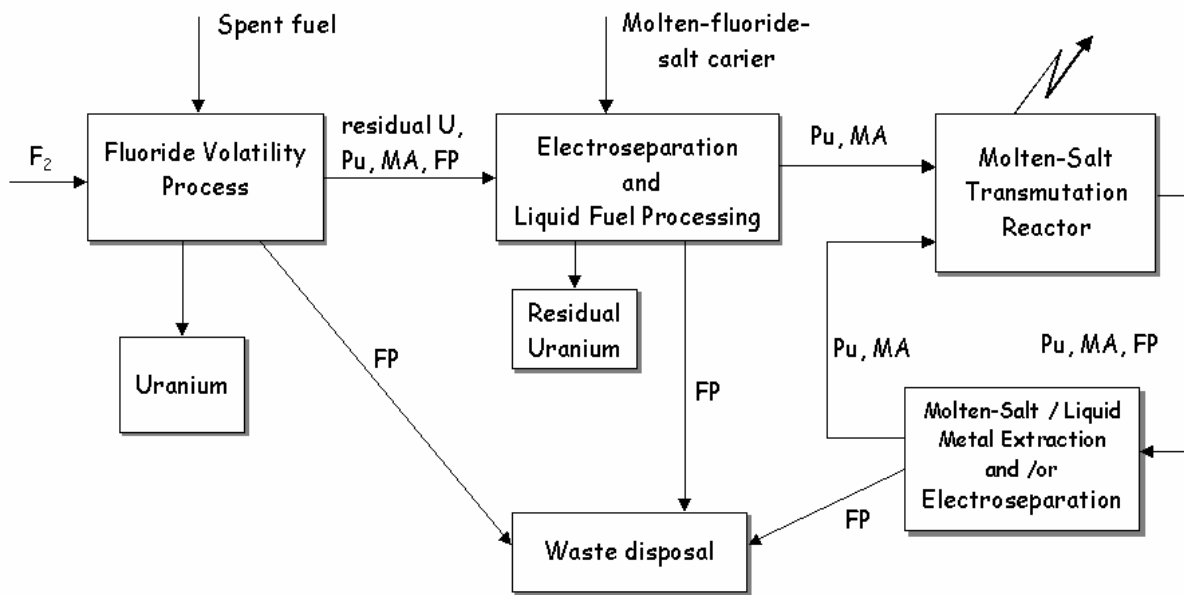


Fig. 4-3: TRU burner without fertile material, multiple recycling, pyrochemical front-end

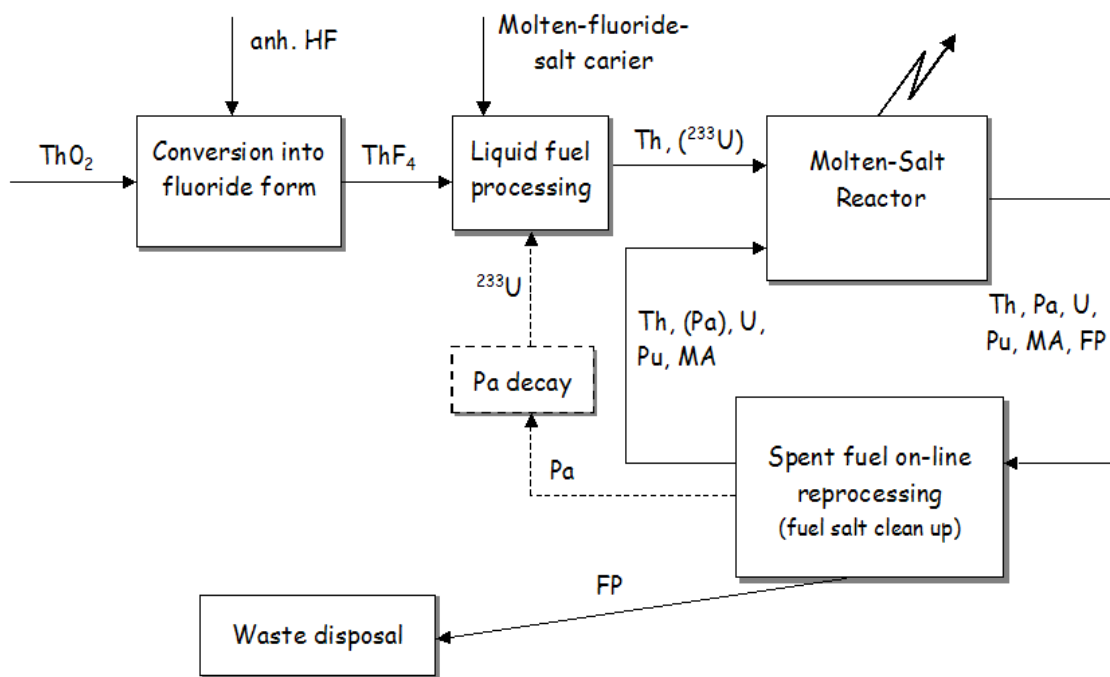


Fig. 4-4: MSR - Th breeder

Le tabelle sottostanti forniscono i dati delle efficienze di separazione dei relativi metodi di partizionamento che possono essere impiegati per il trattamento del combustibile di reattori MSR/MSTR.

PUREX (Improved PUREX) process:

Chemical element	Recovered yield (%)
U	99.9
Pu	99.9
Np	95 - 99
Tc	~99
I	99.9
Am, Cm	individually inseparable (in high active raffinate stream together with most of fission products)

Advanced hydrometallurgical methods (DIAMEX, SANEX):

Chemical element	Achieved separation efficiency (%)
Am	99.9*
Cm	99.9*
Cs	99.9

* < than 2% of Ln(III) contamination

Fluoride volatility method:

Chemical elements	Achieved separation efficiency (%)
U	95 - 99.5
Pu	~98 - 99.5
Np	~60 - 70
Nb, Ru	~95 - 99
Am, Cm	individually inseparable (in non-volatile fluoride stream)
FP forming solid fluorides	individually inseparable (in non-volatile fluoride stream)

4.3 Fluoride Volatility Method – Front End

Oltre alla tecnologia del ritrattamento del combustibile, un ruolo chiave nel sistema è rivestito dalla preparazione del combustibile fresco per MSTR ottenuto dal ritrattamento di quello esausto proveniente da LWR. La scelta migliore per questa operazione è il Fluoride Volatility Method (FVM) che consente la separazione reciproca di Uranio dal Plutonio, Attinidi minori e la maggior parte dei prodotti di fissione.

Il processo FVM attua una conversione chimica del combustibile ad ossidi esauriti in forma di fluoruri ed opera una successiva separazione mediante decomposizione termica, volatilità ed affinità chimiche con fluoruri solidi assorbenti.

Il processo di separazione è basata su specifiche proprietà dell' Uranio, Nettunio e Plutonio che, in determinate condizioni, formano esafluoruri volatili, mentre la maggior parte dei prodotti di fissione (ad esempio tutti i lantanidi) e gli elementi derivanti dal Plutonio (Am, Cm) costituiscono fluoruri non volatili. Inoltre, i fluoruri volatili si possono separare grazie ai diversi punti di ebollizione quindi è possibile partizionarli ulteriormente attraverso una distillazione frazionata.

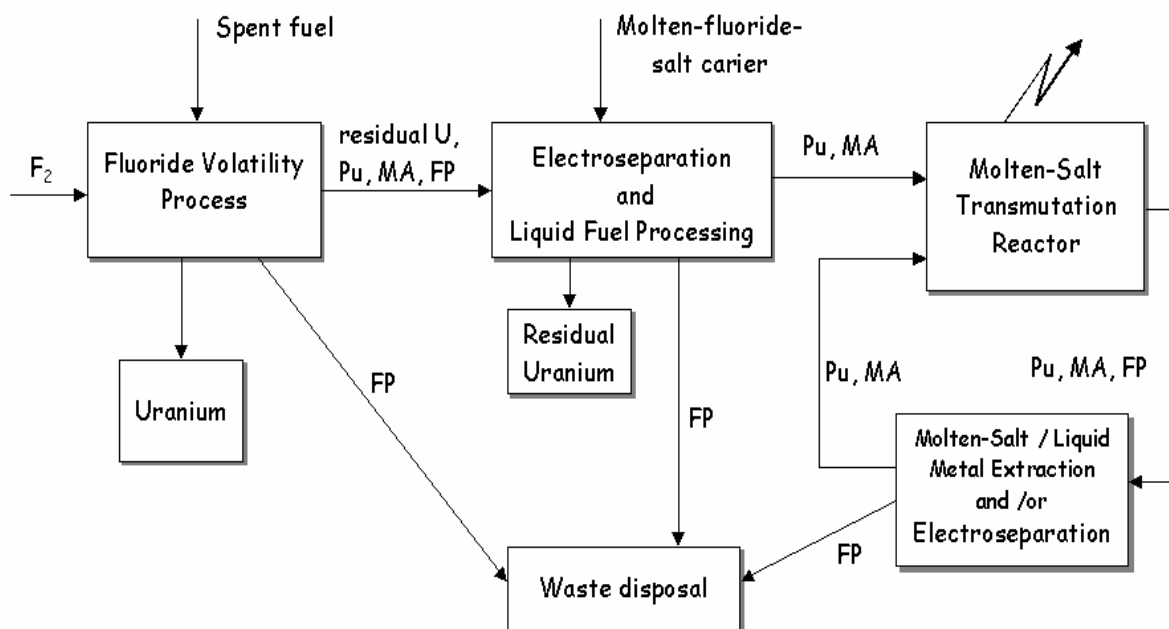


Fig. 4-5: Processo pirotecnico del ciclo combustibile per MSTR.

Alla fine degli anni 1990, l'applicazione di FVM (originariamente sviluppata per il ciclo del combustibile nei reattori veloci) iniziò ad essere considerata come tecnologia chiave nel ritrattamento per il front-end del ciclo del combustibile MSTR, quando le tecnologie di

separazione e trasmutazione sono entrate in gioco come una possibile soluzione per la gestione finale del combustibile nucleare esaurito.

Tuttavia, l' FVM non ha ancora acquisito maturità industriale ed è finora studiato a livello di prove tecnologiche semi-industriali. Nel ciclo del combustibile MSTR gli obiettivi di tale tecnica sono rappresentati dalla separazione del combustibile esaurito in tre parti: la purificazione dell' Uranio (in UF_6 per le esigenze dei reattori classici e veloci), la fluorurazione dei prodotti di fissione volatili e l' isolamento di eventuali residui di Uranio, Plutonio, Attinidi minori e prodotti di fissione che non formando fluoruri volatili.

L'ultima parte costituisce l' input per i processi di elettro-separazione e preparazione di combustibile fresco per MSTR, in cui avviene una nuova separazione in tre flussi (vedi Fig 4-3).

La tecnologia FVM, in particolare, si fonda su quattro operazioni:

1. La rimozione del rivestimento (cladding) del combustibile nucleare esaurito
2. Conversione del combustibile esaurito in una forma di polvere con la specifica granulometria adatta per fluorurazione
3. Fluorurazione della polvere combustibile
4. Separazione reciproca dei prodotti volatili che si formano

La fluorurazione a fiamma del combustibile esausto ad ossidi è la principale operazione dell' intero metodo. Il Fluoro è un elemento molto aggressivo capace di reagire con quasi tutti gli altri elementi, anche con i gas nobili più pesanti. Essendo un agente ossidante più forte dell' ossigeno, è capace di espellere ossigeno anche da ossidi molto stabili. Questa capacità può essere sfruttata nella fluorurazione dei combustibili ad ossido.

Il componente principale del combustibile esausto proveniente da LWR è il Biossido di Uranio UO_2 (~ 95% di massa). Questo ossido reagisce con il gas di Fluoro portando a formazione dell' UF_6 e O_2 in forma gassosa.

La reazione è esotermica e si gestisce autonomamente dal punto di combustione a circa $250^\circ C$, con una temperatura massima raggiunta di $1700^\circ C$.

Un certo surplus di Fluoro è desiderabile perché la reazione è eterogenea tra le fasi solide e gassose.

La Fluorurazione degli Attinidi produce trifluoruri non volatili di Am e Cm ed esafluoruri volatili, UF_6 stabile con NpF_6 e PuF_6 instabili (i punti di sublimazione sono $56.5^\circ C$ per UF_6 , $55.2^\circ C$ per NpF_6 e $62.2^\circ C$ per PuF_6).

Subito dopo la loro formazione, i fluoruri gassosi sono condensati in una serie di condensatori disposti in temperatura decrescente a cascata, la quale permette di separare i componenti a più alto punto di ebollizione (RuF_5) e quelli a più basso (SeF_6 , TeF_6) dall' esafluoruro di Uranio.

L'instabilità termica dell' PuF_6 è uno dei principali metodi per separare il Plutonio dall'Uranio.

Una seconda possibilità sarebbe quella di impiegare meccanismi di adsorbimento-desorbimento su fluoruri solidi di sodio (NaF) e di Magnesio (MgF₂). A 100 ° C tutti i tre fluoruri sono completamente assorbiti.

Sebbene l' UF₆ e NpF₆ possono essere quantitativamente desorbito con Fluoro gassoso a 400 ° C, il desorbimento di PuF₆ non è possibile, poiché il composto di Plutonio complesso prodotto PuF₄3NaF è termicamente stabile anche in un' atmosfera di Fluoro.

La Separazione parziale di Nettunio dall' Uranio è possibile solo con assorbimento di NpF₆ su MgF₂. Anche se una soluzione soddisfacente per la separazione del Nettunio nella contesto FVM non è stata ancora identificata, tuttavia bisogna ricordare che le potenzialità di questa tecnologia non sono ancora state completamente sviluppate.

La purificazione finale di UF₆ da MoF₆, TcF₆, IF₅ e SbF₅ può essere eseguita attraverso la distillazione del fluoruro. La distillazione dell' UF₆ è di solito eseguita tra le temperature di 75 e 90 ° C e con una pressione tra 200-300 kPa, alla quale l'UF₆ forma una fase liquida essenziale per il processo di distillazione.

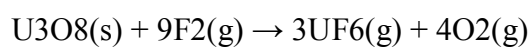
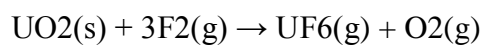
In conclusione, il Fluoride Volatility Method è di molto interesse per quanto concerne il riprocessamento di combustibile nucleari avanzati ad ossidi, metallici e sotto forma di carburi.

Le caratteristiche più importanti sono l' estrema resistenza alle radiazioni degli agenti chimici utilizzati (gas di Fluoro e fluoruri inorganici), nessuna presenza di moderatori neutronici e la compattezza di sistema.

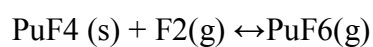
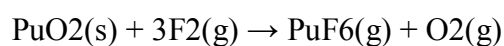
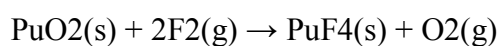
Tra i vari possibili impieghi, in questo paragrafo abbiamo presentato il suo utilizzo nella tecnologia "front-end" per il ciclo del combustibile di un MSR- An burner, dal momento che ha la capacità di convertire tutti gli ossidi in fluoruri, essendo questi i costituenti chimici della miscela combustibile in circolo in questa tipologia di reattore.

4.4 Reazioni di Fluorurazione

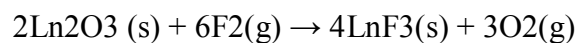
Uranio



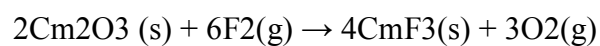
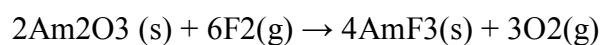
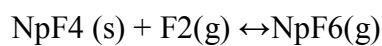
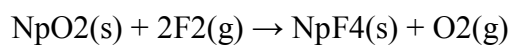
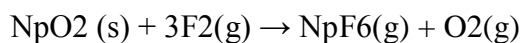
Plutonio



Lantanidi



Attinidi Minori



4.5 R&D del Fluoride Volatility Method in NRI REZ PLC

Le ultime due operazioni del processo FVM (fluorurazione e separazione) sono in fase di sviluppato presso il Dipartimento di Chimica del Fluoro NRI (Repubblica Ceca), dove è stata data vita del 2003 ad una linea di ricerca tecnologica denominata FERDA (Fluoride Experimental Research and Development Assembly). La linea serve per gli studi di processo con sostanze non radioattive e/o a bassa radioattiva e quindi può essere impiegata all'esterno di celle calde.

In Fig. 4-6, 4-7, 4-8 e 4-9 è possibile avere un'immagine della linea FERDA: i suoi componenti principali sono il fluoruratore a fiamma, tre condensatori a colonna assorbente, una colonna di distillazione munita di due condensatori adiacenti e dei serbatoi per lo stoccaggio del gas di scarico. I materiali principali per la costruzione della linea sono leghe di Nichel a causa della resistenza incredibile resistenza alla corrosione al Fluoro.

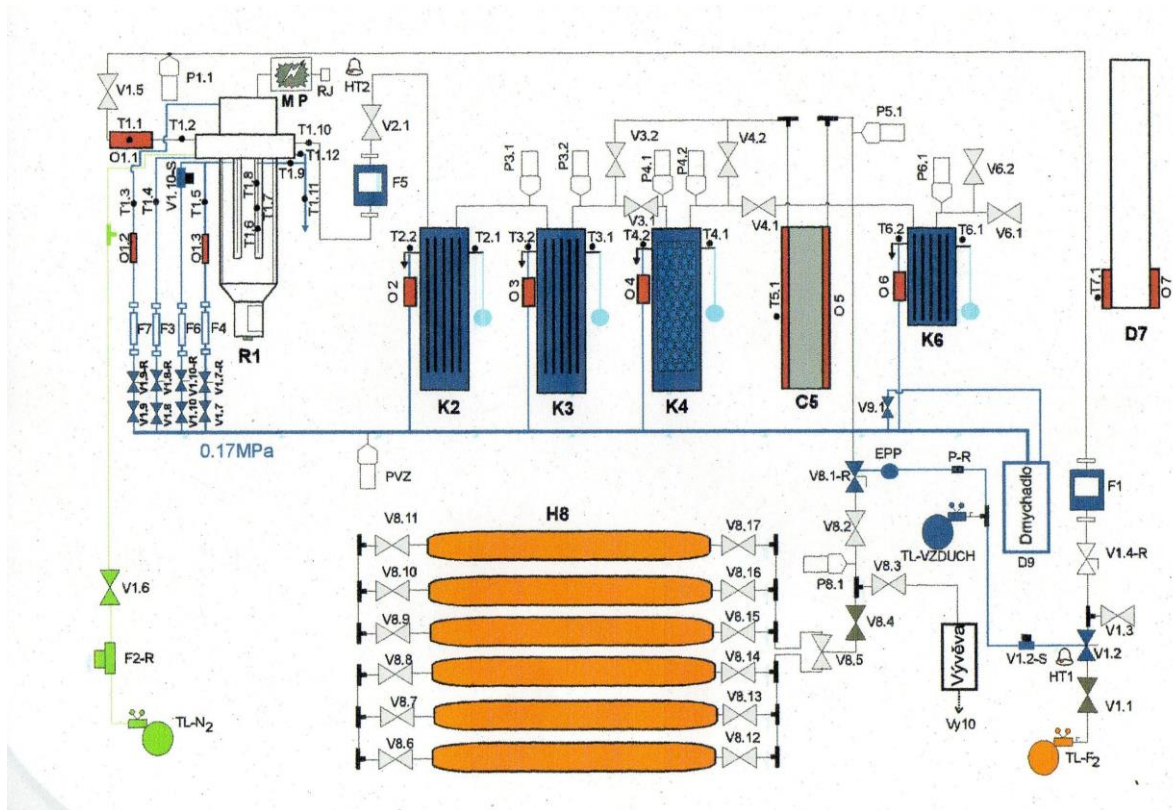


Fig. 4-6: Ferda Line

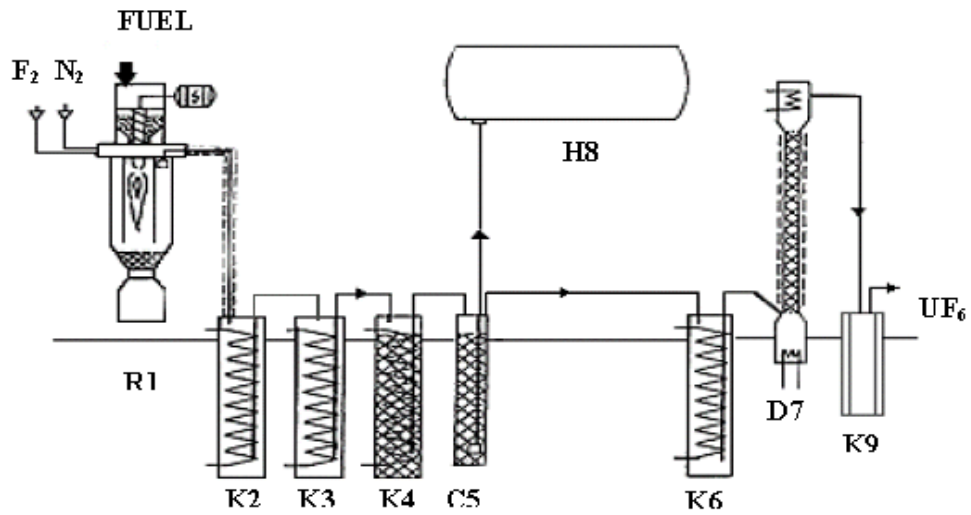


Fig. 4-7: Ferda Line

MAIN PARTS:

- EL. MOTOR WITH GEARBOX
- ♦SCREW DOSER
- ♦BODY OF THE FLUORINATOR
- ♦BURNING CHAMBER
- ♦CONTAINER FOR NON-VOLATILE FLUORIDES
- ♦METALLO-CERAMIC FILTERS
- ♦PSEUDO-FLUIDIZED BED PART
- ♦FLUORINE GAS PRE-HEATER
- ♦AIR COOLING SYSTEM
- ♦STAND FOR GAS DISTRIBUTION

MAIN STRUCTURAL MATERIALS:

- ♦ NICKEL AND NICKEL ALLOYS)

SHORT TERM CAPACITY:

3 KG /HOUR



Fig. 4-8: Flame Fluorinator



Fig. 4-9: Ferda Line

Contemporaneamente, sono in fase di studio il fluoruratore a fiamma per l'ossido di Uranio e per vari combustibili ad ossido esausto simulato, come anche le prestazioni dei condensatori. Oltre a calcoli teorici in varie condizioni (composizione, temperatura e pressione) ci sono alcune regolazioni effettuate sui condensatori. Lo studio della cinetica della reazione di fiamma è molto problematica a causa della elevata temperatura raggiunta che vieta l'impiego di tecniche standard utilizzate per gli studi di reazioni eterogenee (gas - fase solida).

Nel corso del 2006 la performance del sistema di riscaldamento del fluoruratore è stata migliorata, in modo tale che da poter raggiungere la temperatura di autoaccensione della polvere in modo più agevole.

Nel dicembre dello stesso anno, gli esperimenti con fluorurazione di ossidi di Uranio sono stati integrati da quelli con fluorurazione a ossidi misti che simulano il combustibile nucleare esausto proveniente dai reattori VVER ad acqua leggera. Dal momento che questo è stato il primo esperimento, il 4% di Uranio è stato sostituito da fluoruri non volatili che formano elementi che si compongono del 50% di Y_2O_3 , 25% di Nd_2O_3 , 20% di CeO_2 e 5% di Sm_2O_3 .

Gli esperimenti con i fluoruri volatili che reagiscono formando prodotti sono pronti per essere testati in un secondo momento, poiché questi risulterebbero probabilmente collegati ai test di preseparazione nei condensatori e di conseguenza, connessi alla funzionalità del processo di distillazione.

<u>Volatile fluorides</u>	<u>Non-volatile fluorides</u>	
UF₆	AmF₃	LaF ₃
NpF₆	CmF₃	YF ₃
PuF₆	PuF₄	InF ₃
MoF ₆	CsF	PmF ₃
TcF ₆	SrF ₂	SnF ₄
SeF ₆	ZrF ₄	RbF
TeF ₆	PrF ₃	AgF
Ru ₅	SmF ₃	BaF ₂
Nb ₅	EuF ₃	ZnF ₂
I ₅	GdF ₃	SnF ₄

Table 4.1 : Volatile e Non-Volatile Fluorides

4.6 “Back-end” technologies – Riprocessamento on-line

Il problema del riprocessamento on-line per i reattori a Sali fusi è stato ampiamente studiato da ORNL nell'ambito del programma di reattore autofertilizzante che era in corso nel 1970 -1976, con un lavoro sperimentale di ricerca e sviluppo relativa al trattamento di combustibile MSBR.

Il risultato principale del lavoro è stato un progetto preliminare di un MSBR con un ciclo del combustibile basato sul trattamento in continuo della mistura di sali, allo scopo di ottenere la separazione del Protoattinio (per il recupero successivo U-233) e la rimozione dei prodotti di fissione rappresentati dalle terre rare (Lantanidi) presenti nel combustibile circolante.

Gli obiettivi fondamentali della tecnologia radiochimica erano basati sulla scelta di un opportuno sale / metallo liquido ad estrazione riduttiva in Bismuto liquido con un sistema di estrazione multistadio in controcorrente.

Il principio dell'estrazione in Bismuto è basato sulla proprietà dello stesso che, essendo un metallo a basso punto di fusione (271 °C), è sostanzialmente immiscibile con misture di alogenuri fusi, che comprendono fluoruri, cloruri e bromuri. Il Bismuto, inoltre, ha una tensione di vapore trascurabile alla temperatura di interesse, (500 - 700 °C) e la solubilità dei metalli come Litio, Torio, Uranio, Protoattinio e le terre rare sono adeguate per le applicazioni di riprocessamento.

4.7 Diagramma di flusso concettuale per il riprocessamento di un MSBR a fluido singolo

Lo schema di flusso è proposto in Fig. 4-10: in particolare, il diagramma di flusso rappresenta un reattore MSBR da 1000 MWe ed un sale con un tasso di prelievo di 56 cm³/s che è frutto di un ciclo di processo di 10 giorni.

Poiché il programma MSRE non includeva l'operazione MSR con il ciclo al Torio-Uranio, la completa elaborazione on-line del combustibile è di più recente realizzazione e verifica. Per tale motivo, lo schema proposto da ORNL rappresenta una base significativa per tutti i nuovi progetti di reattori a sali fusi (una analisi esaustiva del sistema di riprocessamento on-line per l' MSBR presentato da ORNL sarà condotta più avanti).

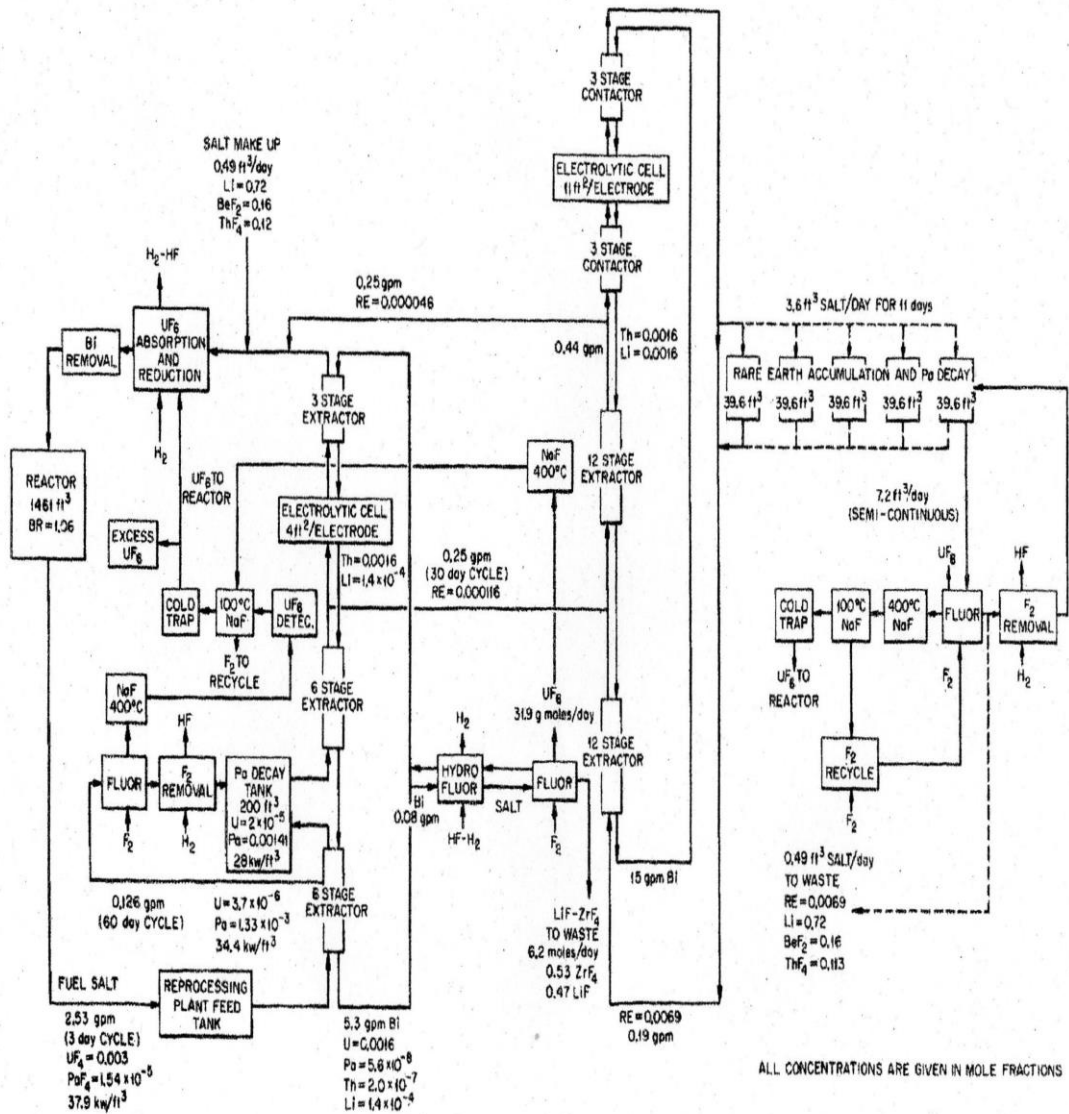


Fig. 4-10 : Flow Sheet on-line reprocessing system MSBR ORNL

4.8 Diagramma di schema concettuale (riprocessamento on-line) per gli attuali reattori MSTR/MSR a fluido singolo e doppio fluido

Grazie al lavoro di ricerca e sviluppo nel settore e particolarmente nei diversi processi elettrochimici degli ultimi dieci anni, sono state individuate alcune nuove tecniche di piroprocessamento che potrebbero essere applicate nei reattori MSTR / MSR per il ritrattamento on-line.

.

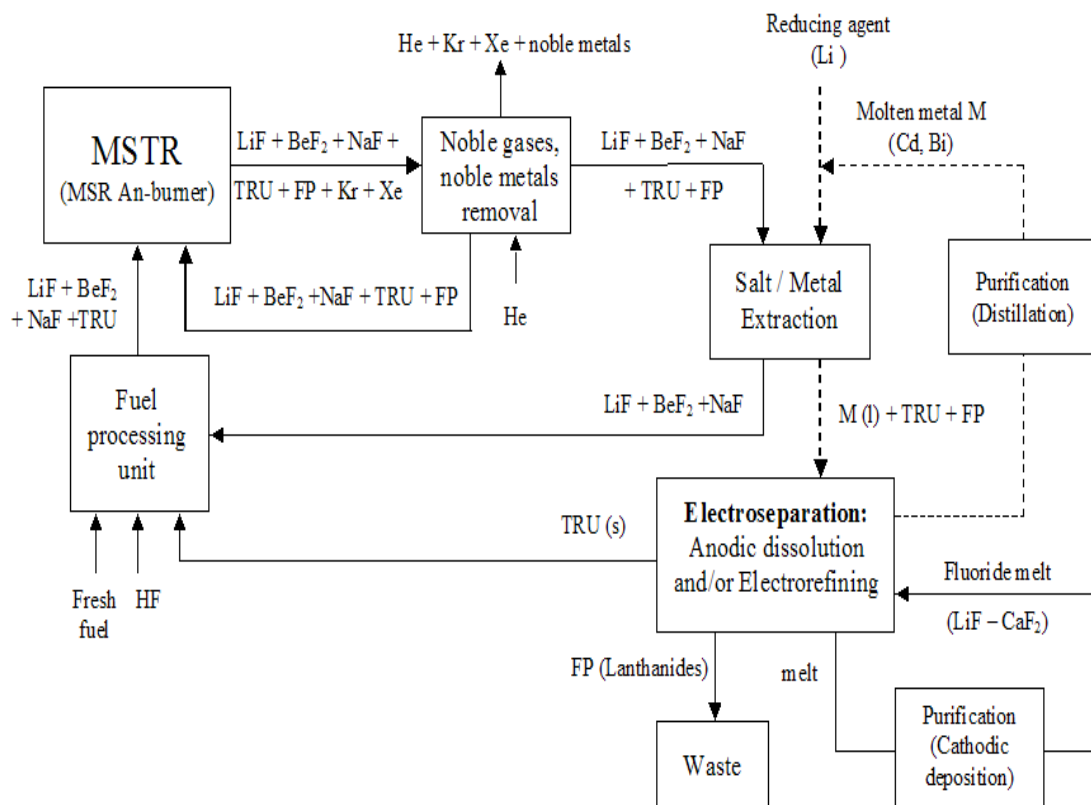


Fig. 4-11 : Flow Sheet on-line reprocessing system MSTR/MSR single fluid

Uno schema analogo è riportato in Fig. 4-12 per un reattore MSR a fluido singolo che si avvale del ciclo ^{232}Th - ^{233}U .

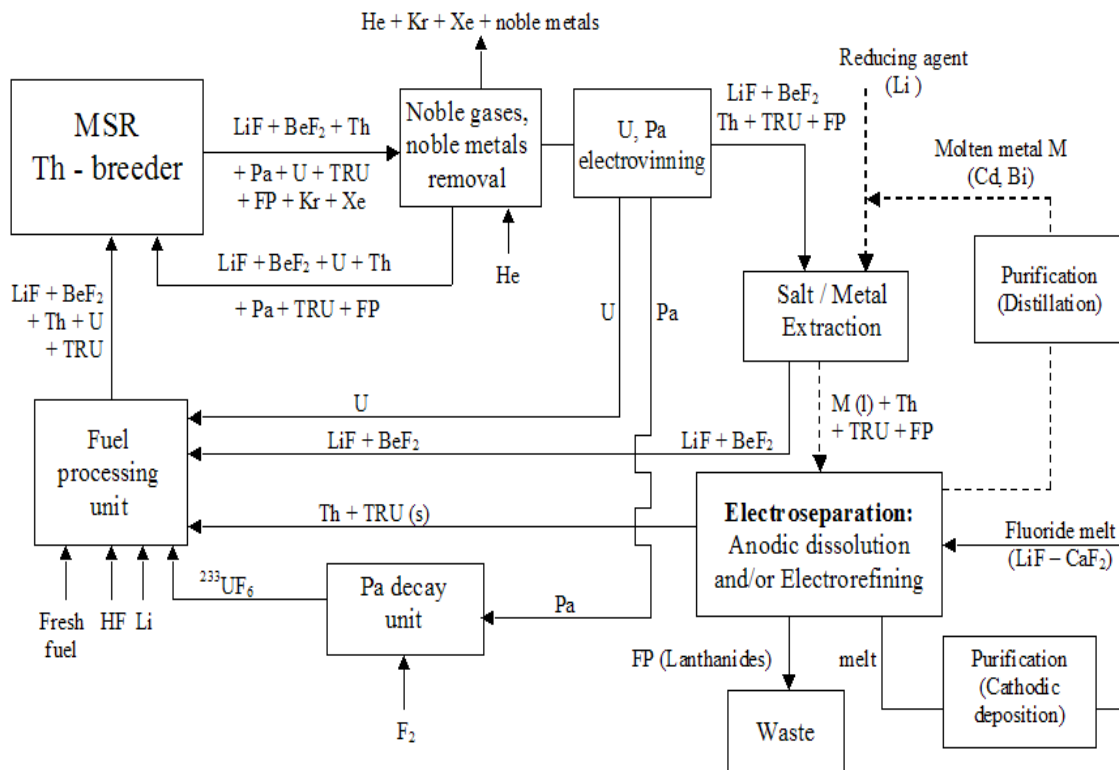


Fig. 4-12 : Flow Sheet on line reprocessing system MSR Th-breeder with ^{232}Th - ^{233}U fuel cycle single fluid

Le schede tecniche mostrate in Fig. 4-11 e 4-12 sono state originariamente progettate nella Repubblica Ceca all' interno del "Progetto Sfinge" per MSTR-SPHINX.

Ci si è basati sui risultati ottenuti nell'ambito del progetto sperimentale R & D realizzato principalmente in NRI Rez, che vede risultati in accordo con il lavoro svolto dai diversi altri istituti europei svolti per il CE / EURATOM "PYROREP" e nei progetti MOST.

Il diagramma di flusso mostrato nella Fig. 4-11 rappresenta, in qualche misura, una tecnologia alternativa per il trattamento on-line del combustibile in un MSBR.

Il motivo principale per il diverso approccio è il recente promettente sviluppo dei metodi di separazione elettrochimica .

Per quanto riguarda i reattori a Sali fusi a doppio flusso, si scindere il circuito con un fluido contenente fissile da un circuito con un fluido contenente fertile, dove si estraggono i prodotti di fissione e veleni neutronici dal primo e si esegue la rimozione del fissile U^{233} generato a trasmutazione avvenuta o del suo precursore Pa^{233} .

Come tecnologia di separazione per il ritrattamento del circuito con fluido fissile, si potrebbe pensare di utilizzare delle soluzioni molto simili a quelle proposte per il sistema a fluido singolo (evidentemente senza la separazione Pa e Th), mentre il circuito di riprocessamento del fluido fertile risulterebbe notevolmente semplificato.

In Fig. 4-13 e 4-14 si riportano i diagrammi di flusso concettuale ipotetici per la tipologia di MSR a due flussi.

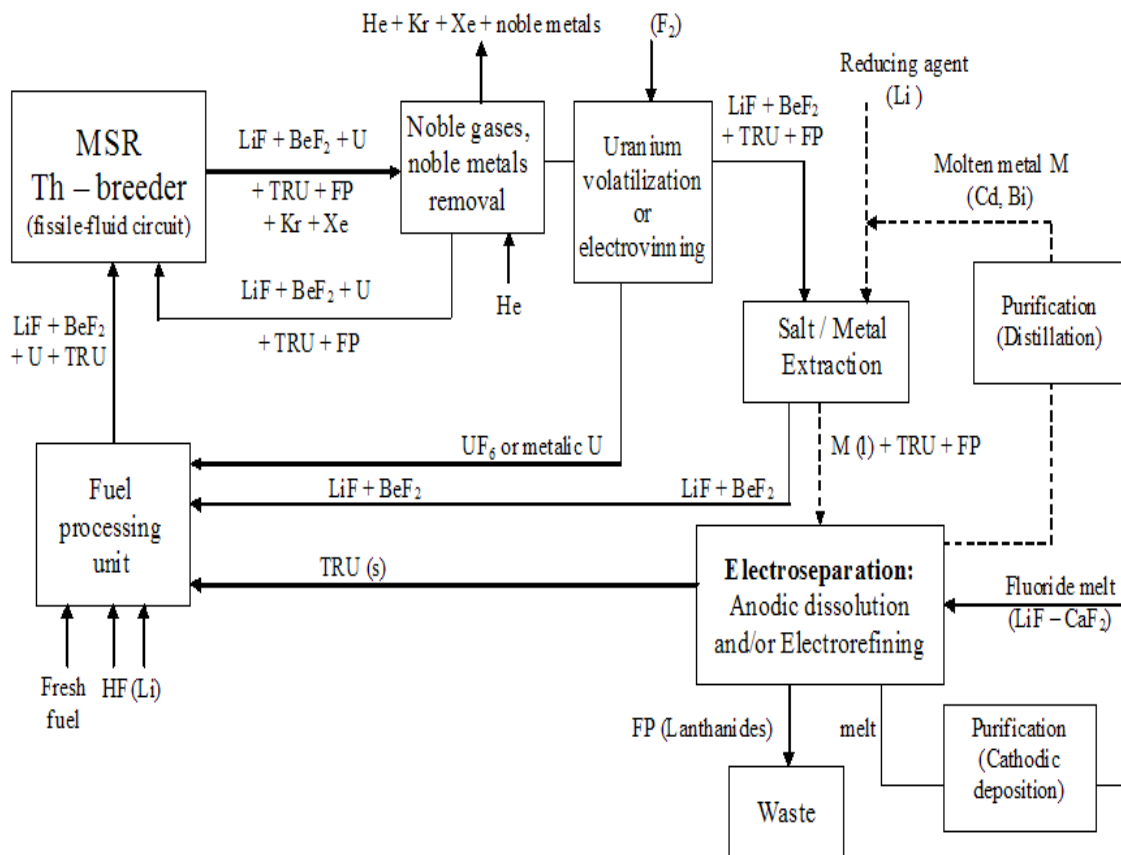


Fig. 4-13: Flow Sheet on-line reprocessing system MSR Th-breeder two fluids fissile loop

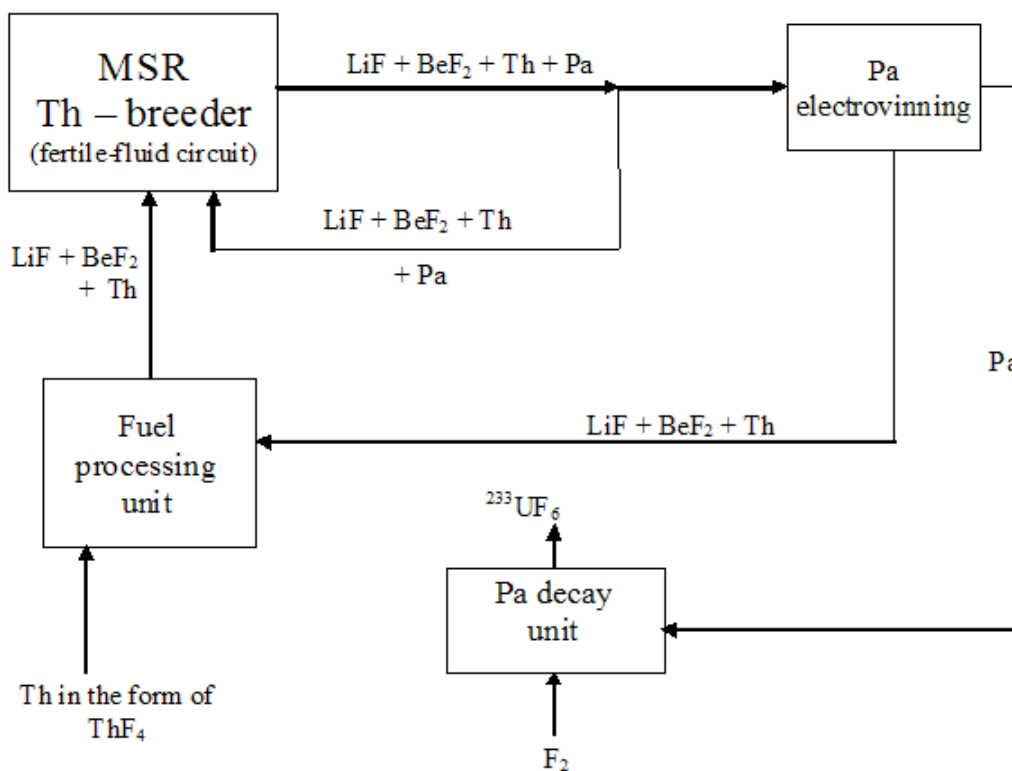


Fig. 4-14: Flow Sheet on-line reprocessing system MSR Th-breeder two fluids fertile loop

4.9 Accorgimenti per la non proliferazione e protezione fisica (PRPP)

Molta attenzione è richiesta per la gestione del Protoattinio e dell' Uranio, nonché per le tecniche di estrazione del Pa. Infatti, al fine di assicurare un buon fattore di breeding, il Pa deve essere rimosso il prima possibile.

Esistono due possibili alternative per fronteggiare il problema della proliferazione e/o favorire la protezione fisica:

1. Denaturare il ciclo del combustibile introducendo U^{238} che, tuttavia, è abbastanza problematico perché annullerebbe tutti i benefici del ciclo Th-U
2. Denaturare il ciclo del combustibile mescolando il Pa estratto con l' Uranio, una prospettiva che aumenta notevolmente la radioattività prodotta dall' Uranio prodotta dal

mescolamento di U^{233} con U^{234} e specialmente con U^{232} che genera prodotti di decadimento altamente radioattivi.

La Tecnologia per il ritrattamento del combustibile MSR è estremamente difficile da padroneggiare, la maggior parte dei passi del processo devono essere realizzati in celle calde, tutta la tecnologia on-line finale deve essere inserita nel sito di localizzazione del reattore e vi è la possibilità di denaturare l' U^{233} .

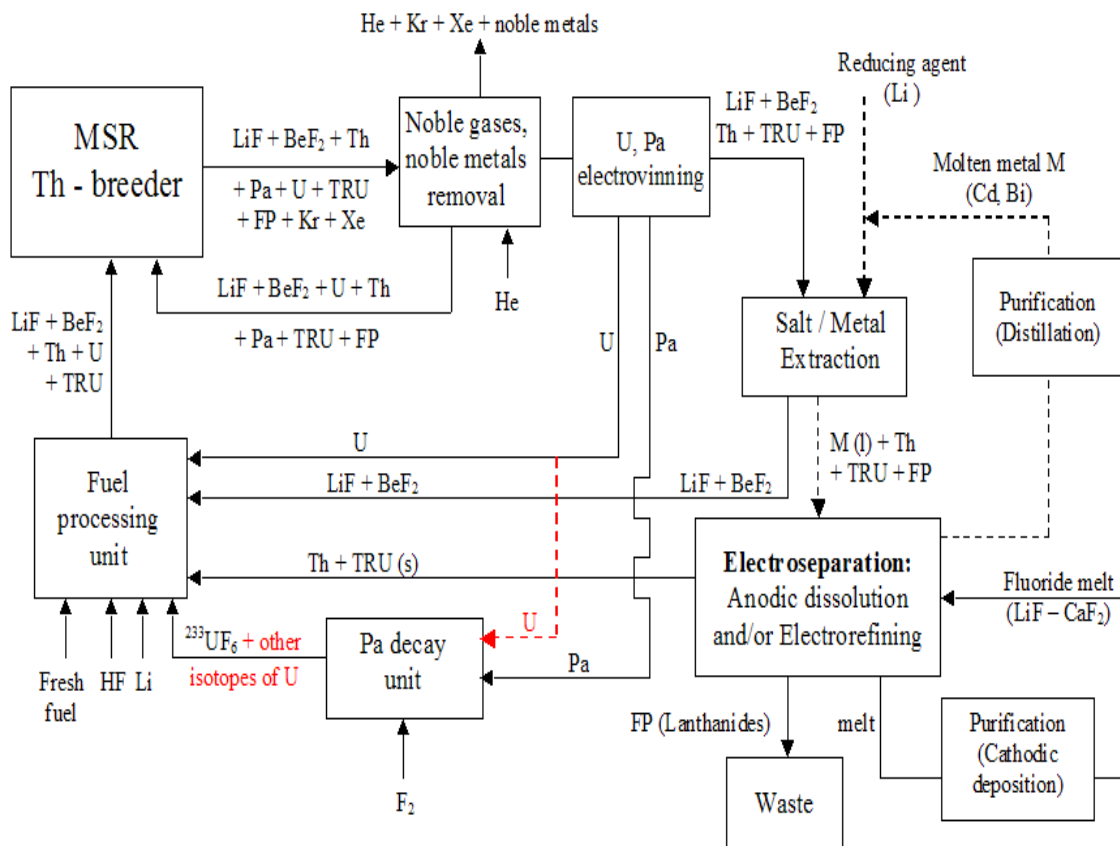


Fig. 4-15: Flow Sheet on-line reprocessing system MSR Th-breeder one fluid with PRPP

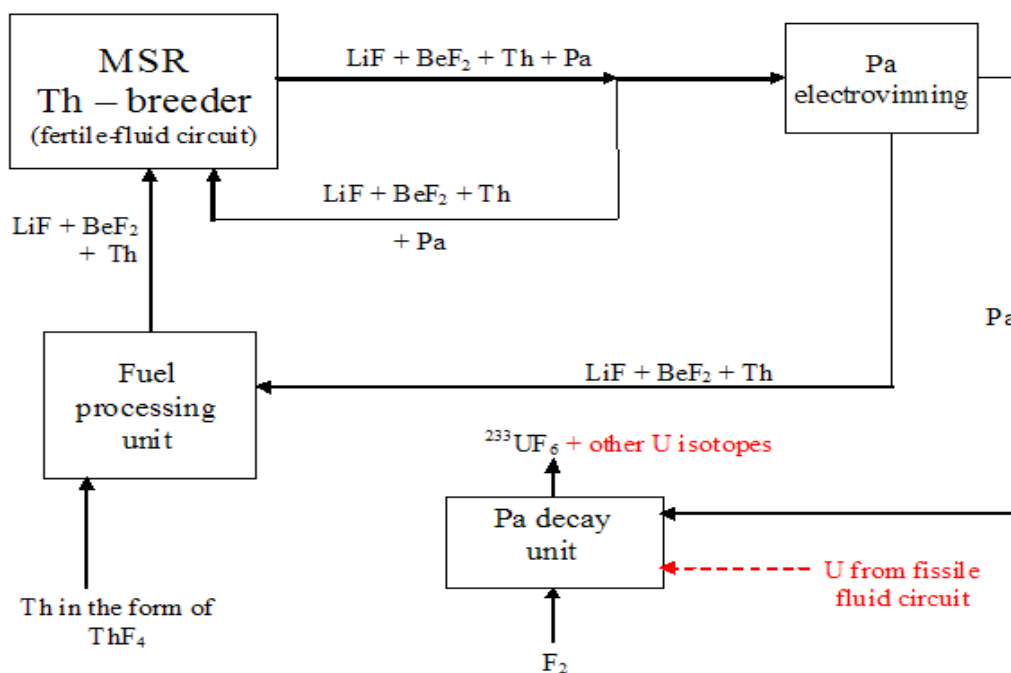


Fig. 4-16: Flow Sheet on-line reprocessing system MSR Th-breeder two fluids with PRPP

Grazie all' utilizzo del codice di calcolo Monte Carlo (MCNPX v 2.7 with ENDF/B VII library) il Nuclear Research Institute Czech Republic ha elaborato una stima dei prodotti di fissione originati in reattore e riprocessati nell' impianto di ritrattamento chimico on-line.

Nelle Fig. 4-14, 4-18 E 4-19 riportiamo i grafici riguardanti i risultati di tali studi per un MSR a doppio fluido.

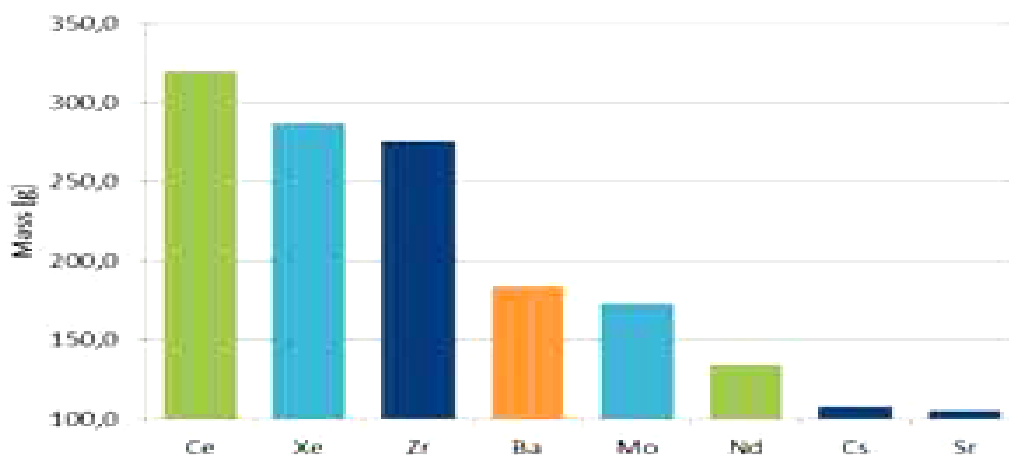


Fig. 4-17: Mass production of main fission products originated from fresh fuel after one-day reactor operation

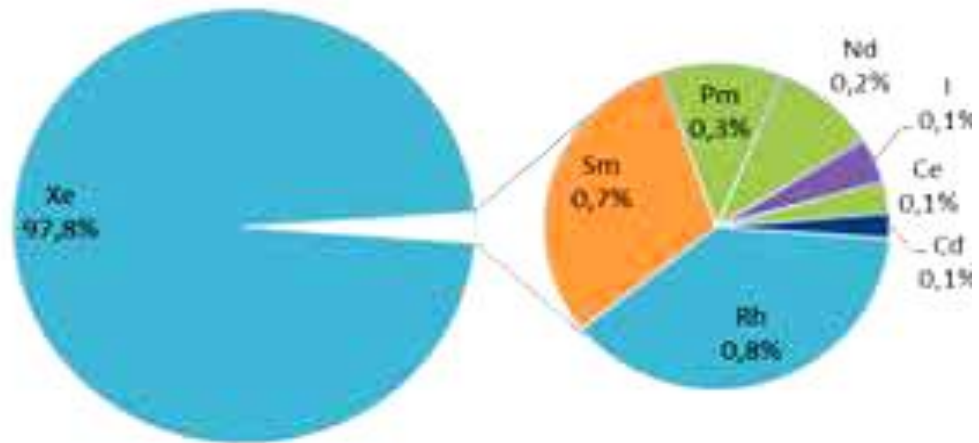


Fig. 4-18: Distribution of fission products capture rate leaving the MSR core

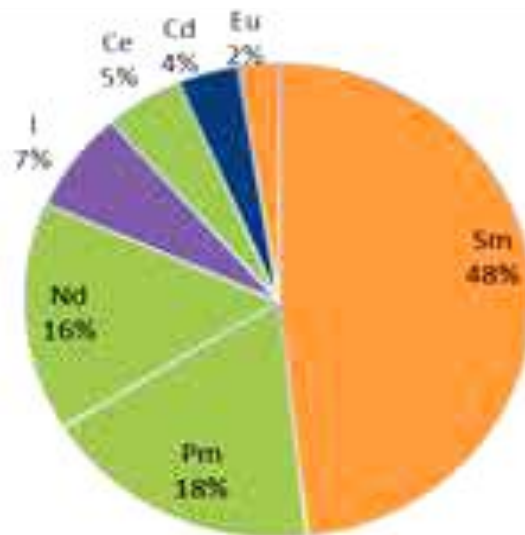


Fig. 4-19: Distribution of fission products capture rate entering the reprocessing unit

4.10 Altre operazioni di ritrattamento: processo ad estrazione riduttiva sale/metallo e metodo di dissoluzione anodica

I principi fondamentali del ritrattamento del combustibile si basano su un' opportuna combinazione del Molten Salt/ Liquid Metal Reductive Extraction method, con l' aggiunta di due tecnologie elettrochimiche, ossia metodo di dissoluzione anodica e metodo di deposizione catodica.

Nella fase di *estrazione riduttiva sale / metallo*, gli attinidi presentati nella miscela vengono rimossi insieme ai prodotti di fissione sfruttando le loro proprietà termodinamiche, le quali, non consentono una propria eventuale preliminare riduzione. Il combustibile trattato viene messo a contatto con il metallo fuso con aggiunta di Litio, che funge da agente riducente. Tutti i composti, ad eccezione degli elementi costituenti del carrier fuso, sono trasportati in forma ridotta all' interno del metallo fuso durante le diverse fasi di estrazione, mentre il sale purificato verrà trattato successivamente nella fase di preparazione del combustibile.

Il Metallo liquido contenente attinidi disciolti e prodotti di fissione viene trattato per *elettroseparazione*, dove viene processato tramite il *metodo di dissoluzione anodica*. Il Metallo liquido è poi collegato ad un anodo e i gruppi di elementi vengono selettivamente disciolti e trasportati a catodi intercambiabili che, passo dopo passo, aumentano il potenziale. Il fluoruri fusi con proprietà termodinamiche migliori (ad esempio LiF-CaF₂) rispetto a quelli impiegati nella miscela del reattore (LiF-BE₂F) sono impiegati in questa fase per supportare la procedura di trattamento senza una decomposizione. Come prodotti, si ottengono gruppi di elementi in forma metallica, che sono conseguentemente disciolti da HF ed utilizzati per la preparazione del combustibile (gruppo di attinidi) o condotti nel flusso dei rifiuti (gruppo di prodotti di fissione).

4.11 Separazione Elettrochimica

L'obiettivo principale del lavoro presentato è stato quello di valutare la possibilità di una separazione elettrochimica degli Attinidi selezionati (U, Th) e Lantanidi (Nd, Gd, Eu, Pr, La) in mezzi di sale di fluoruri fusi.

A causa della mancanza di dati termodinamici, le proprietà elettrochimiche necessarie a tali studi sono state determinate attraverso misure sperimentali, incentrate sia sulla determinazione del range di potenziale sfruttabile dal carrier a sali fusi utilizzato e principalmente, sulla determinazione dei particolari potenziali di deposizione delle specie studiate. Il loro comportamento elettrochimico è stato analizzato attraverso il Linear Sweep Cyclic Voltammetry Method in miscele eutetiche fuse di LiF-NaF-KF ad una temperatura di 530 ° C, LiF-CaF₂ a 850 ° C e di LiF-BeF₂ a 540 ° C sotto atmosfera inerte di Argon altamente puro.

Nei paragrafi successivi verrà presentato il set-up sperimentale, con particolare attenzione all' elettrodo di riferimento appositamente progettato con la coppia red-ox a base di Ni/Ni₂⁺ per le misure in mezzi a fluoruri fusi e saranno descritti i risultati ottenuti circa la possibilità di separazione di An / Ln dalla miscela a fluoruri fusi studiata.

4.12 Operazioni preliminari e cenni tecnici

Al fine di operare studi elettrochimici, è necessario individuare un adatto trasportatore fuso che funga come elettrolita a cui dovrebbero corrispondere, soprattutto, le seguenti proprietà:

- Basso punto di fusione
- Elevata solubilità dei composti studiati
- Alta stabilità elettrochimica
- Opportune proprietà fisiche (conducibilità elettrica, viscosità ecc)
- Compatibilità con i materiali strutturali impiegati in elettrochimica

Nel caso la stessa miscela venisse utilizzata come un vettore per il combustibile fuso di un MSTR, si dovrebbero rispettare anche le proprietà di alta resistenza dalle radiazioni, basse sezioni d'urto e altre caratteristiche legate al comportamento in zona attiva.

Le miscele eutettiche di LiF-NaF-KF (acronimo FLINAK, 46.5-11.5-42.0 in percentuale molare con punto di fusione a 454 ° C), LiF-CaF₂ (79.5-20.5 in percentuale molare con punto di fusione a 766 ° C) e LiF-BeF₂ (acronimo FLIBE, 67.2-32.8 in percentuale molare, con punto di fusione a 456 ° C) sono stati selezionati come elettroliti da trasporto per la realizzazione delle misure elettrochimiche.

Le prime due miscele non verranno probabilmente mai scelte come vettore del sale combustibile nel circuito primario di un MSR, ma rappresentano dei mezzi adeguati per la valutazione di base circa la possibilità di separare Attinidi e Lantanidi da Sali di fluoruri fusi.

I componenti delle miscele utilizzate, tranne per BeF₂, sono preventivamente essiccati da un processo multistadio sotto vuoto precedente la fusione, che prevede successivi innalzamenti di temperatura di 60 - 90 - 150 - 250 ° C per una durata di almeno 24 ore per ogni passo.

4.13 Attrezzature sperimentali

4.13.1 Set-up sperimentale - Cella elettrochimica e camera a guanti

Il set-up sperimentale consiste nella cella elettrochimica descritta a seguire, provvista sia di *potenziostato* ad alta potenza Wenking HP 96-20 accoppiato con un generatore di scansione analogica Wenking MVS 98 (entrambi realizzati da Bank Elektronik -Intelligent Controls GmbH, Germania), sia di un potenziostato HEKA PG 310.

Gli apparati sono collegati a PC per il controllo dei processi elettrochimici e contemporaneamente il PC permette di avere l'acquisizione e l'elaborazione dei dati attraverso software sviluppati dai produttori del potenziostato.

La cella elettrochimica è costruita con un elettrolizzatore inserito all' interno che in origine era stato specificamente progettato e prodotto. Il suo corpo è composto di un recipiente di nichel chiuso con flangia rimovibile, in cui i portaelettrodi di riferimento e gli elettrodi di lavoro e di corrente sono racchiusi internamente. Gli elementi ausiliari si trovano anche sulla flangia: un' atmosfera inerte di Argon in ingresso ed uscita è dotata di valvola di controllo con un manometro ed una sonda a termocoppia. La costruzione della cella elettrochimica e dei portaelettrodi necessita di lavorare sotto atmosfera inerte o sotto vuoto anche durante lo spostamento degli elettrodi dovuto alla particolare disposizione iniziale delle guarnizioni.

L'elettrolizzatore è riscaldato da un forno a resistenza che fornisce un campo termico omogeneo fino alla temperatura di 1000 ° C.

L'intero apparecchio è disposto all'interno di un glove-box in atmosfera di Azoto, in cui è monitorato il contenuto di umidità che, di solito, va mantenuto nell'intervallo di 10 - 20 ppm.

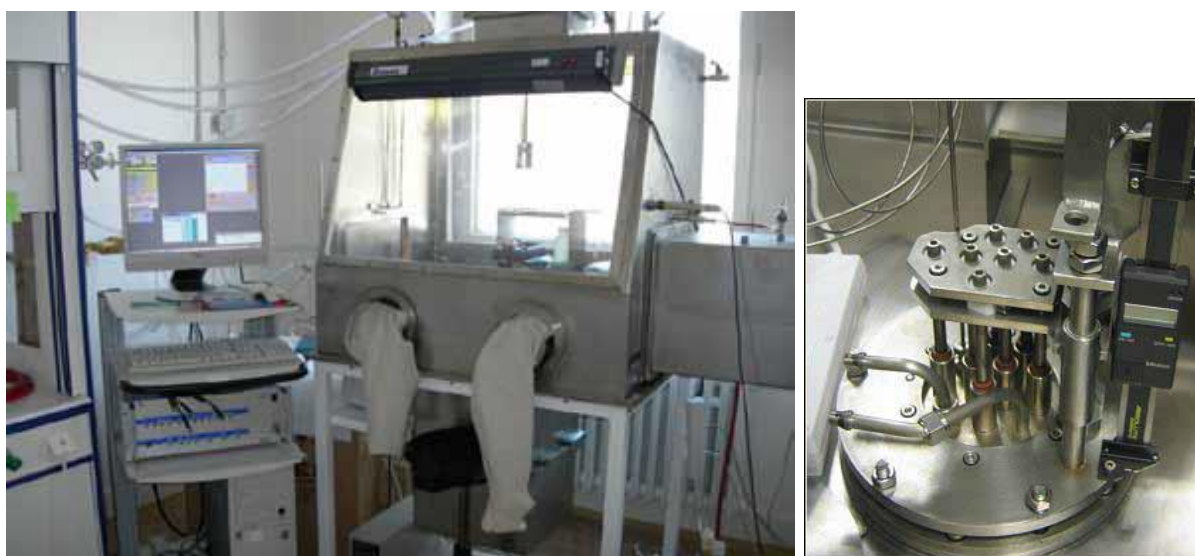


Fig 4-20 : Two nitrogen glove-boxes with built-in electrolyzers sealed by removable flange.

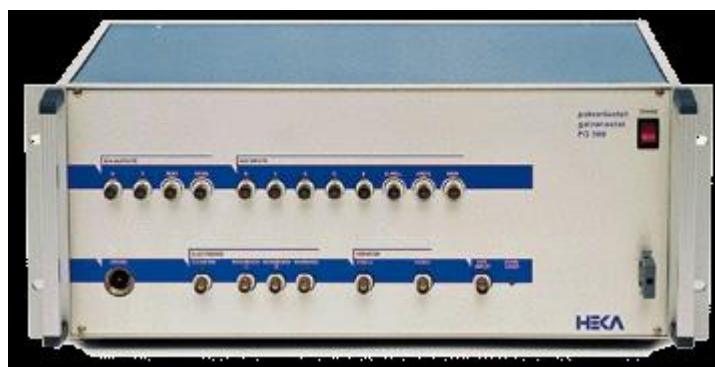


Fig. 4-21: HEKA PG 310 potentiostat
Compliance voltage : ± 20 A
Output current : ± 2 A

4.13.2 Elettrodo di riferimento

Due tipi di elettrodo di riferimento (RE) sono stati utilizzati negli esperimenti che sfruttano il comportamento della coppia red-ox di Ni/Ni_2^+ e si sviluppano per fornire misure elettrochimiche riproducibili in mezzi a sali fusi di fluoruri.

Il corpo centrale dell' RE è prodotto dalla pirolisi del nitruro di Boro, di grado HIP, riempito da una miscela di NiF_2 (1.0 soluzione molare) con lo stesso carrier fuso come quello misurato, mentre un filo di nichel è strettamente tenuto da un tirante passante attraverso un dado (entrambi da metallo Nichel puro) ed immerso nel fuso.

La differenza principale tra i due tipi RE risiede nel modo in cui avviene il trasferimento di carica elettrica tra l'interno e l'esterno del elettrodo.

Per il primo tipo RE, questo compito è svolto da un capillare mentre, per il secondo tipo, è stato inserito il cristallo singolo di LaF_3 (drogato con EuF_3), come lo ione selettivo di membrana.

Gli esperimenti realizzati hanno dimostrato una soddisfacente stabilità potenziale dell'elettrodo per misure a breve termine.

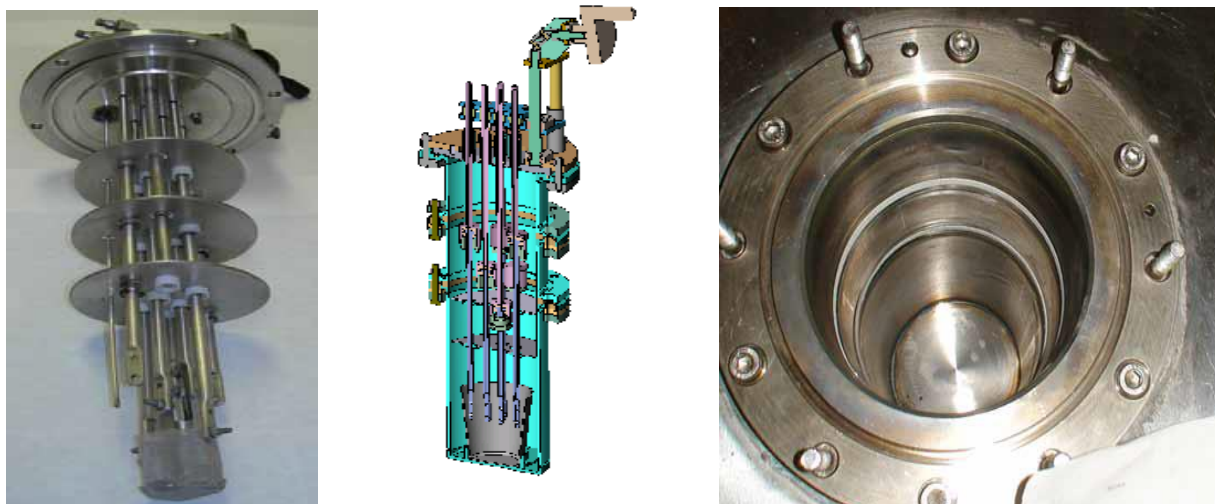


Fig. 4-22: Electrolyser made of Ni/Ni-based alloy (INCONEL 625) placed in a furnace offering homogenous thermal field up to 1000°C.

4.14 Misure Elettrochimiche

Nei capitoli seguenti verranno descritti i risultati di base delle misurazioni elettrochimiche, quando è possibile paragonare il comportamento di ogni componente con le altre miscele studiate.

Tuttavia, un preciso confronto diretto dei valori di potenziale misurato è impossibile a causa del diverso potenziale degli elettrodi di riferimento utilizzati (Ni/Ni_2^+ in FLINAK e Ni/Ni_2^+ in $\text{LiF}-\text{CaF}_2$).

Il Linear Potential Sweep Cyclic Voltammetry Method è stato impiegato come tecnica di misurazione applicata con prevalenza a velocità di scansione di 50 mV / s.

Altri studi con frequenze di scansione diverse sono stati inoltre realizzati durante gli esperimenti. I potenziali indicati di seguito si riferiscono al potenziale corrispondente all' elettrodo di Ni/Ni₂⁺ usato come riferimento.

L'atmosfera di gas di Argon altamente puro (99.998%) è stata mantenuta nella cella elettrochimica durante tutte le misurazioni realizzate e per quanto riguarda la temperatura di lavoro, questa era a 530 ° C nel FLiNAK, a 850 ° C nel LiF-CaF₂ ed 540 ° C nel FLiBE.

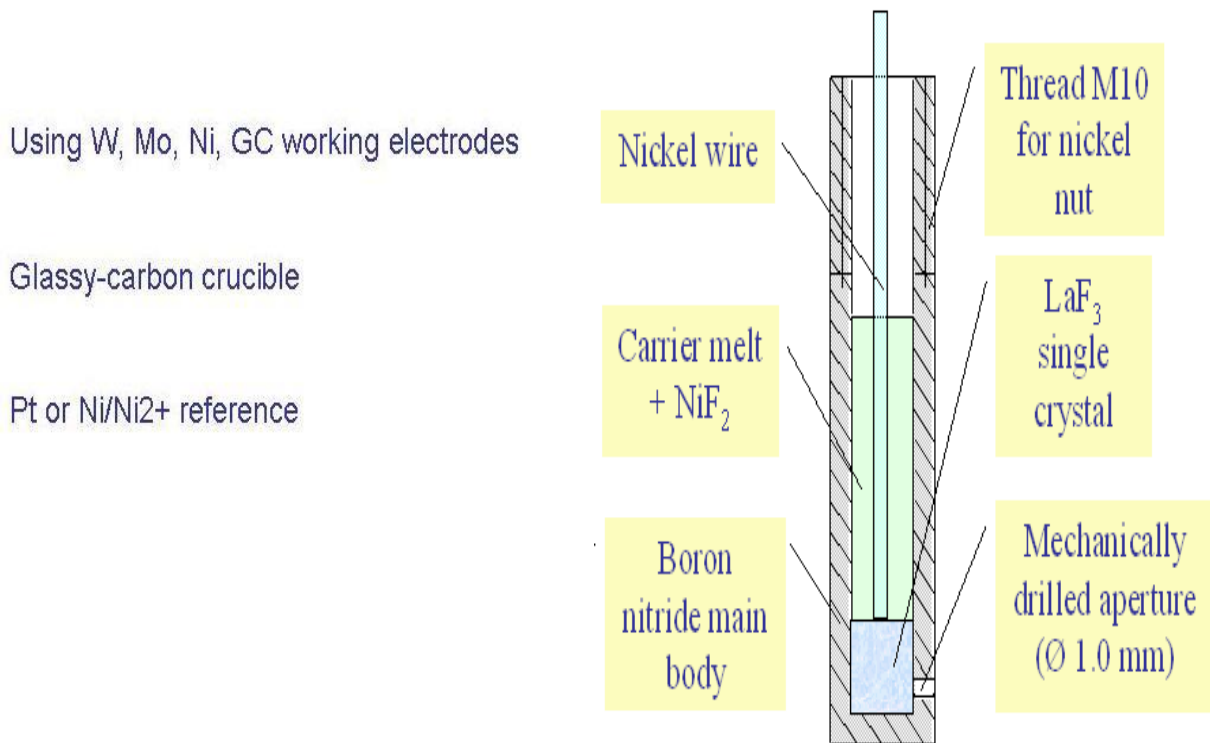


Fig. 4-23 : Electrochemical measurements in FLiNaK, FLiBe, LiF-CaF₂

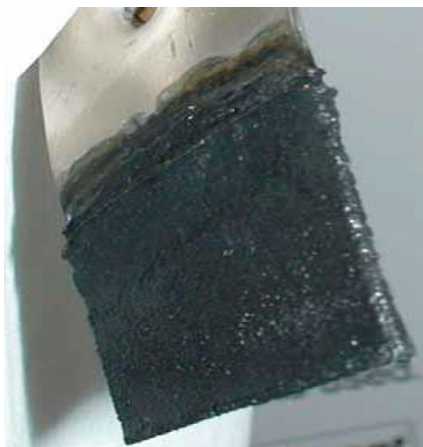


Fig. 4-24 : U deposit on Ni electrode

4.15 Miscela

Tutte e tre le miscele fuse studiate, quali FLINAK, FLIBE e LiF-CaF₂, sono state esaminate per determinare il loro intervallo di potenziale utilizzabile e anche per caratterizzare le impurità eventualmente presentati, che consentirebbe una corretta interpretazione dei picchi rilevati in corrispondenza agli elementi studiati.

Il limite catodico è caratterizzato dalla riduzione del composto più instabile costituente la massa fusa e la particolare conformazione del voltammogramma dipende dal materiale dell'elettrodo funzionante.

Tuttavia, il limite potenziale è valutato approssimativamente lo stesso per tutti i materiali studiati. Il valore trovato per un elettrodo di lavoro a Molibdeno, che era il più comune materiale per elettrodi funzionanti, è -2.05 V per FLINAK, -1.50 V per FLIBE e -2,30 V per LiF-CaF₂.

Si supponeva che le miscele fossero elettrochimicamente inattive nell' area di potenziale antecedente alla fase di decomposizione, ma questa ipotesi non è stata confermata dai dati sperimentali.

Una diminuzione graduale di corrente è stata osservata a potenziali più positivi rispetto al forte calo del voltammogramma.

Il processo è abbastanza reversibile e si genera quasi la stessa onda durante la scansione all' indietro.

La più probabile spiegazione a tale fatto risiede nella formazione di una lega in superficie attraverso il metallo ridotto con il materiale costituente l' elettrodo di lavoro, anche perché un effetto dovuto alle impurità presentati, compresa l' umidità, era stato sperimentalmente dedotto.

<i>Melt</i>	FLIBE(-Na)	E [V] vs. Ni/Ni ²⁺ in FLIBE	
<i>Studied reaction</i>	<i>mechanism</i>	<i>Potential without / with separator</i>	
Melt decomposition	one-step	-1.50	-
Uranium reduction	two-step	-0,90	-1,40
Thorium reduction	No reduction		
Lanthanides reduction (La, Nd, Pr, Gd)	No reduction		

<i>Melt</i>	FLINAK	E [V] vs. Ni/Ni ²⁺ in FLINAK		LiF-CaF₂	E [V] vs. Ni/Ni ²⁺ in LiF-CaF ₂	
<i>Studied reaction</i>	<i>mechanism</i>	<i>Potential without / with separator</i>		<i>mechanism</i>	<i>Potential without separator</i>	
Melt decomposition	one-step	-2.05/ -1,80	-	one-step	-2.30	-
Uranium reduction	two-step	-1.20/ -0,25	-1.75/ -1,54	two-step	-1.40	-1.85
Thorium reduction	two-step	-0.70	-2.00	N/A	N/A	N/A
Neodymium reduction	two-step	-1.00/ -0,70	< -2.05/ < -1,80	one-step	-2.00	-
Gadolinium reduction	two-step	-1.01 / -0,95	< -2.05/ < -1,80	one-step	-2.10	-
Europium reduction	two-step	-0.75	-1.95	one-step	< -2.30	-
Strontium reduction	not observed	<-2.05	-	N/A	N/A	N/A
Zirconium reduction	complicated	from-1.40*	-1.80*	N/A	N/A	N/A

Table 4.1 : Evaluated red-ox potentials and reaction mechanism in various carrier salts

Red-ox couple	LiF-NaF-KF		LiF-CaF ₂		LiF-BeF ₂		LiF-NaF	
	Ref.	Ni/Ni ²⁺ in FLINAK	Ref.	Ni/Ni ²⁺ in LiF-CaF ₂	Ref.	Ni/Ni ²⁺ in LiF-BeF ₂	Ref.	Ni/Ni ²⁺ in LiF-NaF
U ³⁺ /U ⁰	-1.75		-1.90		-1.4		-1.4	
U ⁴⁺ /U ³⁺	-1.20		-1.40				(-0.8) – (-1.25)	
U ⁵⁺ /U ⁴⁺	+0.40		-				not-detected	
U ⁶⁺ /U ⁵⁺	+1.40		-				not-detected	
Th ^{x+} /Th ⁰	~ -2.00		-1.70		out of window		-	
Th ⁴⁺ /Th ^{x+}	-0.70		-				-	
Nd ²⁺ /Nd ⁰	< -2.05		-2.00		out of window		out of window	
Nd ³⁺ /Nd ²⁺	~ -1.00		not-detected				-1.3	
Gd ²⁺ /Gd ⁰	< -2.05		-2.10		out of window		-1.35	
Gd ³⁺ /Gd ²⁺	~ -1.00		not-detected				-0.55	
Eu ³⁺ /Eu ^{x+}	~ -0.75		not-detected				-0.2	
Eu ^{x+} /Eu ⁰	-1.95		< -2.30				out of window	
Zr ⁴⁺ /Zr ^{x+}	-1.50		-				-	
Zr ^{x+} /Zr ⁰	-1.80		-				-	
Sr ²⁺ /Sr ⁰	< -2.05		-				-	
La ³⁺ /La ⁰	< -2.05		-		out of window		-	
Pr ³⁺ /Pr ⁰	< -2.05		-		out of window		-	
Sm ²⁺ /Sm ⁰	-0.8		-		-		out of window	
Sm ³⁺ /Sm ²⁺	out of window		-		-		-1.2	

Table 4.2 : A survey of the studied red-ox potentials

Carrier melt	Separation presumed possible	Separation presumed impossible
FLIBE	U / Th U / Nd, Gd, Sm, Eu, Pr	Nd / Gd
FLINAK	U / Th U / Nd, Gd, La, Sm, Eu, Pr, Sr Th / La, Pr, Sr, Zr, Eu	Th / Nd, Gd Nd / Gd U / Zr
LiF-CaF ₂	U / Th U / Nd, Gd, Sm, Eu, Pr Th / Nd, Gd, Sm, Eu, Pr U,Th / Nd, Gd, Sm, Eu, Pr	U / Nd Nd / Gd

Table 4.3 : Separation possibilities of selected actinides and fission products (lanthanides)

4.16 Caratteristiche elettrochimiche dell' Uranio e delle specie del Torio

Le miscele contenenti 1.0 in percentuale molare di UF₄ sono stato impiegate per gli studi elettrochimici relativi all' Uranio in tutti i carrier fusi studiati.

Il suo comportamento elettrochimico è risultato simile in ciascuna miscela, quando si è osservata una riduzione in due step fino all' Uranio metallico.

Entrambe le reazioni sembrano essere abbastanza facilmente reversibili ed in caso di FLINAK, i voltammogrammi misurati approssimano bene i presupposti teorici, essendo anche in ottimo accordo con i dati pubblicati da Clayton et al. (1974) .

Per quanto riguarda la miscela di LiF-CaF₂, il rapporto tra i massimi di densità di corrente dei picchi non corrisponde al valore atteso di 1:03, anche se la differenza di potenziale tra i picchi è quasi la stessa in entrambe le misture.

I tipici voltammogrammi dei sistemi sono indicati nelle Fig. 4-25 e 4-26. Il comportamento del Torio è stato indagato solo nel sistema FLINAK-ThF₄ (1.0 in concentrazione molare) con un elettrodo di lavoro al Molibdeno.

Secondo i risultati raggiunti, il meccanismo di riduzione elettrochimica del Torio sembra essere una reazione a due fasi, mentre la riduzione fino Torio metallico avviene quasi con lo stesso potenziale come accade per la decomposizione del carrier fuso.

Si registra una coppia di picchi nel campo dei valori elevati di potenziale, mentre il cambiamento della pendenza è avvenuto poco prima che il potenziale si venisse a trovare nell' area di decomposizione della mistura.

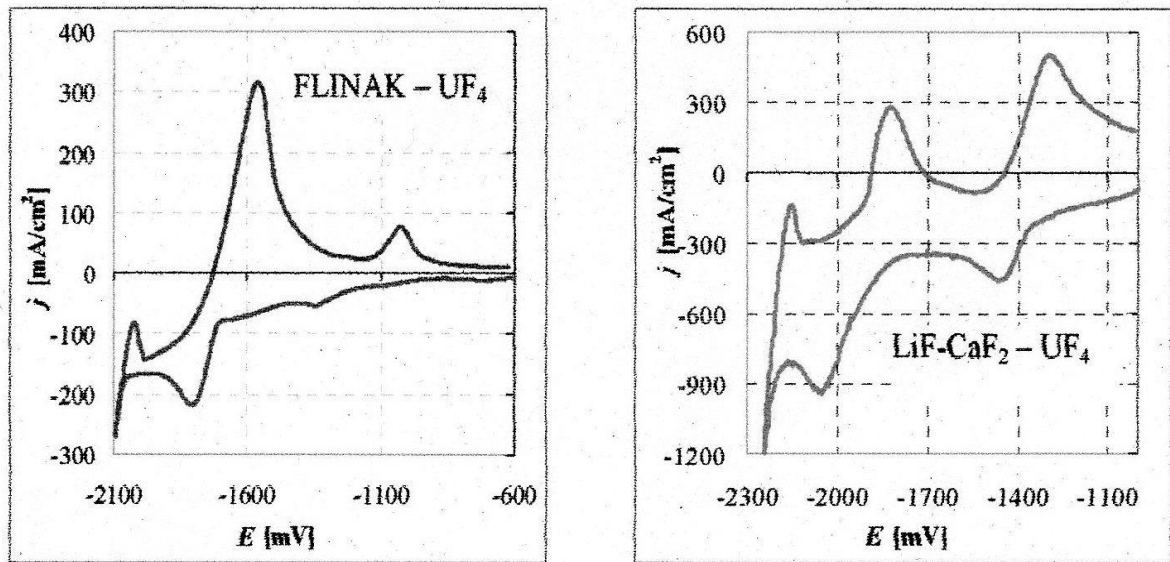


Fig. 4-25: Voltammograms of the systems FLINAK- UF_4 and $LiF-CaF_2-UF_4$ (1.0 mol. %) on Mo working electrode, scan rate 50 mV/s

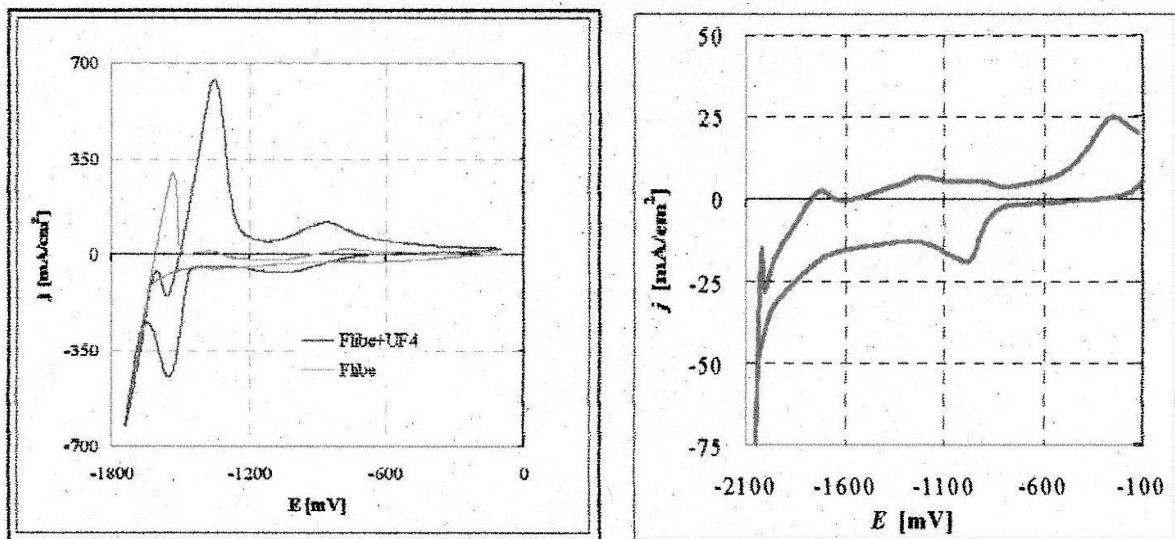


Fig. 4-26: Voltammograms of the system and FLIBE- UF_4 (1.0 mol. % left) in comparison with pure FLIBE and FLINAK- ThF_4 (1.0 mole % right) on Mo working electrode, scan rate 50mV/s

Il picco anodico corrispondente allo stripping di Torio metallico depositato è stato rilevato durante la scansione indietro dopo il picco appartenente all'ossidazione del metallo alcalino ridotto durante la decomposizione della miscela.

I voltammogrammi misurati sono qualitativamente in accordo con i dati pubblicati da Clayton et al. (1974) ed uno di questi è mostrato anche in Fig. 4-26.

4.17 Caratteristiche elettrochimiche dei Lantanidi selezionati

Il Neodimio, Gadolinio, Europio, Lantanio e Praseodimio (La e Pr sono stati studiati solo nel FLINAK) sono stati selezionati come rappresentanti del gruppo dei Lantanidi e sono stati aggiunti nel vettore fuso nella forma di trifluoruri.

Contrariamente al caso dell' Uranio, il loro comportamento elettrochimico dipende significativamente dal carrier di fuso utilizzato.

Per tutti Lantanidi misurati nel FLINAK con elettrodo di lavoro a Molibdeno, non è stato possibile rilevare la riduzione ai metalli di Nd, Gd, La e Pr, poiché queste reazioni sono ostacolate dalla decomposizione della miscela.

È stata osservata la riduzione dell' Europio, ma allo stesso modo, come nel caso del Torio, molto vicino al punto di decomposizione della miscela.

Nel caso di LiF-CaF₂, il meccanismo di riduzione ad uno stadio per Nd e Gd è stato rilevato sull' elettrodo di Molibdeno per dare una possibilità di confronto con il FLINAK.

Sono stati individuati picchi corrispondenti alla riduzione del Neodimio e del Gadolinio nella miscela di LiF-CaF₂, mentre nessuna azione elettrochimica è stata osservata nel caso dell' Europio.

Il confronto tra i voltammogrammi di Neodimio e Gadolinio studiati in entrambe le miscele (ancora nessuno studio è stato effettuato per il FLIBE) e misurati su elettrodo di lavoro a Molibdeno sono visibili in Fig. 4-27, mentre per l' Europio si guardi la Fig. 4-28 .

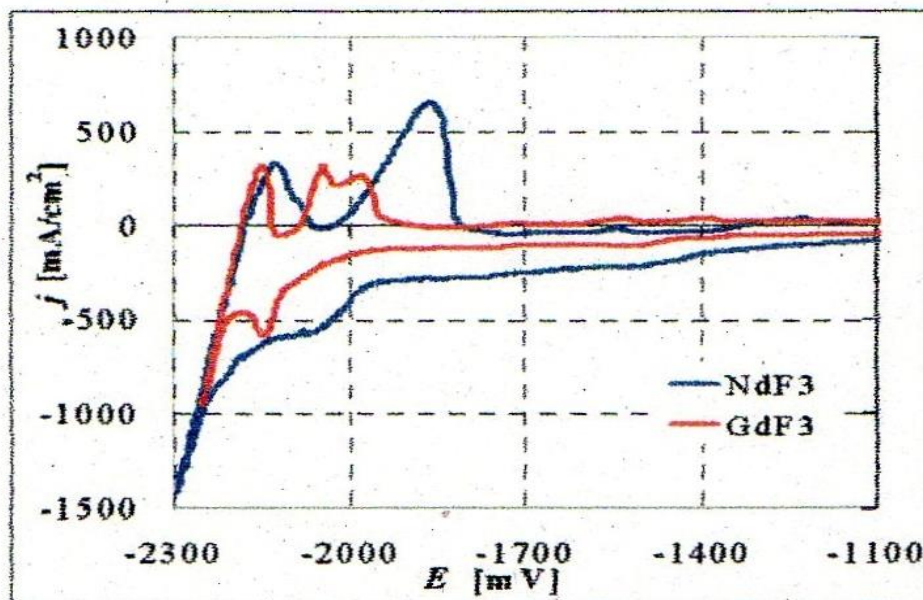


Fig. 4-27: Voltammograms of Neodymium and Gadolinium in LiF-CaF₂ (1.0 mol. %) on Mo working electrode, scan rate 50 mV/s

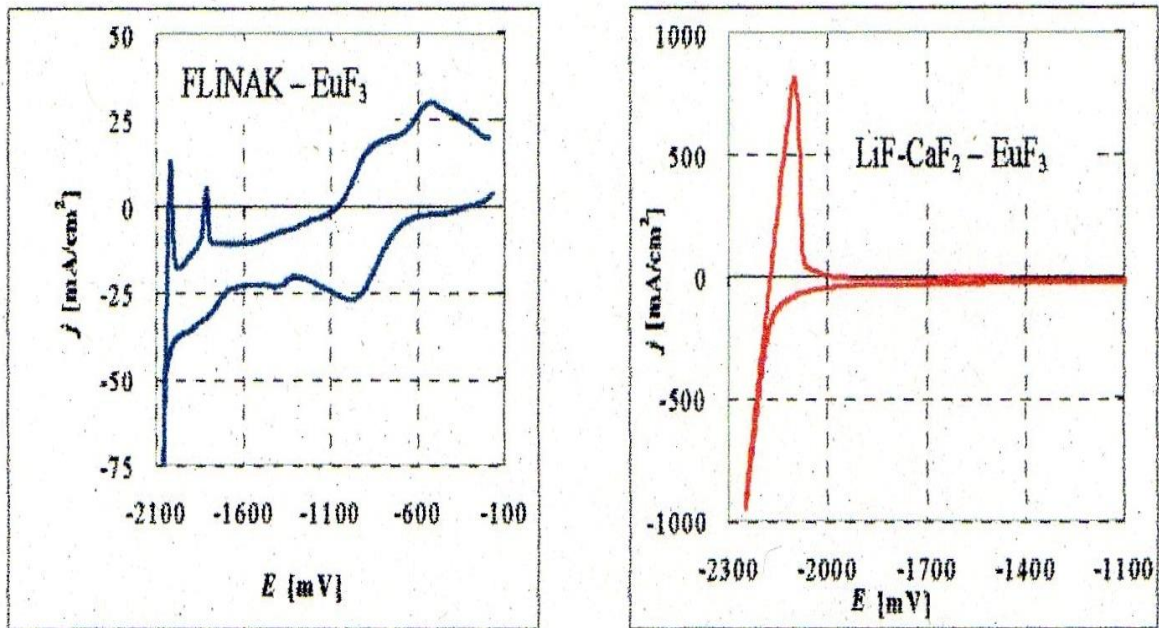


Fig. 4-28: Voltammograms of the systems FLINAK-EuF₃ and LiF- CaF₂-EuF₃ (1.0 mol. %) on Mo working electrode, scan rate 50 V/s

4.18 Valutazioni

Questo studio è finalizzato ad una valutazione sulla capacità di separazione in condizioni più vicine possibile ai parametri reali di un futuro sistema di ritrattamento per reattori MSR.

Le possibilità di separazione degli elementi studiati è stata analizzata confrontando i loro potenziali di decomposizione e considerando il meccanismo di reazione corrispondente. Tutti i vari potenziali red-ox presentati sono stati delineati tramite voltammogrammi misurati sperimentalmente utilizzando il metodo grafico. E' stato impossibile determinare l' esatta potenzialità di deposizione del Neodimio e del Gadolinio nel FLINAK e dell' Europio in LiF-CaF₂, perché i loro fluoruri sono più elettrochimicamente stabili dei rispettivi costituenti nella miscela del carrier.

Risultati analoghi sono stati ottenuti in FLINAK anche per il Lantanio e Praseodimio e per questo motivo, i loro potenziali di deposizione sconosciuti sono stati sostituiti da quelli di decomposizione della miscela al fine di un confronto.

La sintesi della valutazione dei potenziali red-ox e dei meccanismi di reazione sono riportati in Tabella 4.4 e le possibilità di separazione indagate sono riassunte nella Tabella 4.5.

La minima differenza di potenziale per il successo della separazione quantitativa è stata considerato pari a 200 mV.

Table 4.4 Red-ox potentials of studied elements in the melts FLINAK and LiF-CaF₂.

	FLINAK E [V] vs. Ni/Ni ²⁺ in FLINAK	LiF - CaF₂ E [V] vs. Ni/Ni ²⁺ in LiF-CaF ₂
Cathodic limit	-2.05 V	-2.30 V
Uranium reduction	Two-step reaction -1.20 and -1.75 V	Two-step reaction -1.40 and -1.85 V
Thorium reduction	Two-step reaction -0.70 and -2.00 V	Not measured
Neodymium reduction	Not observed	One-step reaction -2.00 V
Gadolinium reduction	Not observed	One-step reaction -2.10 V
Europium reduction	Two-step reaction -0.75 and < -1.95 V	One-step reaction < -2.30 V
Lanthanum and Praseodymium reduction	Not observed	Not measured

Table 4.5 Summary of assessed separation possibilities of studied compounds

	Separated elements	U - Nd, La, Pr	U - Gd	U - Th	U - Eu	Th - Ln	Nd, Gd, La, Pr - Eu
FLINAK	Potential difference	> 300 mV	> 300 mV	250 mV	200 mV	> 50 mV	> 100 mV
	Separation possibilities	yes	yes	yes	limit value	n/a	n/a
	Separated elements	U - Nd	U - Gd	U - Eu	Nd - Gd	Nd - Eu	Gd - Eu
LiF-CaF ₂	Potential difference	150 mV	250 mV	> 450 mV	100 mV	> 300 mV	> 200 mV
	Separation possibilities	no	yes	yes	no	yes	yes

4.19 Considerazioni

Il programma di ricerca e sviluppo svolto in NRI per le tecnologie di ritrattamento pirochimiche del ciclo del combustibile MSR si basa sui concetti di partizionamento e trasmutazione e si affida al Fluoride Volatility Method & Electroseparations come componenti chiave.

La tecnologia FVM consente il ritrattamento del combustibile nucleare esaurito da reattori ad acqua leggera e semplifica il processo di preparazione del combustibile per il Molten-Salt Transmutation Reactor.

Le sue abilità si notano anche nella potenzialità di trattamento di altri materiali come il combustibile ad ossidi dei reattori veloci e combustibili nucleari di avanzata concezione, ad esempio carburi o combustibili composti che rendono questa tecnologia come cardine dei processi attualmente utilizzati in sede industriale.

I metodi di Elettroseparazione possono essere utilizzati sia in fase di preparazione del combustibile MSTR e riprocessamento del combustibile liquido MSR.

Secondo i risultati finora ottenuti da questo studio, i metodi elettrochimici sembrano essere in grado di effettuare la separazione degli Attinidi dai Lantanidi in sali di fluoro fusi. Tuttavia, per la particolare applicazione del metodo all'interno del ritrattamento "on-line" del combustibile MSR, devono essere presi in considerazione alcuni accorgimenti importanti.

I Lantanidi dovrebbero essere rimossi dal circuito primario del MSR mentre gli Attinidi verrebbero ulteriormente processati nel nocciolo del reattore. Questa strategia è impossibile da realizzare utilizzando la tecnica studiata dell' elettrolisi potenzialmente controllata, poiché i potenziali di deposizione dei Lantanidi sono più negativi rispetto a quelli degli Attinidi.

La combinazione di una pre-riduzione di tutti gli elementi presentati e di una successiva separazione selettiva di gruppo mediante il metodo della dissoluzione anodica, si propone come soluzione adatta per ovviare a questo problema.

Capitolo 5: CHIMICA DI RIPROCESSAMENTO “ON-LINE” - Esempio MSBR ORNL

Il Molten-Salt Breeder Reactor progettato alla fine degli anni '60 da ORNL si basava su un ciclo del combustibile operante con $\text{Th}^{232}\text{-U}^{233}$, con un fattore di breeding di circa 1.06, un' inventory per il fissile di 1.5 kg/MW(e), tempo di raddoppiamento del combustibile di 20 anni e costi del ciclo del combustibile di circa 0.7 mill/kWh(e); lo start-up del reattore poteva essere realizzato con Uranio o Plutonio, con piccoli effetti sul costo del combustibile.

Il fattore di breeding, se mediato sulla vita utile del reattore, assume valori di 0.01 e 0.02 relativi al ciclo all' equilibrio.

Se utilizzato come convertitore, con un riprocessamento chimico limitato, si prevedeva che il reattore potesse conseguire un fattore di conversione di 0.8-0.9, con costi del ciclo del combustibile da 0.7 a 0.9 mill/kWh(e).

Nella tabella 5.1 riportiamo le specifiche di progetto del reattore MSBR presentato da ORNL.

In questo tipo di reattore era previsto il trattamento chimico in continuo del fuel, costituito da una miscela liquida di ${}^7\text{LiF-BeF}_4\text{-ThF}_4$ (72-16-12 mole%), contenente all' incirca 0.3 mole % di UF_4 . Il reattore e l'impianto di riprocessamento erano progettati come un unico sistema. Le principali funzioni dell' impianto di ritrattamento si concentravano sull' isolamento del Pa^{233} e sulla rimozione di terre rare generate come prodotti di fissione.

Il metodo di processamento comportava la riduzione chimica selettiva dei vari componenti in una soluzione liquido di Bismuto a circa 600 °C, utilizzando un sistema di estrazione controcorrente multistadio.

Il recupero di Uranio da fluoruri fusi attraverso volatilizzazione in UF_6 e la successiva decontaminazione di questo tramite un processo di adsorbimento-desorbimento continuo su letti di NaF è stata una pratica ben dimostrata.

Tuttavia, le prestazioni di un MSBR a fluido singolo sono risultate notevolmente migliorate se il Pa veniva rimosso dal fuel in circolazione e fatto decadere in U^{233} fuori dal nocciolo del reattore. La Fluorurazione non è stata efficace nella rimozione del Protoattinio dalla miscela di fluoruri fusi e per tal motivo, sono stati sviluppati altri processi adibiti a tale scopo.

Il Pa, facilmente separato da Uranio, Torio e terre rare, veniva immagazzinato sotto forma di sale in contenitori situati tra due contattori di estrazione e lasciato decadere in U^{233} .

Le Terre Rare si isolavano in un processo di estrazione riduttiva molto simile, sebbene questa operazione non era così semplice come per il Pa, a causa dei bassi fattori di separazione di circa 1.3-1.5 che questa hanno con il Torio.

Il processo proposto comprendeva un impiego di celle elettrolitiche al fine di introdurre simultaneamente il materiale riducente all' interno del Bismuto nel catodo e di far ritornare i materiali estratti in forma di sale dall' anodo.

La realizzazione di questo impianto di riprocessamento dipende dal buon funzionamento delle celle elettrolitiche, dallo sviluppo dei contattori sale-metallo e dalle proprietà dei materiali costituenti.

Table 5.1
Characteristics of the One-Fluid MSBR Reference Design

A. Description		B. Performance	
Identification	CC93	Conservation coefficient, [MW(th)/kg] ²	14.3
Power, MW(e)	1000	Breeding ratio	1.062
MW(th)	2250	Yield, % per annum	3.18
Plant factor	0.8	Inventory, fissile, kg	1478
Dimensions, ft		Specific power, MW(th)/kg	1.52
Core zone 1		Doubling time, system, year	22
Height	13.0	Peak damage flux, E > 50 keV, n/(cm ² sec)	
Diameter	14.4	Core zone 1	3.2 × 10 ¹⁴
Region thicknesses		Reflector	4.2 × 10 ¹³
Axial: Core zone 2	0.75	Vessel	3.7 × 10 ¹¹
Plenum	0.25	Power density, W/cm ³	
Reflector	2.0	Average	22.2
Radial: Core zone 2	1.25	Peak	65.2
Annulus	0.167	Ratio	2.94
Reflector	2.5	Fission power fractions by zone	
Salt fractions		Core zone 1	0.765
Core zone 1	0.132	Core zone 2	0.167
Core zone 2	0.37	Annulus and plena	0.056
Plena	0.85	Reflector	0.012
Annulus	1.0		
Reflector	0.01		
Salt composition, mole%			
UF ₄	0.228		
ThF ₄	12		
BeF ₂	16		
LiF	72		
Processing cycle times for removal of poisons ^a			
1. Kr and Xe; sec	20		
2. Se, Nb, Mo, Tc, Ru, Rh, Pd, Ag, Sb, Te, Zr; sec	20		
3. Pa; Cd, In, Sn; days	3		
4. Y, La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd; days	50		
5. Sr, Rb, Cs, Ba; year	5		
6. Br, I; days	5		

^aAccording to our present flow sheet, Zr, Cd, In, and Sn will be removed on a 200-day cycle, and Br and I on a 50-day cycle. The additional poisoning, however, is negligible.

5.1 Introduzione

Il reattore di riferimento è una macchina a due regioni con fluido singolo, contenente all'incirca 1500 ft³ di sale trasportatore composto dal 71.7 mole % di ⁷LiF, 16 mole % di BeF₄, 12 mole % di ThF₄ e 0.3 mole% di UF₄.

Il sistema reattore è costruito con leghe Hastelloy-N ed usa la Grafite come moderatore; precedentemente si è discusso e dimostrato che la corrosione di tale lega è molto bassa quando l' UF₃ è presente in quantità inferiori all' 1% della quantità totale di Uranio presente.

I calcoli hanno dimostrato i reattori a Sali fusi a singolo fluido progettati per operare in modo economico secondo ragionevoli densità di potenza e fuel inventories, non danno breeding a meno che i veleni neutronici quali i prodotti di fissione (soprattutto Xe e terre rare) e il Pa²³³ (che è formato da Th²³² e decade in U²³³) non vengano continuamente eliminati dal sale.

Il Protoattinio-233, che ha una sezione d'urto di cattura neutronica di 43 b, deve essere rimosso dal flusso neutronico in un breve ciclo di tempo (3-5 giorni), mentre le terre rare devono essere rimosse su un ciclo compreso tra i 38 ed i 60 giorni. Il sistema di riprocessamento chimico necessita di essere chiuso e congiunto al reattore, in modo tale da minimizzare la movimentazione del fuel.

Il sale proveniente dal reattore, anche dopo 1 h, a causa del decadimento di nuclidi a vita molto breve, possiede un tasso di generazione di calore specifico di circa 10 kW/ft³.

Il Protoattinio ed i prodotti di fissione vengono concentrati in varie stazioni del sistema di ritrattamento dando luogo a tassi di generazione di calore residuo da decadimento che sono da 3 a 5 volte questo valore: solamente il Pa isolato dall' impianto genererà 5 MW di calore di decadimento.

Così, il sistema di riprocessamento chimico deve essere progettato per gestire livelli molto più alti di radiazioni e di generazione di calore, rispetto a quelli riscontrabili nei processi acquosi di ritrattamento esistenti per il fuel esausto dei normali reattori raffreddati ad acqua.

Il processo di separazione studiato in tal sede comporta la riduzione selettiva ed estrazione a circa 600 ° C delle varie specie dal sale nel Bismuto liquido, contenente Litio e Torio come i riducenti.

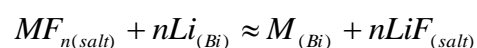
5.2 Chimica del Processo ad Estrazione Riduttiva

Il Bismuto è un metallo nobile che non reagisce con i componenti della miscela combustibile, ma è capace di dissolvere il Litio metallico, Uranio, Torio, e le terre rare in misura ragionevole (il Berillio, d'altra parte, è quasi insolubile in Bismuto).

Il Bismuto ha un basso punto di fusione (271 ° C) e un alto punto di ebollizione (1477 ° C), la sua tensione di vapore è trascurabile nell' intervallo di temperatura di interesse, ossia da 500 a 700 ° C. Queste proprietà, legate al fatto che è quasi completamente immiscibile con una notevole varietà di Sali di fluoruro fusi, lo ha reso come prima scelta per la fase metallica nel processo di estrazione riduttiva.

Le relative capacità di estrazione di Attinidi e Lantanidi sono state determinate misurando i coefficienti di distribuzione di equilibrio nel sistema bifase.

L'estrazione di un fluoruro di metallo dal sale , MF_n, attraverso una soluzione liquida di Bismuto può essere espressa come la reazione di equilibrio:



in cui n è la valenza del metallo nel sale. Una costante di equilibrio per questa reazione può essere scritta nella forma:

$$K = \frac{a_n a_{LiF}^n}{a_{MF_n} a_{Li}^n} = \frac{X_M \gamma_M a_{LiF}^n}{X_{MF_n} \gamma_{MF_n} X_{Li}^n \gamma_{Li}^n} \quad (1)$$

in cui α denota l'attività, X è la frazione molare e γ è un coefficiente di attività. Sotto la condizioni sperimentali utilizzate, α_{LiF} ed i coefficienti individuali di attività sono sostanzialmente costanti, quindi, l' Eq. (1) si riduce a:

$$K' = \frac{X_M}{X_{MF_n} X_{Li}^n} \quad (2)$$

Il coefficiente di distribuzione per il componente M è definito da:

$$D = \frac{\text{frazione molare } M \text{ nella fase di Bismuto}}{\text{frazione molare } MF_n \text{ nella fase di Sale}} = \frac{X_M}{X_{MF_n}} \quad (3)$$

Dalla Combinazione dell' Eq. (2) e (3) si ottiene:

$$D = X_{Li}^n K' \quad (4)$$

in forma logaritmica:

$$\log D = n \log X_{Li} + \log K' \quad (5)$$

Perciò, il grafico di $\log D$ a confronto col il logaritmo della concentrazione di Litio nella fase metallica (frazione molare o at.%) dovrebbe essere lineare con una pendenza pari a n .

La facilità con cui un componente può essere separato da un altro è quindi indicata dal rapporto dei rispettivi coefficienti di distribuzione, nell' esempio, dal fattore di separazione α .

Se il fattore di separazione per due componenti designati A e B ($\alpha = D_A / D_B$) è 1, allora non è possibile alcuna separazione; maggiore è la deviazione del valore di α da 1 e più facile risulterà la separazione.

I dati ottenuti a 600 ° C utilizzando LiF-BeF₂-ThF₄ (72-16-12 mole%) come fase sale sono riassunti in Fig. 5-1 e messi sul grafico come $\log D$ vs $\log C_{Li}$.

Le pendenze delle linee indicano che, nelle condizioni di impiego, lo Zirconio, il Torio, ed il Protoattinio esistono come specie tetraivalenti nel sale, mentre l' Uranio, il Plutonio e le terre rare sono trivalenti, ad eccezione dell' Europio che è ridotto allo stato bivalente prima dell'estrazione. L' Uranio e lo Zirconio sono le specie mostrate che vengono ridotte più facilmente, infatti, tranne che per la differenza di valenza, il loro comportamento è quasi identico. Così lo Zirconio, che è un prodotto di fissione di resa elevata, sarà estratto insieme con l' Uranio nel processo ad estrazione riduttiva.

L' Uranio ed il Protoattinio possono essere agevolmente separati e sotto le adeguate condizioni, sarà anche possibile la separazione Pu-Pa.

Sotto una prevista condizione di funzionamento, in cui D_U è circa 1, i fattori separazione U-Pa e Pa-Th sono di 100 e 3000 rispettivamente e questi fattori di separazione sono alla base per lo schema di flusso della separazione del Protoattinio.

Come indicato nella Fig. 5-1 e come illustrato in scala ingrandita in Fig. 5-2, i fattori di separazione tra terre rare-Torio sono solo nel range di valori compresi tra di 1.3 e 3.5 nelle condizioni di funzionamento di progetto ($C_{LI} > 0.1$ at.%), cosicchè la rimozione delle terre rare attraverso il metodo di estrazione riduttiva sarà molto più difficile di quanto sia l' isolamento di Pa.

Come descritto in precedenza, la maggior parte dei componenti di interesse sono sufficientemente solubili nel Bismuto. Il Torio è il meno solubile dei componenti estraibili, infatti la sua solubilità a 600 °C è di circa 1800 ppm in peso, mentre per quanto riguarda l' Uranio ed il Plutonio (che possono essere utilizzati come fissile per l'avvio di un MSBR) la loro solubilità è maggiore di quella del Torio di cinque volte.

Recenti studi, infine, hanno dimostrato una solubilità del Pa nel Bismuto di circa 1200 ppm in peso a 500 °C e maggiore di 2100 ppm a 600 °C. Ipotizzando che l'effetto della temperatura sulla solubilità tra 500 e 700 °C è circa lo stesso che si verifica per altri metalli attinidi, la solubilità del Protoattinio si stima essere di circa 4500 ppm a 600 °C, facilitando notevolmente il processo di estrazione.

La Solubilità della maggior parte dei componenti di interesse principale nel Bismuto sembra essere abbastanza elevata per favorire l' applicazione del processo. Il Nichel, infatti, è l' unico componente incontrato finora che provoca un effetto marcato: la presenza di un minimo di 100 ppm in peso di Nichel in soluzione di Bismuto che è vicino alla saturazione con il Torio può causare la precipitazione di un composto non solubile intermetallico di Nichel e Torio.

Di seguito, verrà descritto il metodo per la rimozione del Nichel.

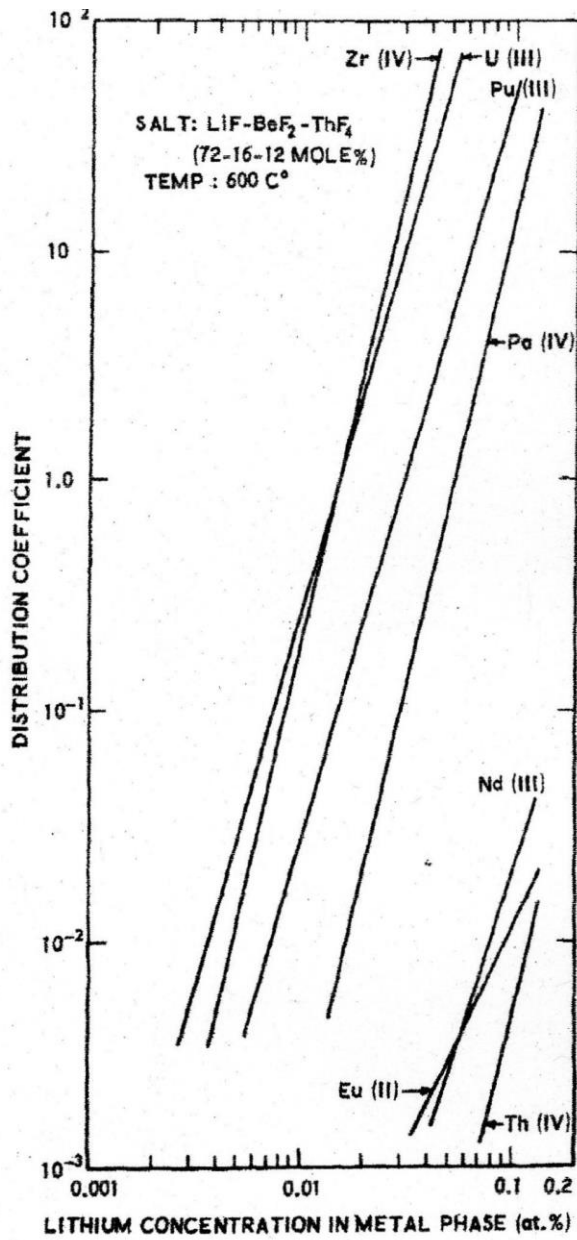


Fig. 5-1: Distribution coefficients of major components between a bismuth phase and a single-fluid MSBR salt.

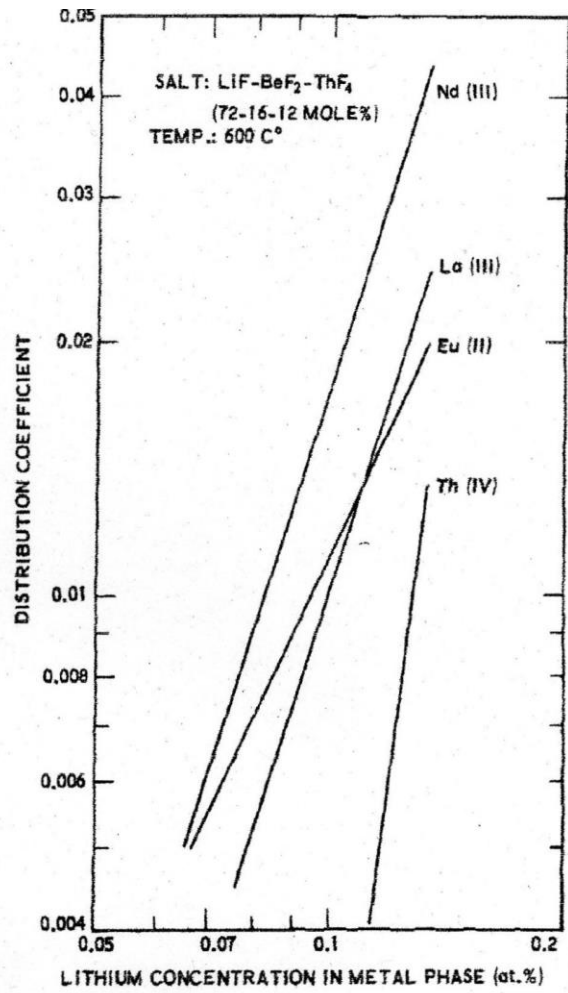


Fig 5-2: Distribution of thorium and selected rare earths between a single-fluid MSBR salt and a bismuth phase.

5.3 Diagramma di flusso concettuale di processo

Le principali caratteristiche ingegneristiche del processo sono schematizzate attraverso il diagramma di flusso concettuale mostrato in Fig. 5-3.

Nel processo analizzato, la miscela combustibile proveniente dal reattore e dopo essere stata raffreddata per un'ora, entra dalla parte inferiore del sistema di isolamento del Protoattinio ad una velocità di 2.5 gal / min :questo sistema consiste di due estrattori da 7 pollici di diametro e sei fasi ciascuno.

Gli estrattori sono a loro volta separati da un serbatoio di decadimento di 200 ft³ e l'Uranio viene estratto dalla miscela di sali fusi nel Bismuto mentre il Pa è concentrato ed intrappolato nel serbatoio decadimento, dopo essere continuamente rimosso dal reattore in un ciclo di durata dai 3 ai 5 giorni.

Tale serbatoio è in realtà uno scambiatore di calore adibito alla rimozione del calore prodotto dal Pa durante il decadimento.

Il Bismuto è sempre in circolo attraverso i contattori del sistema di isolamento del Protoattinio e nelle celle elettrolitiche. Sull'anodo della cella, l'Uranio presente nel Bismuto viene ossidato in U₄⁺, che si trasferisce al flusso di sale da reintegrare in reattore.

Nella parte del catodo della cella, il Th₄⁺ ed il Li⁺ presenti nel sale sono ridotti in metalli che si dissolvono nel Bismuto. La risultante soluzione di Th-Li-Bi scorre nella parte superiore dell'estrattore superiore.

Un piccolo flusso laterale del sale proveniente dall'estrattore inferiore viene fluorurato al fine di rimuovere l'Uranio nella forma di UF₆ per scopi di controllo; la fluorurazione rimuove anche Iodio, Bromo e Ossigeno dalla miscela trattata.

Dopo il trattamento effettuato per rimuovere tracce di Fluoro, il sale viene restituito al serbatoio di decadimento, l'UF₆ viene decontaminato dai prodotti di fissione attraverso il passaggio in letti caldi di fluoruro di sodio e viene poi raccolto dopo un successivo transito attraverso un idoneo monitoratore di concentrazione. La maggior parte dell'UF₆ è assorbita nel sale, ridotto con l'Idrogeno a UF₄ e rintrodotto nel reattore.

L'Uranio in eccesso viene rimosso e possibilmente riutilizzato per diversi scopi (anche venduto). La tecnologia di Fluorurazione delle miscele di sali fusi per il recupero dell'Uranio e per la decontaminazione è ben consolidata.

Esperimenti in scala ridotta hanno dimostrato che è possibile effettuare una fluorurazione in continuo e che UF₄ solubile è prodotto quando l'UF₆ è assorbito nel sale in presenza dell'Idrogeno. Nelle operazioni precedenti, la corrosione del contenitore potrebbe essere un fenomeno grave e di conseguenza, va considerata la protezione della parete con uno strato di sale congelato.

Il flusso di Bismuto trasporta l'Uranio dal primo stadio dell'estrattore inferiore alle celle elettrolitiche in cui lo stesso viene, poi, ossidato.

Circa l'1% di questo flusso viene trattato in continuo con fluoruro di idrogeno in presenza di un sale per rimuovere i prodotti di fissione (Zr, Zn, Ga, Cd e Sn) e i prodotti di corrosione (Fe, Ni e Cr). Dopo la Fluorurazione effettuata per rimuovere l'Uranio, il sale è scartato come rifiuto. Questa operazione rimuove il prodotto di fissione dello Zirconio su un ciclo di 200 giorni.

Una riduzione del tempo di ciclo può essere necessaria se la concentrazione del Nichel o di altri contaminanti cresce in maniera eccessivamente. L' Idrofluorurazione di questo flusso laterale di Bismuto potrebbe fornire un metodo per rimuovere il Plutonio dal circuito primario di un MSBR avviato dal Plutonio stesso.

Il flusso di sale che lascia il sistema di isolamento del Protoattinio non contiene solo tracce di Pa e U, ma contiene praticamente tutte le terre rare. Una porzione di questo flusso di sale è filtrata ed inviata al processo di estrazione riduttivo atto ad isolare le terre rare. Il sistema di estrazione delle terre rare si differenzia dal sistema di isolamento del Protoattinio nel fatto che la più alta concentrazione di terre rare si riscontra alla fine nella zona più bassa del contattore piuttosto che al centro, dove viene fatto entrare il flusso di sale di alimento.

Alcuni calcoli hanno dimostrato che un contattore a 24 teoriche fasi di estrazione, con un rapporto di portata Bismuto/Sale di 80, produrrebbe un sale di scarto con una concentrazione di terre rare 60 volte maggiore rispetto alla miscela circolante in reattore.

Il tasso di produzione del sale di scarto è impostato in modo tale da consentire una efficace rimozione delle terre rare su un ciclo di 50 giorni.

A tale ritmo, la perdita di neutroni a causa delle terre rare presenti nel reattore è mantenuto ad un livello accettabile ed i prodotti di fissione quali metalli alcalini e terre alcaline (che rimangono nel sale tutta la durata del processo) vengono rimossi dal reattore su un ciclo di 8 - 10 anni. Il sale di rifiuto avrebbe un tasso di produzione di calore di 17 kW/ft^3 e dovrebbe essere confinato per il decadimento radioattivo, mentre il sale combustibile ritrattato conterrà una piccola ma sconosciuta quantità di Bismuto che dovrà essere successivamente rimossa per evitare che la miscela di Sali riprocessata possa dare origine a fenomeni di corrosione nelle leghe Hastelloy al momento del reintegro in reattore.

Tuttavia, non tutti i prodotti di fissione aventi una significativa sezione d'urto di cattura neutronica possono essere rimossi dal processo di estrazione riduttiva; ad esempio, Xenon, Krypton, e Trizio saranno rimossi come gas dal reattore su ciclo di 1 minuto grazie all' Elio introdotto.

L'esperienza con il MSRE ha dimostrato che i prodotti di fissione nella forma di metalli nobili (ad esempio Mo, Ru, Tc, Rh, Mb e Bd) non sono presenti nel sale come fluoruri ed invece, a quanto pare, esistono nello stato metallico a causa della condizione che ne favorisce la riduzione nel reattore. Una parte di questi metalli è depositata sulle superfici della Grafite e delle leghe Hastelloy, mentre il resto è presente in fase gassosa sotto forma di fumo. Si stima che almeno la metà dei metalli nobili verrà rimossa da MSBR con l' Elio di spurgo.

Perciò, il sistema di abbattimento gas del reattore deve essere progettato per gestire una quantità significativa di prodotti di fissione gassosi ed in forma di particolato.

5.4 Isolamento del Protoattinio

I dati dei coefficienti di distribuzione per i componenti di interesse (Fig. 5-1) ci forniscono una solida base per il calcolo delle separazioni ottenibile in un sistema multistadio di estrazione in controcorrente.

Un tipico insieme dei profili di concentrazione per questo sistema con sei stadi a valle del serbatoio di decadimento e sei stadi a monte, è mostrato in Fig. 5-4. I punti oltre il margine sinistro della figura rappresentano la composizione del sale combustibile del reattore che entra nel sistema di estrazione.

Le concentrazioni massime dell' Uranio, del Protoattinio e del Torio in fase metallica sono limitate dalla solubilità del Torio in Bismuto, che, d' altra parte , governa il rapporto della portata di flusso Sale-Bismuto.

La concentrazioni di Pa sia nella fase di sale che in quella di metallo sono massime in prossimità del serbatoio di decadimento, dove la concentrazione di Protoattinio nel sale è di due ordini di grandezza superiore a quella della miscela combustibile entrante nell'estrattore. Convogliando il flusso di sale ad elevata concentrazione di Pa verso il serbatoio di decadimento da 200 ft³, si ottiene la ritenzione di una quantità maggiore del 90% del Pa (presente in reattore e nel sistema di riprocessamento) nel serbatoio, ottenendo così esigue perdite neutroniche dovute a catture da parte del Protoattinio.

Il profilo di concentrazione (Fig. 5-4) rappresenta una stato stazionario in condizioni quasi ottimali; tuttavia, due effetti significativi non sono facilmente evidenti in questa rappresentazione. Il primo è che il profilo è molto sensibile alla quantità di riducente che entra nel sistema e per questo motivo, un piccolo errore nella quantità presente causato da un cambiamento nella concentrazione di riducente nel Bismuto o da una variazione nel rapporto della portata di flusso, potrebbe cambiare la posizione del Pa. L'effetto netto potrebbe essere l' eventuale ritorno di tutto il Protoattinio nel reattore.

Il secondo effetto è l' influenza stabilizzante sul sistema della capacità fornita dal grande volume di sale nel serbatoio di decadimento; l'effetto della portata su un sistema a stato stazionario è mostrato in Fig. 5-5, dove la linea tratteggiata rappresenta il funzionamento nella modalità sopra descritta.

La concentrazione di Pa nel reattore diminuisce fino ad un optimum dal quale, sotto una semplice analisi a regime stazionario, una variazione di portata piccola come l' 1% potrebbe dare un aumento di dieci volte nella concentrazione del Pa presente nel reattore nel caso in cui la portata fosse bassa, o una triplicazione se il suo valore fosse elevato.

Inoltre, la rimozione di una piccola quantità di Uranio, per esempio per fluorurazione del 2% del sale in entrata nel serbatoio di decadimento, darebbe notevole rilievo alla sensibilità del sistema di controllo (Fig. 5-5).

I profili tipici di concentrazione (Fig. 5-4) dimostrano che la variazione di concentrazione dell' Uranio cambia rapidamente da uno stadio all' altro in prossimità del serbatoio di decadimento e che tale variazione è anche sensibile ai rapporti di portata . Infatti, la concentrazione di Uranio scende a 0.0005 della sua concentrazione nel reattore quando la portata Bismuto è leggermente superiore a quella ottimale e cade con un fattore di 400 con l' aumento dello 0,1% nella portata di Bismuto vicino al valore ottimale.

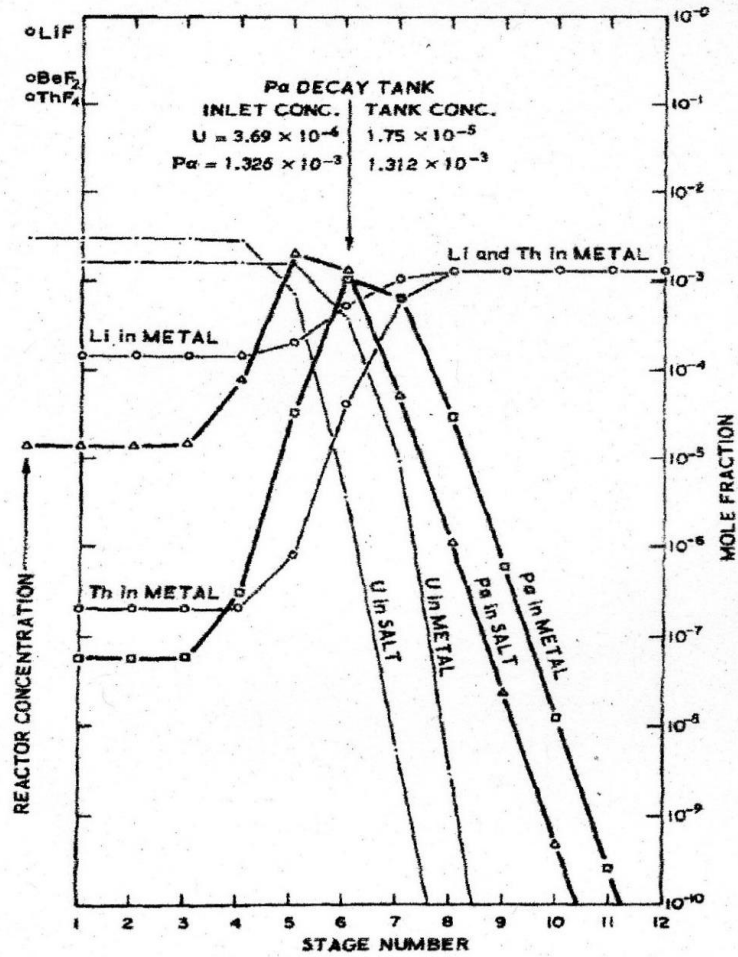


Fig. 5-4: Calculated concentration profiles in the Protoactinium isolation column

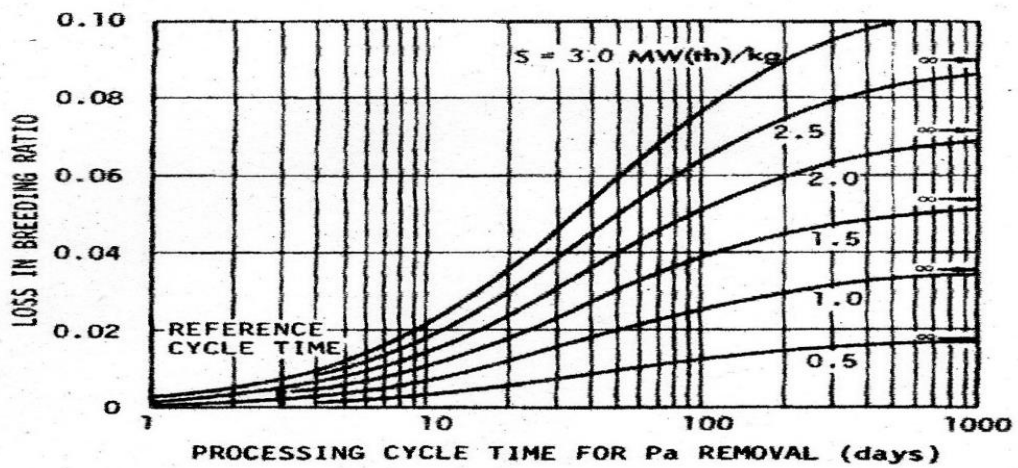


Fig. 5-5: Approximate loss in breeding ratio associated with neutron absorptions in Pa²³³ for a single fluid MSBR

Perciò, la concentrazione di Uranio nel sale fornisce un indice molto sensibile al funzionamento e controllando che sia a 0.007 volte la concentrazione presente nel reattore (entro un fattore 5 o 10), il sistema può essere ritenuto sufficientemente vicino alle condizioni ottimali di flusso. Come descritto in precedenza, la rimozione dell' Uranio dal sistema è accompagnata da una continua fluorurazione di un piccolo flusso laterale di sale che entra nel serbatoio decadimento. Il Monitoraggio della concentrazione di UF_6 nel gas del fluoruratore fornisce una misura sensibile della concentrazione di Uranio nel serbatoio decadimento e di conseguenza, determina la posizione del Protoattinio nel contattore.

ORNL ha inoltre eseguito dei calcoli per lo studio del comportamento in transitorio del sistema di isolamento del Pa allo scopo di ottenere maggiori informazioni sulla stabilità del sistema.

Come parametri di ingresso per i software utilizzati sono stati inseriti la concentrazione dell' Uranio in ingresso al serbatoio di decadimento con controllo della portata di Bismuto ed altri parametri di input molto simili a quelli utilizzati per generare il profilo di concentrazione.

Un errore casuale con deviazione standard del 5% è stato sovrapposto al tasso di controllo che è stato mantenuto costante per un' ora; successivamente, veniva generato un nuovo tasso di controllo attraverso un diverso input con un nuovo errore casuale. Anche con questo sistema di controllo grossolano, si riusciva ad estrarre dal reattore oltre l' 85% del Protoattinio presente.

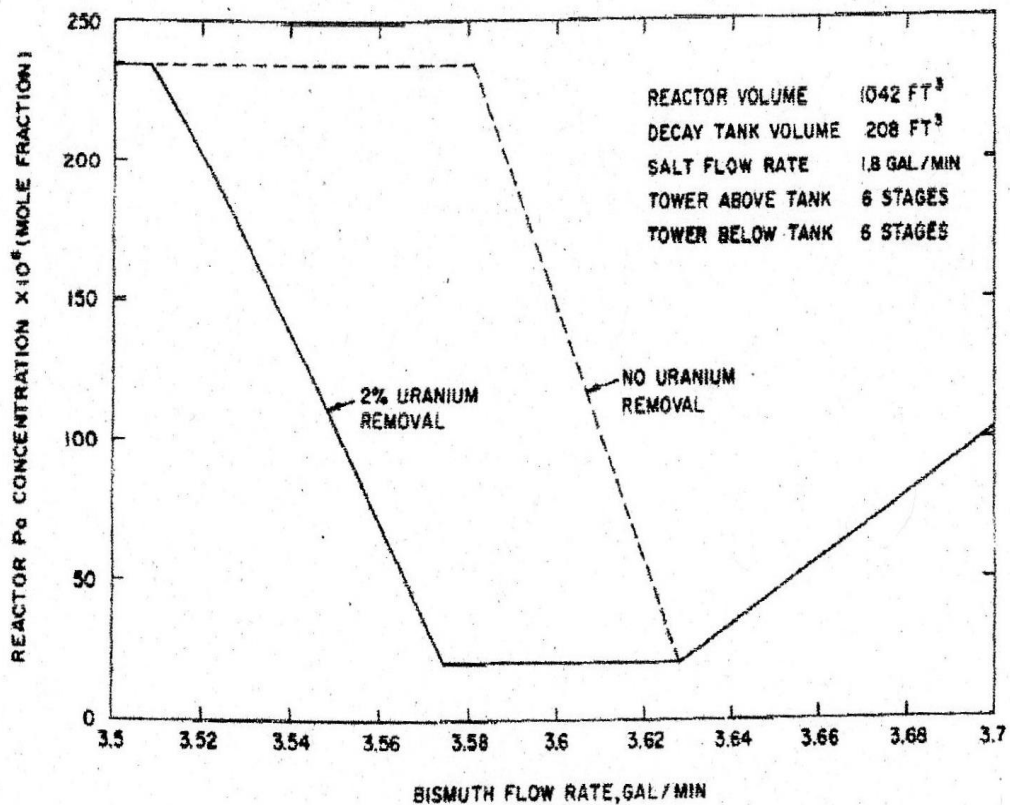


Fig: 5-6: Effect of Bi flow rate in reductive extraction tower of Pa concentration in the reactor

5.5 Chimica di separazione del Protoattinio

Il protoattinio è prodotto nel combustibile MSBR dalla reazione di cattura neutronica del Th^{232} che diventa Th^{233} per poi trasmutare in Pa^{233} , il quale decade in U^{233} con una vita media di 27.4 giorni.

Evidentemente, una efficace rimozione del Pa necessita un tempo di trattamento molto inferiore rispetto alla sua vita media ed è quindi auspicabile un ripromesso del fuel in un arco di tempo di 3 o 5 giorni.

La rimozione del Pa da miscele di $\text{LiF-BeF}_2\text{-ThF}_4$ attraverso l'aggiunta di BeO , ThO_2 o anche UO_2 è stata dimostrata in esperimenti di laboratorio.

L'introduzione di questi ossidi nella composizione del carburante di un reattore MSBR da come risultato la creazione di una soluzione solida di UO_2 e ThO_2 ricca di ossido di Uranio.

Se l'ossido di Pa venga adsorbito sull'ossido introdotto o partecipi alla formazione della soluzione solida non è ancora noto.

Il trattamento del sistema ossido-fluoruro con HF dissolve l'ossido e restituisce il Pa ai fluoruri fusi da cui può essere prontamente fatto precipitare nuovamente.

Sembra probabile che il Pa possa essere rimosso dal combustibile di un MSBR tramite il contatto di un flusso laterale della miscela combustibile con la soluzione solida di $\text{UO}_2\text{-ThO}_2$.

Nelle circostanze attuali, tuttavia, la separazione basata sulla riduzione del Pa (presente nel carburante come PaF_4) a metallo ed estrazione in metalli liquidi sembra essere la più considerata. Quando il Torio metallico, dissolto come una lega diluita in Bismuto (Th_{Bi}), è messo in equilibrio con una miscela di sali fusi di LiF , BeF_2 e ThF_4 , ne deriva che vari equilibri devono essere soddisfatti simultaneamente.

Questi includono:



Dove (d) e (Bi) indicano che le specie sono in soluzione di fluoruro e legate con il Bi, rispettivamente.

La reazione (19) appare di poca importanza dal momento che si forma solo una piccola quantità di ThF_3

La reazione (18) non si verifica sensibilmente; il Be non è solubile nel Bi e non produce composti intermetallici con tale metallo liquido.

La reazione (17) si verifica in misura marcata anche se il LiF è molto più stabile del ThF_4 .

L'Uranio forma leghe diluite stabili in Bi mentre i suoi fluoruri sono meno stabili rispetto al ThF_4 . Di conseguenza, le reazioni:



Sono spostate notevolmente a destra con basse concentrazioni di Th (e Li) nel Bi all' equilibrio e quindi, L' Uranio è facilmente estraibile dalla miscela combustibile del MSBR .

Se la miscela di LiF-BeF₂-ThF₄ contiene PaF₄, la reazione:



procede in modo opportunamente esteso (come mostrato in Fig. 5-7) da consentire una agevole riduzione del Pa, sebbene questa risulti comunque meno facile dell' Uranio.

Di conseguenza, se una miscela contenente sia UF₄ e PaF₄ viene a contatto con Bismuto e Torio metallico aggiunti in piccole quantità, l' Uranio e il Protoattinio possono essere estratti.

Esperimenti preliminari avevano dimostrato che il Pa potrebbe senz'altro essere rimosso dai sali per riduzione con Th, ma i dati di bilancio sui materiali erano pochi e solo una piccola quantità di Pa è stata riscontrata nel Bi.

Recenti esperimenti hanno utilizzato attrezzature di Molibdeno, che sembra sostanzialmente inerte per il sale e la lega, tuttavia risulta molto efficace per la purificazione dei materiali e della coperta di gas.

Attraverso queste tecniche, sono stati riscontrati valori in eccesso di 1500 per il fattore separazione

$$\alpha_{Th}^{Pa} = \frac{N_{Pa} N_{ThF_4}}{N_{PaF_4} N_{Th}} \quad (23)$$

dove N indica frazione molare della specie indicata sia nel metallo che nella soluzione di LiF-BeF₂-ThF₄.

Il fattore di separazione per U da Pa si è dimostrato essere superiore a 25.

Questi fattori di separazione sono, naturalmente, molto indicati a favorire il processo di separazione descritto precedentemente.

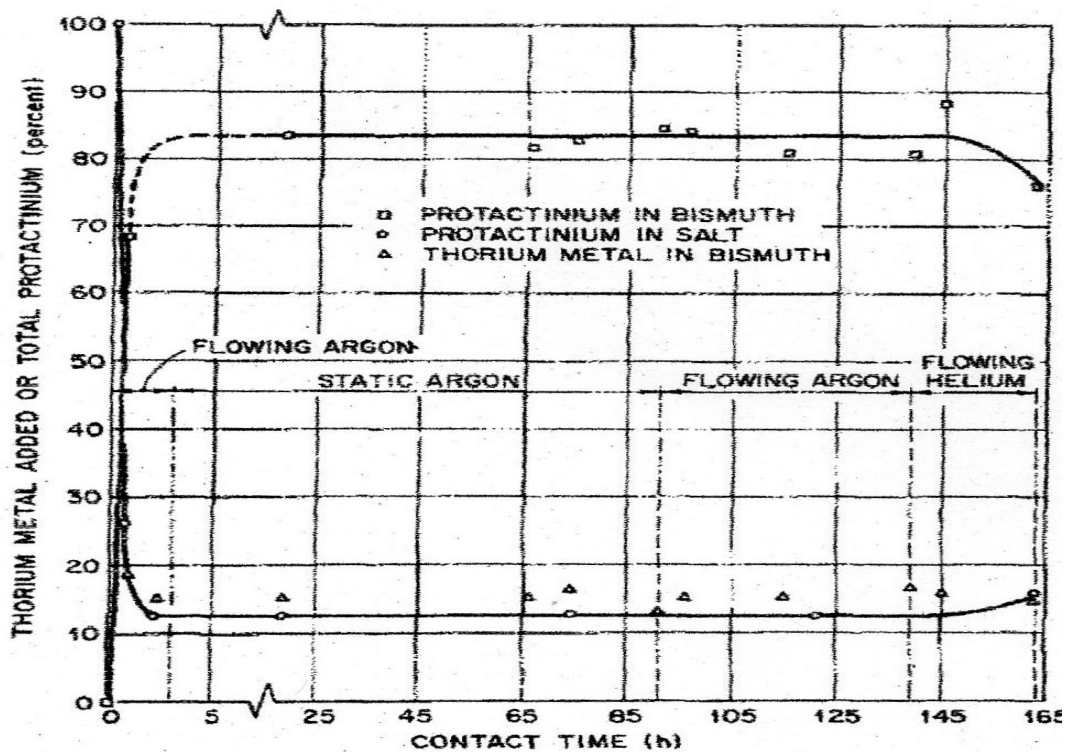


Fig. 5-7: Distribution of Protoactinium and material balance for equilibrium of $\text{LiF-BeF}_2\text{-ThF}_4$ (72-16-12 mole %) with Bi-Th alloy (0.93 wt% Th)

5.6 Separazione delle Terre Rare

La separazione di terre rare che formano fluoruri molto più stabile del ThF_4 sarà una delle mansioni previste dall'impianto di riprocessamento del fuel.

La solubilità limitata di questi trifluoruri (sebbene sufficiente per impedire la loro precipitazione nelle normali condizioni operative dell' MSBR) ha suggerito un possibile schema di recupero. Quando la miscela di $\text{LiF-BeF}_2\text{-ThF}_4\text{-UF}_4$ che è saturata di un singolo fluoruro di terre rare (LaF_3 , ad esempio) viene raffreddata lentamente, il precipitato è il semplice trifluoruro puro. Nel momento in cui, invece, la miscela contiene più di un fluoruro di terre rare, il precipitato è una (quasi ideale) soluzione solida di trifluoruri.

Per questo, l' aggiunta di una quantità in eccesso di CeF_3 o LaF_3 alla mistura, seguita da riscaldamento per effettuare la dissoluzione del trifluoruro aggiunto e successivamente dal raffreddamento al fine di realizzare la cristallizzazione, effettivamente, permette di rimuovere la i prodotti di fissione presenti come terre rare nella soluzione.

Probabilmente una rimozione efficace delle terre rare e Ittrio (insieme con UF_3 e PuF_3) potrebbe essere ottenuta con il passaggio del fuel attraverso un letto caldo di CeF_3 o LaF_3 solido. Tuttavia, il prezzo per tale operazione è quasi certamente troppo alto; la soluzione di combustibile

risultante viene saturato con il fluoruro di scarto (LaF_3 o CeF_3 , la cui sezioni d'urto non sono affatto trascurabili) alla temperatura di contatto.

Soluzioni solide analoghe sono formate dai trifluoruri di terre rare con UF_3 : conseguentemente, si potrebbe inviare un flusso laterale (in cui il Pa^{233} e l' U^{233} sono stati rimossi con i metodi descritti precedentemente) attraverso un letto di UF_3 per rimuovere questi veleni di fissione. Si impiegherebbe $^{238}\text{UF}_3$ per motivi economici e la soluzione di $\text{LiF-BeF}_2\text{-ThF}_4$ sarebbe satura di UF_3 dopo il suo passaggio attraverso il letto. L' U^{238} dovrebbe essere rimosso (ad esempio, per riduzione elettrolitica in Bi e Pb fusi) prima che il sale venga reimmesso in circolo, mentre il letto di UF_3 potrebbe essere trattato per fluorurazione al fine di isolare l' Uranio e le terre rare. Mentre questo processo probabilmente merita ulteriore studio, l'instabilità di UF_3 in miscele con alti rapporti di UF_3/UF_4 e la facilità con cui l' Uranio lega con la maggior parte dei metalli strutturali, tenderebbe a rendere tale processo poco interessante.

La rimozione di ioni di terre rare (e altri specie ioniche di prodotti di fissione) mediante l' uso di scambiatori cationici è sempre apparsa come una possibilità interessante.

Gli scambiatori ionici, naturalmente, necessitano di essere:

- abbastanza insolubile
- estremamente non reattivo con la massa fusa
- trattenere cationi di terre rare in cambio di ioni a bassa sezione d'urto di cattura

Il letto di CeF_3 descritto sopra funziona come uno scambiatore di ioni ma non riesce ad essere molto efficace perché è troppo solubile al contatto con il materiale fuso.

Sfortunatamente, non molti materiali sono veramente stabili con la miscela combustibile di $\text{LiF-BeF}_2\text{-ThF}_4\text{-UF}_4$.

L' Ossido di zirconio (alla sua bassa temperatura di formazione) è stabile nei fusi in cui il rapporto tra $\text{Zr}_4^+ / \text{U}_4^+$ è in eccesso di 3 e le soluzioni solide di $\text{UO}_2\text{-ThO}_2$ sono stabili ai rapporti di equilibrio U/Th.

È ragionevole che con una diluizione sufficiente di soluzioni solide di Ce_2O_3 in questi ossidi, queste sarebbero stabili e scambieranno Ce^{3+} con altre specie di terre rare.

I composti intermetallici di terre rare con metalli moderatamente nobile (o di terre rare molto diluite in leghe con tali metalli) non sembrano destinati ad essere utilizzati perché è improbabile che possano essere stabili verso l'ossidazione da parte dell' UF_4 .

Composti con anioni ossigenati (quali silicati e molibdati) vengono decomposti dai fluoruri fusi: questi inducono la precipitazione dell' UO_2 dalla miscela di combustibile.

E' possibile che, invece, composti refrattari (ad esempio carburi o nitrucci) delle terre rare, da soli o in soluzione solida diluita con analoghi composti di Uranio, possano rivelarsi utili.

5.7 Isolamento per riduzione

I fluoruri di terre rare sono molto stabili alla riduzione metallica, per esempio a 1000 K la reazione:



dove (c) e (l) indicano, rispettivamente, il solido cristallino ed il liquido, mostra all'incirca +30 kcal per l'energia libera di reazione.

Con LaF_3 in soluzione diluita e BeF_2 in soluzione concentrata nella miscela di $LiF-BeF_2$ la situazione è naturalmente ancora più sfavorevole.

Tuttavia, i metalli di terre rare formano soluzioni estremamente stabili a contatto con metalli fusi quali Bismuto. Il coefficiente di attività per La a basse concentrazioni in Bi è vicino a 10^{-14} . Pertanto, la reazione:



dove (d) indica che la specie è disciolta in $2LiF \cdot BeF_2$ e (c) indica il solido cristallino, può essere fatta procedere praticamente fino in fondo.

Pertanto, LaF_3 può essere ridotto ed estratto in Bi fuso da miscele $LiF-BeF_2$.

La Fig. 5-8 mostra il comportamento di diversi elementi di terre rare al momento dell'operazione di estrazione in Bismuto con Li^0 come riducente (che è più conveniente da utilizzare). Tuttavia, quando la miscela di elementi fusi inizia ad essere abbastanza eterogenea e complicata, come è nel caso di un MSBR a singolo fluido a causa dell'introduzione di grandi quantità di ThF_4 , la situazione diventa molto meno favorevole.

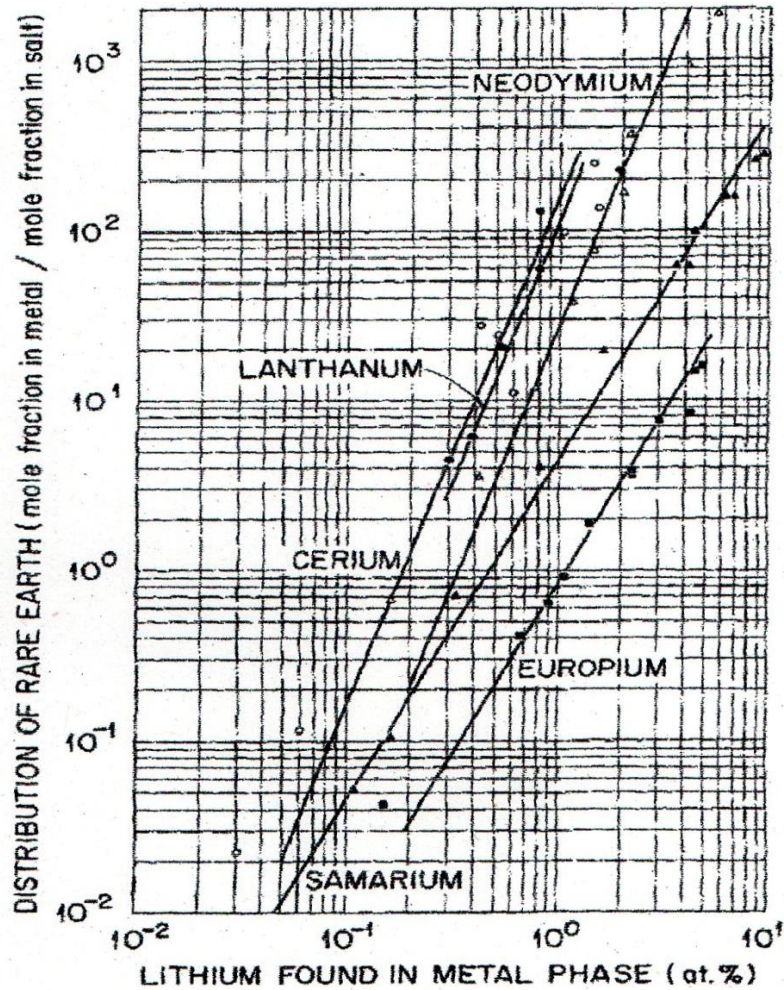


Fig. 5-8: Effect of Lithium concentration in metal phase of the distribution of rare earths between LiF-BeF₂ (66-34 mole %) and Bismuth at 600 °C

L' utilizzo di concentrazioni di Li⁰ alte come quelle mostrate in Fig. 5-8 è da evitare, in quanto la reazione:



procede a concentrazioni inferiori rispetto a quelle che producono ThBi₂ solido.

Di conseguenza, la fase metallica più riducente tollerabile è quella rappresentata dalla (appena) soluzione satura di ThBi₂ in Bi. Quando si impiegano tali soluzioni i fluoruri di terre rare risultano molto meno completamente estraibili e si ottengono relativamente piccoli fattori di separazione dal Torio.

La Figura 5-9 mostra i dati ottenuti nell' estrazione di Ce a 600 ° C da varie miscele di LiF-BeF₂-ThF₄ (i punti sono etichettati per indicare percentuali molari di LiF, BeF₂ e ThF₄ rispettivamente)

ottenuta in questo modo.

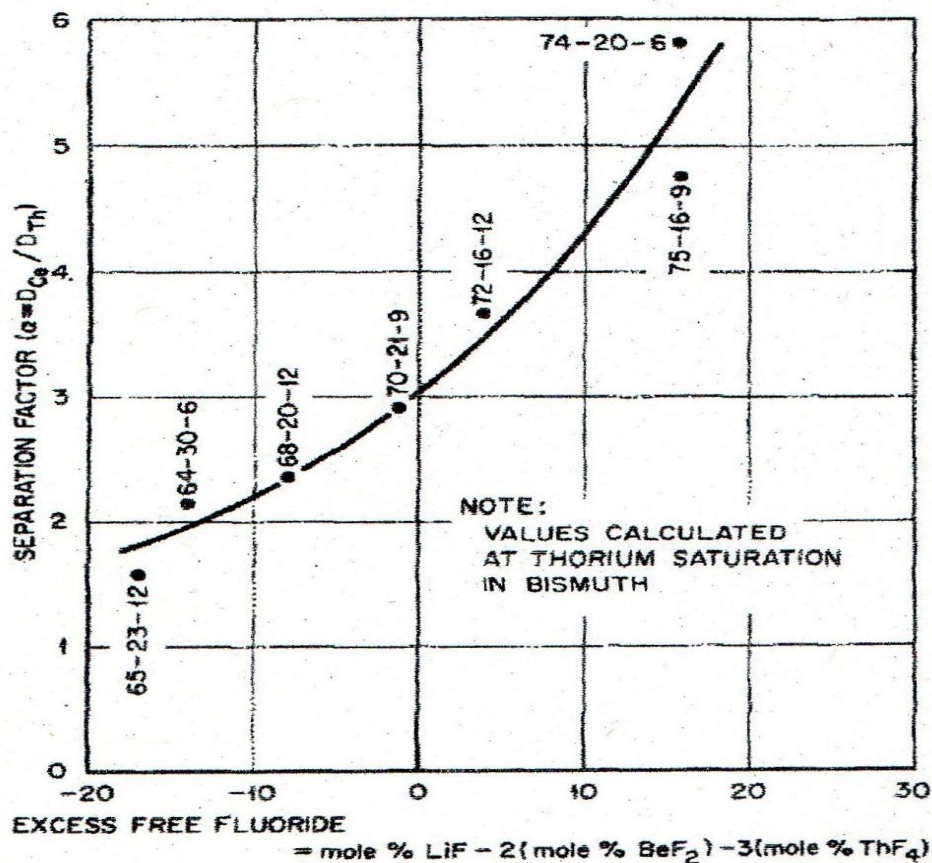


Fig. 5-9: Effect of salt composition on the separation of Cerium from Thorium during the reductive extraction of Cerium from $\text{LiF-BeF}_2\text{-ThF}_4$ mixtures into Bismuth at $600\text{ }^\circ\text{C}$

Si ottengono fattori di separazione apprezzabilmente superiori all' unità anche nel caso peggiore e le composizioni contenenti 12 mole% di ThF_4 con quantità minori del 20% in moli BeF_2 sembrano alquanto più interessanti. Purtroppo il Ce^{3+} è uno dei più facili da ridurre tra le terre rare. Altri della serie mostrano fattori di separazione anche minori, ma c'è ragione di credere che un miglioramento dei fattori di separazione potrebbe essere ottenuto modificando la fase della lega.

5.8 Celle Elettrolitiche

Una cella elettrolitica ideale per l'uso nel processo riceve il Bismuto contenente i componenti estratti e li ossida completamente in Sali di fluoruri da trasportare fuori dalle celle.

Il Bismuto purificato viene poi inviato al catodo dove il fluoruro di Torio presente nel sale viene ridotto per ottenere Bismuto in fase metallica, adatto ad essere utilizzato come estraente.

In pratica, Litio e Torio in fase metallica sono prodotti al catodo, mentre l'anodo genera il BiF_3 che successivamente viene fatto reagire con l'Uranio o le terre rare in contattori ausiliari adibiti a questa reazione, al fine di rimuoverli dalla fase di sale.

Nel sistema di rimozione delle terre rare la cella costituisce l'unità centrale di un complesso sistema di contattori Sale-Bismuto a tre elementi, localizzati sopra e sotto di essa.

La cella, inoltre, opera con Bismuto puro, essendo alimentata sia al catodo che all'anodo e il sale viene praticamente ripulito dalle terre rare e dal Torio. Nel contactore disposto sopra la cella, i componenti estratti vengono rimossi dal flusso di Bismuto entrante per ossidazione con BiF_3 (prodotto all'anodo della cella) e trasferiti nella fase di sale. Nel contactore inferiore, invece, il Bismuto lasciando la cella che contiene il Litio prodotto al catodo, viene a contatto con il sale entrante e così il Torio sarà trasferito nella fase di Bismuto (nel sistema di isolamento del Pa si sarebbe utilizzato solo il contactore superiore).

Il BiF_3 che viene prodotto all'anodo del sistema di rimozione delle terre rare potrebbe raggiungere concentrazioni superiori al 20 mole % nel sale e le operazioni con elevate concentrazioni di questo fluoruro presente nella cella potrebbero compromettere seriamente l'efficienza della stessa.

Si può pensare di controllare la concentrazione di BiF_3 nella cella attraverso l'introduzione di Idrogeno per formare il fluoruro di Idrogeno che, nel caso, verrebbe rimosso dalla cella tempestivamente, in quanto HF è efficace tanto quanto BiF_3 nell'eseguire l'ossidazione.

La disposizione delle celle, come descritto, consente agli elettrodi ad essere in stretta vicinanza e ciò è importante perché la resistività del sale è piuttosto elevata ($0.5 \Omega \text{ cm}$) e un lungo percorso causerebbe intollerabili perdite elettriche, accentuando il problema della rimozione del calore.

La protezione anticorrosione dell'anodo, nonché l'isolamento elettrico, viene fornito dal congelamento di uno strato di sale su tutte le superfici metalliche esposte; infatti l'ampio calore interno prodotto dal decadimento radioattivo e le perdite elettriche sono tali da garantire il gradiente termico richiesto per la costituzione e mantenimento della parete protettiva congelata.

L'attuale requisito teorico per il sistema di isolamento del Protoattinio è di circa 10000 A e si pensa di poter raggiungere efficienze di almeno il 50% ad una densità di corrente di 5000 A/ft^3 sulla base dello sviluppo commerciale nel settore dell'Alluminio.

Per il sistema di isolamento del Pa sarebbe allora necessario circa 4 ft^2 di superficie per ciascun elettrodo, mentre il sistema di rimozione delle terre rare richiederebbe un cella che è circa tre volte tale dimensione. Gli elettrodi consisterebbero in pozze di Bismuto nella corrente di Bismuto in scorrimento.

In alternativa, è possibile che gli agenti riducenti (sia Torio o Litio) e gli agenti ossidanti (ad esempio fluoruro di Idrogeno) vengano forniti da una sorgente esterna, eliminando la necessità di celle elettrolitiche. In tal caso, il sistema di isolamento del Pa ed i sistemi di rimozione delle terre rare richiederebbero 550 e 1500 kg di Torio per giorno, rispettivamente. Tuttavia, il costo di tutto

questo Torio e del sale di scarto risultante sarebbe proibitivo. Pertanto, si conclude che le celle elettrolitiche sono necessarie per la fattibilità economica del sistema di riprocessamento.

In esperimenti con semplici celle elettrolitiche statiche, sono state raggiunte densità di corrente in eccesso rispetto al valore desiderato di 5000 A / ft^2 e sia il BiF_3 che il Litio (il sale non conteneva Torio) venivano prodotti all'anodo ed al catodo, rispettivamente. Questa serie di esperimenti includeva anche i primi tentativi di proteggere l'anodo dalla corrosione e fornire l'isolamento elettrico con sale congelato. Grazie ad un sistema su larga scala che operava in continuo, è stato possibile sviluppare le celle elettrolitiche con esperimenti mirati allo studio del processo con Sali e Bismuto in transito.

5.9 Estrattori

Gli estrattori multistadio in controcorrente richiesti presentano problemi legati alle proprietà fisiche dei liquidi, agli insoliti alti rapporti di flusso richiesto dal sistema di rimozione di terre rare e all'alto tasso di generazione di calore per decadimento radioattivo.

Lo sviluppo del contattore, almeno finora, è stato condotto con esperimenti che prevedevano l'uso di Mercurio ed Acqua per simulare il Bismuto ed il Sale e consentire una stima dei tassi di riempimento, cadute di pressione e sostenibilità con fluidi ad alta densità.

Il rapporto tra la differenza di densità e la densità media è 2 per il sistema di Mercurio-Acqua, 1 per Sale-Bismuto e 0.2 per sistemi di estrazione liquido-liquido con sistemi di estrazione che utilizzano solventi organici.

È interessante notare che il sistema di Sale-Bismuto è molto più simile ad un sistema di distillazione (dove questo rapporto può essere 2) che ad sistema liquido-liquido convenzionale.

I bassi coefficienti di distribuzione disponibili nel sistema di rimozione delle terre rare (Fig. 5-2) rende obbligatorio il funzionamento del contattore con elevati rapporti (da 30 a 80) tra i flussi metallo-sale e ci si aspetta una retro miscelazione che limiterebbe le prestazioni.

La generazione di calore per decadimento radioattivo nella fase di sale è nettamente diversa nei sistemi di rimozione di terre rare e Pa.

Per quanto concerne l'impianto di isolamento del Protoattinio, si verifica un cambiamento di dieci volte nella generazione di calore specifico tra il punto di prelievo del Pa da parte del serbatoio di decadimento e la parte superiore dell'estrattore, con un tasso massimo di calore generazione di circa 34 kW/ft^3 .

Risulta evidente, in base a quanto riportato, che per rendere un contattore adatto al suo scopo si richiederà un notevole sviluppo.

5.10 Punti chiave del processo di ritrattamento descritto e considerazioni sul fattore di breeding

Il comportamento di fase delle miscele di $\text{LiF-BeF}_2\text{-ThF}_4\text{-UF}_4$ appare idoneo a consentire l'impiego di una elevata concentrazione di ThF_4 nella miscela, il cui punto di solidificazione è del tutto accettabile per un reattore a fluido singolo quale è MSBR.

Le tolleranze sugli ossidi in tali miscele non sono del tutto definite, ma esperienze di laboratorio e il funzionamento del reattore sperimentale MSRE si combinano per suggerire che nessun ossido di pulizia (come ZrF_4) deve essere aggiunto.

La progettazione di base del fuel consiste di 71.7 mole% di LiF, 16 mole% di BeF_2 , 12 mole% di ThF_4 e 0.3 mole% di UF_4 , mentre il liquido secondario di raffreddamento consiste in 8 mole% di NaF con 92 mole% di NaBF_4 .

Le proprietà fisiche di questi fluidi, stimati in molti casi da dati su materiali simili, sembrano adeguate al loro utilizzo in MSBR.

La compatibilità della miscela di $\text{LiF-BeF}_2\text{-ThF}_4\text{-UF}_4$ con leghe Hastelby-N e con la Grafite moderante sembrano assicurate ed il funzionamento della miscela di $\text{LiF-BeF}_2\text{-ZrF}_4\text{-UF}_4$ in MSRE sottolinea che tale compatibilità non sarà influenzata negativamente dalle conseguenze prodotte dalle radiazioni e dalla fissione dell' Uranio.

La Compatibilità del fluido refrigerante secondario sembra essere adeguata con Hastelloy-N se è conservata la purezza sale.

I prodotti di fissione possono essere suddivisi in diversi gruppi, in base al loro comportamento chimico nelle miscele di sali fusi.

I gruppi principali, approssimativamente in ordine di importanza come veleni neutronici, sono costituiti dai gas nobili, le terre rare, i metalli nobili e seminobili, i fluoruri volatili ed i fluoruri non facilmente separabili dal vettore di sale.

Una caratteristica saliente del reattore a Sali fusi è la relativa facilità con cui i gas nobili, in particolare Xe^{135} , possano essere rimossi dal flusso di sale.

Infatti i prodotti di fissione nella forma di Kr e Xe sono praticamente insolubili nel fuel e possono essere rimossi, qualora la Grafite moderante fosse sufficientemente impermeabile, da una semplice equilibratura con un gas inerte (Elio).

Basta dire che si stima un avvelenamento residuo per effetto (che apporta una riduzione del fattore di breeding) di Xe^{135} , altri gas nobili e dei loro figli non più alta dello 0.005 del totale.

L'effetto del ciclo di rimozione delle terre rare sulle prestazioni di breeding per MSBR a fluido singolo (secondo vari tassi di rimozione del Pa) è mostrato in Fig. 5-10.

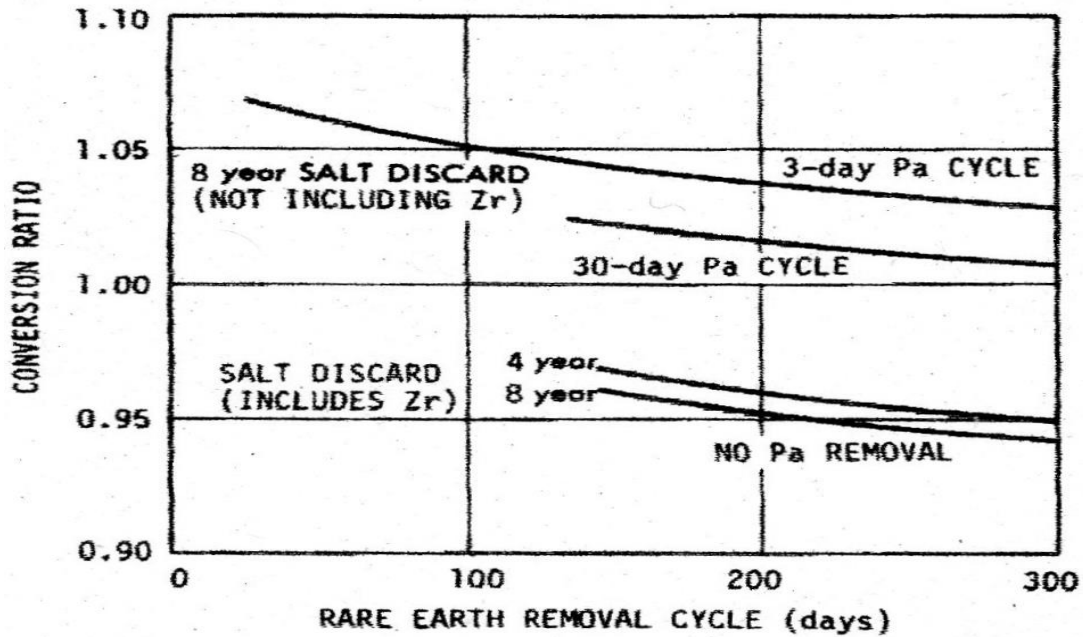


Fig. 5-10: Conversion ratio vs processing cycle times- single- fluid MSBR

La capacità di ritrattare rapidamente il fuel per la rimozione delle terre rare è una delle caratteristiche più importanti dei reattori di sali fusi e mentre la rapida estrazione delle terre rare ed isolamento del Pa sono necessari per una buona prestazione nel breeding, vi è una notevole flessibilità delle prestazioni nucleare in base alla riduzione del tasso di ritrattamento (con relativa diminuzione del costo di processamento) a discrezione del progettista.

I metalli nobili che non formano fluoruri stabili e non rimangono nel sale di fuel, potrebbero avere un grave effetto sul fattore di breeding anche se semplicemente restassero attaccati alla Grafite moderante presente nel nucleo. I nuclidi di questo gruppo, quali ad esempio Nb, Mo, Tc, Ru, Rh e molti altri di minore importanza, hanno un rendimento combinato di 0.35 e se accumulati nel nocciolo del reattore per un periodo di tempo abbastanza lungo, escluderebbero ogni possibilità di breeding.

La maggior parte dei nuclidi in questo gruppo, tuttavia, ha sezioni d'urto di assorbimento neutronico abbastanza piccole e giunge a saturazione molto lentamente, oppure non possiede rese molto elevate.

La maggiore fonte di preoccupazione giunge, comunque, da Mo^{95} , Tc^{99} , Ru^{101} e Rh^{103} il cui potenziale effetto di avvelenamento è abbastanza consistente.

Per lo scopo della trattazione proposta si stima che circa il 10% di questi nuclidi rimarrà nel nocciolo del reattore e su questa base, la frazione di veleno $P(t)$ di ogni nuclide appartenente a questo gruppo e l'avvelenamento mediato nel tempo $\bar{P}(t)$ in crescita al tempo t dopo l'avvio con Grafite fresca, sono mostrati in Fig. 5-11.

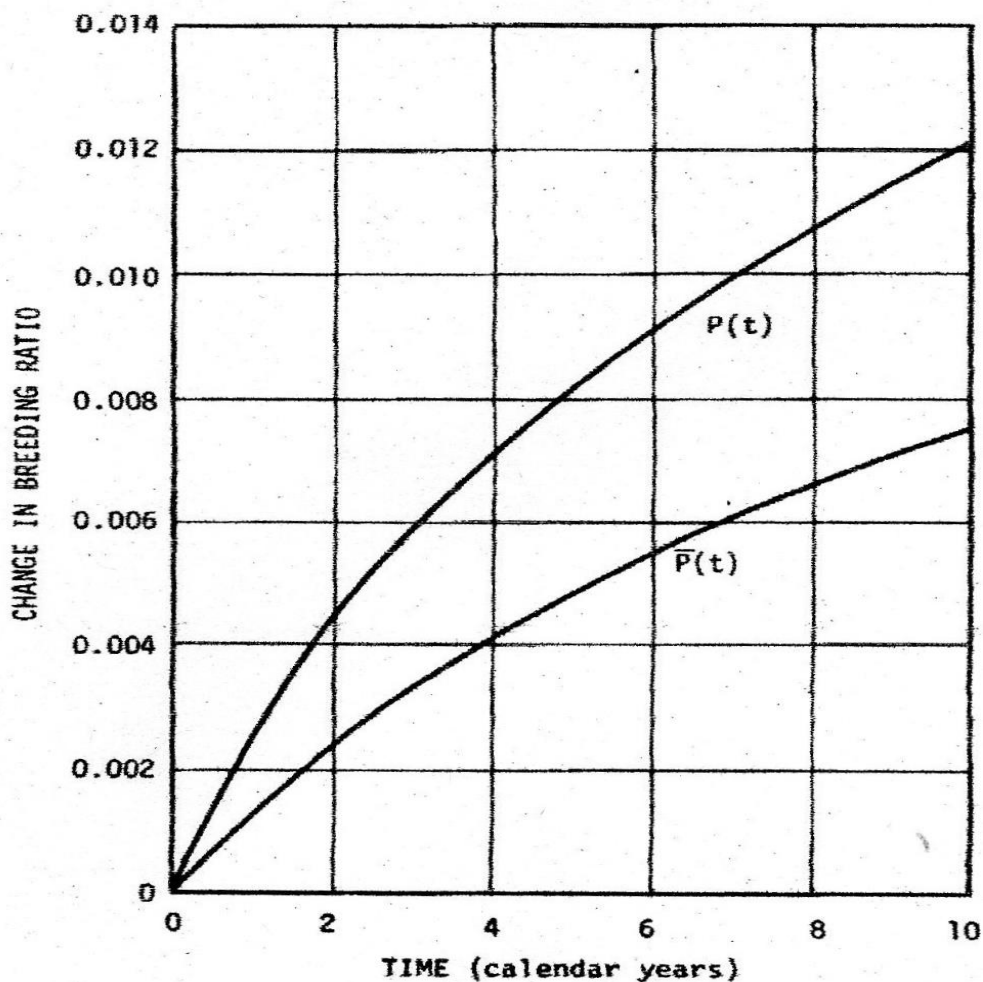


Fig. 5-11: Change in breeding ratio due to noble- metal fission products in MSBR

Dal momento che la sostituzione della Grafite è stata prevista ogni quattro anni per questo reattore, dalla Fig. 5-11 si nota che la riduzione media del rapporto di breeding attribuibile all'accumulo di questi nuclidi è di 0.004.

Questo effetto è più che compensato dal burnout di B^{10} nella Grafite e si presume un annullamento di questi effetti nei nostri calcoli.

La maggior parte dei prodotti di fissione praticamente assenti nel combustibile (come Nb, Mo, Ru, e Te), ma presenti in apprezzabili quantità sulle leghe Hastelloy-N e sulla Grafite, si ritrovano sorprendentemente in larga misura nel gas di Elio da spurgo.

I metalli seminobili, compreso Zt, Cd, In e Sn, possono essere rimossi in aggiunta al processo di rimozione del Pa. L'effetto di avvelenamento di questo gruppo è piccolo e se necessario, si può pensare di rimuovere i suoi elementi attraverso un graduale scarto di sale combustibile (da cui si recupera l' Uranio con la fluorurazione).

I fluoruri volatili di Br e I sono relativamente poco importanti e vengono isolati nella fase di fluorurazione del processo di rimozione del Pa, mentre i fluoruri stabili di Rb, Sr, Cs e Ba (che

sono presenti quasi interamente nel fuel) vengono rimossi dal sale di scarto prodotto nel processo di isolamento delle terre rare su un lungo ciclo temporale, in genere, di otto anni.

Infine, come esaurientemente descritto in precedenza, ricordiamo che per la separazione chimica dell' Uranio e del Protoattinio dalla miscela combustibile è molto interessante la tecnica di estrazione riduttiva e per quanto riguarda la separazione dei Lantanidi, la quale si dimostra sensibilmente più complicata, appare possibile effettuare la medesima tecnica di estrazione riduttiva in Bismuto fuso.

5.11 Stato di Sviluppo del Processo

Nel corso degli ultimi ORNL è stato impegnato in studi volti alla valutazione di base delle informazioni chimiche necessarie per lo sviluppo della tecnica di estrazione riduttiva e nella definizione dei requisiti ingegneristici per questo sistema. Durante questo periodo, molti dei problemi importanti associati alla chimica del processo sono stati efficacemente risolti.

La scelta di un materiale per la costruzione di un impianto di riprocessamento chimico richiede indagini per quanto riguarda due aree principali:

1. studio di superfici esposte a condizioni ossidanti
2. studio delle superfici esposte a sali e Bismuto liquido

Come precedentemente accennato, uno strato di sale congelato probabilmente servirebbe a proteggere tali superfici esposte ad un ambiente ossidante, ma bisogna assicurarne la permanenza tenendo presente la compatibilità con la complessità dell'impianto.

Un esperimento preliminare con una semplice colonna verticale riempita con Sali fusi e con un riscaldatore di mezzera hanno mostrato che lo spessore del film congelato sulla parete era favorito ed aderente alla superficie.

Tuttavia, il simultaneo contenimento di bismuto e sale presenta un problema particolare: gli unici materiali che sono veramente resistenti al Bismuto sono metalli refrattari e Grafite e nessuno dei due è indicato per la fabbricazione di un sistema ampio e complicato.

Per questo motivo, in apparecchiatura sperimentale, è stato costruito un acciaio a basso tenore di Carbonio allo scopo di trovare un espediente, mentre sono sotto indagine esperimenti atti a determinare le prestazioni di leghe a base di Ferro per capire se queste possono essere protette con rivestimenti metallici refrattari.

Sebbene lo sviluppo della chimica di riprocessamento per MSBR sia in una fase abbastanza iniziale, ORNL ha tentato di stimare il costo del trattamento, anche se le incertezze legate a tale stima risultano, tuttavia, numerose e serie.

I Risultati di questa stima approssimativa, in virtù della complessità del processo, suggeriscono che il costo capitale dell'impianto considerato da Perry et al. potrebbe essere di circa $\$ 8 \times 10^6$,

con un costo di esercizio di \$ 10^6 /year, che restituisce un costo per unità di processo di 0.3 mill / kWh, sulla base di un fattore di carico dell' 80%.

Nel tempo, quando si avranno a disposizione maggiori informazioni legate, soprattutto, al campo di ricerca e sviluppo, si potranno produrre stime molto più significative in merito; infatti, si può pensare di presentare una valutazione più dettagliata con uno studio basato sullo schema di flusso concettuale dell' impianto.

In conclusione, i processi per l'isolamento di Pa dal sale reattore e per la rimozione delle terre rare dai prodotti di fissione in un MSBR, sono stati studiati tenendo conto dell' analisi di fattibilità chimica. Il sistema di isolamento del Protoattinio è più semplice e forse più flessibile di quello previsto per la rimozione di terre rare a causa dei coefficienti di distribuzione più elevati e dei fattori di separazione disponibili. Anche se le stime dei costi in questo momento devono essere considerate altamente incerte, appare da subito evidente che la tecnologia di riprocessamento chimico per MSBR si debba valutare come un interessante potenziale economico per l'evoluzione dell' industria nucleare.

CONCLUSIONI

Dalla trattazione sviluppata si evince una grande potenzialità legata alla tecnologia MSR, non solo per la flessibilità nella scelta del ciclo del combustibile (che può essere selezionato anche al fine di ottenere breeding), ma anche e soprattutto per la possibilità di effettuare il riprocessamento del combustibile “on-line”, rendendo l’ impianto più compatto ma di notevole complessità realizzativa.

L’ efficienza delle soluzioni per quanto riguarda la gestione dei diversi cicli di combustibile rappresenta il punto cardine per uno sviluppo con successo di questa filiera di reattori.

I metodi pirochimici per la separazione dei fluoruri sembrano essere molto promettenti ed il programma di R&D sviluppato dalla Repubblica Ceca ed incentrato sullo studio di tali metodi di ritrattamento, fornisce dei dati sperimentali rassicuranti per la fattibilità ingegneristica del processo e riprocesso chimico delle principali miscele di combustibile esaminate.

Di certo, perciò, si riscontrano numerosi vantaggi in un sistema di riprocessamento fisicamente connesso con il reattore e si hanno, soprattutto, dei miglioramenti che favoriscono la sicurezza, l’ economia e la sostenibilità dell’ impianto.

Infatti, tra i principali, annoveriamo:

- Rimozione in continuo dei prodotti di fissione dalla miscela e di altri nuclidi formati, nonché bruciamento degli attinidi
- Possibilità di introdurre fissile in continuo, con notevole semplicità nel mantenere le condizioni di criticità
- Eccellente economia neutronica
- Flessibilità nella fabbricazione del combustibile
- Immediata separazione degli attinidi dalla miscela di sali
- Inventory di combustibile contenuta con un basso eccesso di reattività ed elevata densità di potenza
- Riduzione dei tempi di movimentazione del waste e del fuel fresco
- Fattore di rischio radiotossico limitato
- Coefficienti di retroazione termica negativi
- Possibilità di effettuare breeding
- Produzione di sostanze chimiche inerti con aria e acqua

- Resistenza alle radiazioni grazie alla purificazione in continuo
- Controlli passivi e solidificazione della miscela in caso di perdite
- Possibilità di operare ad alte temperature e produrre Idrogeno
- Bassa pressione di vapore dei sali in miscela
- Compattezza dell' impianto ed abbattimento dei costi derivati alla movimentazione del combustibile esausto

Di seguito, quindi, la tecnologia MSR con riprocessamento “on-line” sembrerebbe offrire una netta evoluzione per quanto riguarda la sicurezza nucleare e la progettazione meccanica del combustibile.

Inoltre, anche la modellizzazione del flusso neutronico in reattore appare semplificata e l' impianto offre una notevole versatilità, potendo operare anche come bruciatore ed assicurando la possibilità di breeding.

Tuttavia, però, bisogna evidenziare anche le numerose perplessità legate, in gran parte, alla enorme complessità di un impianto che vede l' accoppiamento dei due sistemi chimico-nucleare ed ai metodi pirochimici di riprocessamento che sono ancora in fase di studio, sebbene abbiano già fornito molti elementi incoraggianti.

Ad esempio, il costo iniziale dell' intero impianto è notevolmente superiore ad un LWR che elimina il waste attraverso un impianto di riprocessamento esterno già esistente, la affidabilità del sistema diminuisce notevolmente nel caso di rottura di un componente critico in un sistema così strettamente interconnesso e si potrebbero verificare dei problemi inaspettati nel momento in cui i metodi di ritrattamento individuati venissero chiamati a svolgere la loro funzione in scala.

Tutto ciò, potrebbe senza dubbio alterare le efficienze di separazioni stimate e qualora ciò avvenisse, ne scaturirebbe una seria minaccia all' intero funzionamento dell' impianto.

Bibliografia

1. *ORNL Molten salt reactor program, semi-annual progress reports No. 3708 (1964), 3812 (1965), 3872 (1965), 3936 (1966), 4344 (1968), 4396 (1969), 4622 (1970), 5078 (1975), 5132 (1976)*
2. *ORNL report No. 4541 (1971), Conceptual design study of a single fluid molten salt breeder reactor*
3. *J. Uhlir, P. Soucek, G. Modolo, E. Walle, R. Nannicini, WP 7 report of the MOST project, EC/EURATOM, FIKW-CT-2001-00096, 2003-11-07*
4. *A Technology Roadmap for Generation IV Nuclear Energy Systems, US DOE, (2002)*
5. *CLAYTON, F. R., G. MAMANTOV, D. L. MANNING, Electrochemical Studies of Uranium and Thorium in Molten LiF-NaFKF at 500°C, J. Electrochem. Soc, Vol. 121, 1, pp. 86 – 90 (1974)*
6. *DOCEKAL, J., RICHTER, J. Flame fluorinator – introduction study, VUCHz Brno, (1977)*
7. *M. E. WHATLEY, L. E. McNEESE, W. L. CARTER, L. M. FERRIS, and E. L. NICHOLSON Engineering Development of the MSBR Fuel Recycle, Chmical Division, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee 37830*
8. *W. R. GRIMES Molten Salt Reactor Chemistry, Oak Ridge, Tennessee 37830 Oak Ridge National Laboratory*
9. *Jan Uhlíř, Current Progress in R&D on Pyrochemical Partitioning Technology in the Czech Republic, Nuclear Research Institute Řežplc Czech Republic*
10. *Jan Uhlíř, Fuel cycle aspects of Molten Salt Reactor technology Nuclear Research Institute Czech Republic*
11. *G. J. JANZ, R. P. T. CAROLYN, B. ALLEN, J. R. DOWNEY, JR. AND R. P. T. TOMKINS, Physical Properties Data Compilations Relevant to Energy Storage. I. Molten Salts: Eutectic Data, Nat. Stand. Ref. Data Ser., Nat. Bur. Stand. (U.S.), 61, Part I (1978)*
12. *W. R. GRIMES, J.H. SHAFFER, N. V. SMITH, R. A. STREHLOW, W. T. WARD, and G. M. Watson, High- Temperature Processing of Molten Fluoride Nuclear Reactor Fuels, Nucl. Eng.--Part VII, 55, 27, 65 (1959).*

13. *C.W. Kee and L.E. McNeese, MRPP-Multiregion Processing Plant Code, Oak Ridge, Tennessee 37830, Oak Ridge National Laboratory, 1976*
14. *L. Luzzi, V. Di Marcello, A. Cammi, Multi-Physics Approach to the Modeling and Analysis of Molten Salt Reactors, Nova Science Publishers, Inc. NY*