



Ricerca di Sistema elettrico

Studio dell'interazione tra combustibile, prodotti di fissione e refrigerante in sistemi LFR

M. Capone, G. De Angelis, C. Fedeli,
M. Macerata, M. Cerini, M. Negrin, E. Mossini,
M. Mariani, M. Giola



STUDIO DELL'INTERAZIONE TRA COMBUSTIBILE, PRODOTTI DI FISSIONE E REFRIGERANTE IN SISTEMI LFR

M. Capone, G. De Angelis, C. Fedeli - ENEA, E. Macerata, M. Cerini, M. Negrin, E. Mossini, M. Mariani,
M. Giola - CIRTEN: CERSE-POLIMI

Settembre 2015

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

Piano Annuale di Realizzazione 2014

Area: Produzione di energia elettrica e protezione dell'ambiente

Progetto: Sviluppo competenze scientifiche nel campo della sicurezza nucleare e collaborazione ai programmi internazionali per il nucleare di IV Generazione

Linea: Collaborazione internazionale per il nucleare di IV Generazione

Obiettivo: Progettazione di sistema e analisi di sicurezza

Responsabile del Progetto: Mariano Tarantino, ENEA

Il presente documento descrive le attività di ricerca svolte all'interno dell'Accordo di collaborazione Sviluppo competenze scientifiche nel campo della sicurezza nucleare e collaborazione ai programmi internazionali per il nucleare di IV Generazione

Responsabile scientifico ENEA: Mariano Tarantino

Responsabile scientifico CIRTEN: Giuseppe Forasassi

Titolo

Studio dell'interazione tra combustibile, prodotti di fissione e refrigerante in sistemi LFR

Descrittori

Tipologia del documento: Rapporto Tecnico
Collocazione contrattuale: Accordo di programma ENEA-MSE su sicurezza nucleare e Reattori di IV generazione
Argomenti trattati: Prodotti di fissione
 Combustibile Nucleare,
 Reattori Nucleari Veloci
 Tecnologia del piombo

Sommario

Nella prima parte (a cura di CIRTEN-PoliMi) in continuità con quanto sviluppato nei precedenti progetti PAR (2011- 2013), è stata conclusa la valutazione di metodi teorici (semi-empirici e DFT) per la stima dei parametri termodinamici sia in fase gas sia in fase condensata, necessari per la valutazione della composizione all'equilibrio termodinamico del sistema *fuel-coolant*. I risultati ottenuti mostrano come l'approccio DFT-GGA, seppur con un maggior onere computazionale, sia più accurato dei metodi semi-empirici per la stima di grandezze come entalpia di formazione, entropia e calore specifico, anche nel caso di composti contenenti attinidi dove la trattazione computazionale risulta particolarmente complessa. L'analisi termodinamica preliminare di un sistema semplificato MOX_{in}-Pb ha evidenziato l'incapacità del codice a disposizione di tipo SOLGASMIX-PV di prevedere il comportamento del sistema in presenza di composti non stechiometrici e composti che decompongono. È stato inoltre avviato uno studio propedeutico alla realizzazione di una facility sperimentale e all'esecuzione di prove in piombo fuso con composti in grado di simulare la composizione del combustibile. Nella seconda parte (a cura di ENEA) viene valutata, sulla base di prove sperimentali, l'interazione tra elementi di fissione volatili (in particolare cesio e stronzio) e il sistema refrigerante dei reattori a piombo (piombo fuso nel caso in esame) sia in condizioni di normale esercizio che a temperature più elevate. In aggiunta, viene proposto un metodo di sintesi del MOF-5, capostipite delle sostanze di nuova generazione capaci di "catturare" i gas di fissione, e sono riportati i primi risultati relativi alla cattura dello iodio.

Note: Lavoro svolto in esecuzione della linea progettuale LP2– Obiettivo A.3, Deliverable LP2.091

Autori: *M. Capone, G. De Angelis, C. Fedeli (ENEA)*

E. Macerata, M. Cerini, M. Negrin, E. Mossini, M. Mariani, M. Giola (CIRTEN, PoliMI)


Copia n.
In carico a:

2			NOME			
			FIRMA			
1			NOME			
			FIRMA			
0	EMISSIONE	25/09/15	NOME	G. De Angelis	M. Tarantino	M. Tarantino
			FIRMA			
REV.	DESCRIZIONE	DATA	REDAZIONE	CONVALIDA	APPROVAZIONE	

 Ricerca Sistema Elettrico	Sigla di identificazione	Rev.	Distrib.	Pag.	di
	ADPFISS – LP2 - 091	0	L	2	27

INDICE

PARTE PRIMA

1. INTRODUZIONE	4
2. STIMA DI GRANDEZZE TERMODINAMICHE MEDIANTE METODI COMPUTAZIONALI	4
3. VALUTAZIONE DELLA COMPOSIZIONE DEL SISTEMA ALL'EQUILIBRIO TERMODINAMICO	5
4. VALUTAZIONE DELLA SOLUBILITA' IN PIOMBO LIQUIDO	6
5. STUDIO PROPEDEUTICO AD ATTIVITA' SPERIMENTALI	6
6. CONCLUSIONI	7
DIFFUSIONE DEI RISULTATI	8
RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI	8
APPENDICE: Curriculum gruppo di lavoro CIRTEN - PoliMI	9

PARTE SECONDA

1. INTERAZIONI TRA PRODOTTI DI FISSIONE VOLATILI E REFRIGERANTE: PROVE SPERIMENTALI CON L'IMPIANTO OGATA (OFF-GAS TREATMENT APPARATUS)	12
2. NUOVI MATERIALI PER LA "CATTURA" DI PRODOTTI DI FISSIONE VOLATILI: SINTESI E CARATTERIZZAZIONE DEL MOF-5	23
BIBLIOGRAFIA	27

 Ricerca Sistema Elettrico	Sigla di identificazione ADPFISS – LP2 - 091	Rev. 0	Distrib. L	Pag. 3	di 27
--	--	------------------	----------------------	------------------	-----------------

PARTE PRIMA
(a cura di CIRTEN – PoliMi)

**STUDIO TEORICO DELL'INTERAZIONE CHIMICA TRA COMBUSTILE E
REFRIGERANTE IN SISTEMI LFR**

 Ricerca Sistema Elettrico	Sigla di identificazione	Rev.	Distrib.	Pag.	di
	ADPFISS – LP2 - 091	0	L	4	27

1. INTRODUZIONE

Nell'ambito dello sviluppo dei reattori veloci refrigerati a piombo [1-3], ed in particolare ai fini della valutazione del loro grado di sicurezza, è di fondamentale importanza conoscere la possibile evoluzione chimica di un evento di fessurazione della guaina che, con il cedimento della prima barriera che separa combustibile e refrigerante, rende possibile la loro diretta interazione. Lo scenario che si profila risulta essere molto complesso poiché il combustibile irraggiato potrebbe avere una diversa composizione in funzione dell'arricchimento iniziale, del tempo trascorso in reattore e del burn-up, ed il refrigerante è costituito da un metallo liquido ad elevata temperatura, agente molto aggressivo. In aggiunta, non è ancora stato definito l'acciaio e il *coating* che verrà impiegato per le guaine a causa delle difficoltà nell'individuare un materiale in grado di resistere all'elevata temperatura, al campo neutronico veloce e alla corrosione da metallo fuso.

Pertanto, in assenza di uno studio sperimentale mirato, un approccio basato su calcoli e valutazioni teoriche della composizione del sistema *fuel-coolant* all'equilibrio termodinamico, tralasciando al momento gli aspetti cinetici, rappresenta un interessante metodo alternativo per ottenere in tempi brevi dati e informazioni importanti per la comprensione di una problematica così complessa.

2. STIMA DI GRANDEZZE TERMODINAMICHE MEDIANTE METODI COMPUTAZIONALI

In caso di perdita di integrità della guaina, il termovettore, costituito da piombo fuso in miscela isotopica naturale, può lambire la parete esterna della pastiglia di combustibile, costituita da una miscela di ossidi di uranio e plutonio (MOX, $U_{1-x}Pu_xO_2$), dove l'arricchimento in Pu è compreso tra 14% e 20% [4,5]. In seguito al contatto, si potrebbe avere la formazione di composti intermetallici tra U, Pu, prodotti di fissione ed il Pb, nonché di ossidi con diverso contenuto di ossigeno, dovuto alla eventuale maggior disponibilità di ossigeno nelle condizioni che vengono a crearsi localmente. In aggiunta, si potrebbe avere il coinvolgimento nell'interazione chimica anche di elementi presenti nella guaina che si dissolvono nel piombo.

Al fine di studiare l'equilibrio di un sistema multicomponente e multifase [6], un possibile metodo prevede la determinazione della composizione del sistema all'equilibrio termodinamico in una data condizione di p, T e composizione iniziale, mediante la minimizzazione dell'energia libera di Gibbs del sistema a partire dalla conoscenza delle proprietà termodinamiche fondamentali di tutte le specie reagenti ed eventualmente prodotte. La disponibilità di un Database di dati termodinamici in fase gas e condensata quanto più completo e accurato possibile è pertanto condizione necessaria per poter effettuare questa analisi termodinamica. Attraverso una attenta ricerca bibliografica è stata evidenziata la scarsità di informazioni sperimentali, quindi sono stati individuati e studiati diversi metodi teorici per la stima di parametri termodinamici. Tenendo in considerazione la tipologia/natura dei composti di interesse e la possibilità di sviluppare un approccio da applicare in maniera sistematica, si è pensato di valutare l'utilità e l'applicabilità sia di metodi più semplici ma meno accurati, come i metodi semi-empirici, sia di metodi computazionali più onerosi ma anche più accurati, quali i metodi ab-initio.

Nell'ambito dei metodi semi-empirici sono stati individuati i metodi di Miedema e sue estensioni [7-10] per la stima dell'entalpia di formazione e soluzione di composti binari e ternari, ossidi e intermetallici, il metodo di Witusiewicz-Sommer [11] e la legge di Kopp per la stima dell'entropia e del calore specifico, rispettivamente, per composti binari

 Ricerca Sistema Elettrico	Sigla di identificazione	Rev.	Distrib.	Pag.	di
	ADPFISS – LP2 - 091	0	L	5	27

intermetallici. Al momento non è stato ancora possibile individuare un metodo sufficientemente affidabile per la valutazione dell'entropia e del calore specifico nel caso di ossidi e composti ternari.

Parallelamente è stata condotta la stima dei medesimi parametri applicando la teoria del funzionale di densità (DFT) combinato con l'approssimazione del gradiente generalizzato (GGA). L'approccio DFT-GGA è stato applicato allo studio delle proprietà termochimiche in fase gas con Gaussian09 e in fase cristallina mediante l'utilizzo del codice VASP (Vienna Ab-initio Simulation Package), avvalendosi del supporto ottenuto dal centro di supercalcolo CINECA anche attraverso partecipazioni a specifiche call. I risultati ottenuti mostrano come l'approccio DFT, seppur con un maggior onere computazionale, sia più accurato dei metodi semi-empirici. La chimica quantistica computazionale può dunque essere un valido strumento per studiare in maniera semi-sistematica composti attinoidi di notevole interesse nell'ambito della ingegneria nucleare; tuttavia la mancanza di informazioni termochimiche sperimentali con le quali validare i metodi teorici proposti e definirne il livello di accuratezza rimane la principale criticità.

È stato quindi possibile implementare un Database [12-14] di dati termochimici (entalpia di formazione e soluzione, entropia, calore specifico) in fase gas e condensata di:

- Ossidi binari di Pb, U, Pu, Am, Cm, Np, principali prodotti di fissione;
- Composti binari del Pb con U, Pu, Am, prodotti di fissione (Cs, Sr, Y, lantanidi, Pd, Zr);
- Composti ternari di Pb-U-Pu; Pb-Sr-Y, Pb-Cs-U, Pb-Cs-Pu, Pb-Sr-U, Pb-Sr-Pu, Pb-Y-U, Pb-Y-Pu; Pb-O-Cr/Mo/Ti;
- Uranati di Pb, Cs e Sr;
- Intermetallici di U/Pu con Fe/Ni: UFe₂, UNi₂, PuFe₂, PuNi₂.

3. VALUTAZIONE DELLA COMPOSIZIONE DEL SISTEMA ALL'EQUILIBRIO TERMODINAMICO

Grazie alle informazioni termodinamiche stimate con i metodi sopra descritti, è stato implementato un Database utilizzato per la valutazione della composizione all'equilibrio termodinamico del sistema *fuel-coolant* mediante un codice di tipo SOLGASMIX-PV basato sulla minimizzazione dell'energia libera di Gibbs del sistema [15]. Sono stati studiati, alle temperature di interesse per i casi di funzionamento nominale ed incidentale ULOF, sistemi semplificati quali sistemi binari come Pb e combustibile metallico, Pb e combustibile ossido fresco, fino ad arrivare a considerare sistemi più complessi quali Pb e MOX (ossido misto di U e Pu) fresco ed irraggiato. Il sistema Pb-MOX irraggiato è stato poi simulato aggiungendo al MOX La, Cs e Sr, quali rappresentanti dei prodotti di fissione che si generano nel *fuel*. Al fine di operare un continuo controllo sulle previsioni teoriche, i composti individuati dal codice come presenti nel sistema all'equilibrio termodinamico sono confrontati con i diagrammi di fase sperimentali, se disponibili in letteratura. I risultati ottenuti sui sistemi binari più semplici sono incoraggianti, poiché coerenti con le informazioni che si possono ricavare dai relativi diagrammi di stato. Lo studio dei sistemi più complessi ha invece evidenziato delle limitazioni del codice, ed in particolare l'incapacità di descrivere i composti non stechiometrici ed i composti che decompongono, come è il caso degli ossidi di Pu, che impedisce pertanto lo studio dei sistemi contenenti MOX. Si stanno implementando modifiche al codice per cercare di risolvere queste criticità, ma non sono ancora state applicate ai sistemi oggetti dello studio. I risultati ottenuti hanno comunque dimostrato che l'attività condotta mediante analisi

 Ricerca Sistema Elettrico	Sigla di identificazione	Rev.	Distrib.	Pag.	di
	ADPFISS – LP2 - 091	0	L	6	27

termodinamica dei sistemi investigati rappresenta uno strumento efficace che consente di ricavare rapidamente informazioni sulla stabilità chimica del sistema oggetto di studio.

4. VALUTAZIONE DELLA SOLUBILITA' IN PIOMBO LIQUIDO

E' stata inoltre investigata la solubilità in piombo fuso di alcuni prodotti di fissione e elementi costituenti la guaina nel range di temperature 650-1250K. La solubilità di prodotti di fissione gassosi, quali I, Xe e Kr è stata studiata mediante il modello di solvatazione implementato in Gaussian09, utilizzando la teoria del Polarizable Continuum Model (PCM) e definendo il Pb come solvente. La solubilità, in termini di mg di elemento per g di Pb, è stata ricavata dalla differenza di energia libera di Gibbs di solvatazione. La validazione di questi calcoli è stata fatta sul dato sperimentale dell'ossigeno, unico dato disponibile in letteratura, e si è osservato un ottimo accordo col dato calcolato. La solubilità di prodotti solidi, di fissione o elementi costituenti la guaina, in piombo fuso è stata invece studiata mediante il modello di diluizione infinita implementato nel codice VASP; è stata simulata una super-cella di Pb liquido, si è calcolata la variazione di entalpia di diluizione dalla variazione di energia (*Energy at ground state*) dell'elemento in vuoto, dell'elemento in piombo liquido e della super-cella di Pb, e da questo è stato possibile ricavare la solubilità. Per La, Y, Fe, Cr e Pd è stato fatto un confronto tra il dato sperimentale dell'entalpia di diluizione e il valore calcolato ottenendo un buon accordo [16]. Inoltre, come atteso, si è osservato che per reazioni esotermiche, la solubilità decresce al crescere della temperatura, e l'inverso accade per reazioni endotermiche.

5. STUDIO PROPEDEUTICO AD ATTIVITA' SPERIMENTALI

Nell'ambito del PAR 2014 PoliMI ha condotto uno studio preliminare per l'organizzazione di una *facility* per l'esecuzione di prove sperimentali in piombo fuso con sostanze chimiche in grado di riprodurre il comportamento chimico-fisico di elementi e composti presenti nel combustibile nucleare irraggiato. La principale criticità è legata alle elevate temperature (400-1500°C) necessarie per mantenere il piombo fuso e, ancor più, per simulare le condizioni di funzionamento del reattore e verificare la reattività di specie in forma di ossidi o intermetallici. A questo scopo la fase di preparazione dei campioni è estremamente importante e richiede l'utilizzo di reagenti ad elevata purezza, crogioli di materiali resistenti ad elevate temperature e tutta una serie di manipolazioni in camere con atmosfera inerte (argon o azoto). Le nuove fasi formatesi dalla possibile interazione chimica di piombo e specie in esame potranno essere analizzate mediante la diffrazione a raggi X (XRD) e analisi SEM-EDX, dopo opportuno pre-trattamento dei campioni, mediante analisi termiche quali la calorimetria a scansione differenziale (DSC), oppure con tecniche metallografiche e analisi di tipo superficiale a seguito di opportuni trattamenti superficiali. Con tali tecniche, ad esempio, si potranno studiare al variare della temperatura le fasi presenti nella zona di reazione tra un dischetto di piombo e una delle specie da investigare.

Al fine di ottenere informazioni sperimentali utili alla validazione degli approcci teorici sopra descritti, PoliMI ha individuato e definito esperienze di tipo sperimentale volte alla determinazione di parametri termodinamici, non disponibili in letteratura, ma di interesse per lo studio dell'interazione chimica tra combustibile e refrigerante in reattori veloci refrigerati con piombo liquido. In particolare, PoliMI ha valutato di procedere in futuro con lo studio dei sistemi La-Pb e Sr-Pb mediante DSC, l'obiettivo è quello di determinare il calore specifico, non disponibile in letteratura, di alcuni loro composti intermetallici. Dai diagrammi di fase binari di La-Pb e Sr-Pb disponibili in letteratura, si conosce l'esistenza

 Ricerca Sistema Elettrico	Sigla di identificazione	Rev.	Distrib.	Pag.	di
	ADPFISS – LP2 - 091	0	L	7	27

dei seguenti intermetallici: LaPb_3 , La_5Pb_3 , La_4Pb_3 , La_5Pb_4 , Sr_2Pb , SrPb_3 , Sr_5Pb_3 e Sr_5Pb_4 . I campioni dovranno essere preparati in una glove box con atmosfera di argon in crogioli per DSC di alluminio/allumina, ponendo a reagire diverse miscele, in rapporto stechiometrico, di Pb metallico (purezza 99.9999%) e La/Sr metallico in polvere a seconda della specie intermetallica che si vuole studiare. La misura DSC verrà condotta scaldando il campione e un riferimento da 25°C a diverse temperature massime (da circa 480°C), a seconda del comportamento osservato, con una velocità di crescita della temperatura di 5°C/min. Le medesime misure saranno anticipatamente condotte sui singoli reagenti (Pb e La/Sr) come verifica della loro purezza e al fine di evidenziare la presenza nei campioni della formazione di una nuova fase. Per tali nuove fasi la misura DSC fornirà informazioni sull'entalpia e il calore specifico. Gli stessi campioni saranno poi preparati in polvere di opportuna mesh e analizzati con la tecnica XRD; dai risultati ottenuti con questa analisi si potrebbero ricavare i parametri di reticolo delle fasi intermetalliche eventualmente formatesi da confrontare con quelli noti da letteratura per procedere ad una identificazione diretta della fase. Le evidenze sperimentali ottenute da questi esperimenti saranno utilizzate per interpretare il comportamento di campioni più complessi ottenuti da Pb e ossidi di La o Sr.

6. CONCLUSIONI

L'attività di ricerca svolta durante questo anno di progetto, in continuità con l'attività dei PAR precedenti, ha permesso di raccogliere nuove informazioni indispensabili per lo studio, attraverso approccio teorico-modellistico, dell'interazione chimica tra combustibile e refrigerante in caso di fessurazione della guaina in sistemi LFR.

L'applicazione di diversi metodi semi-empirici, unitamente all'approccio DFT-GGA proposto, ha permesso di ricavare numerose informazioni termodinamiche, sia in fase gas sia in fase condensata, non disponibili sperimentalmente e indispensabili per l'implementazione di un Database di dati termochimici necessari per effettuare l'analisi termodinamica del sistema combustibile-refrigerante. In particolare, l'attività condotta ha evidenziato come l'approccio DFT-GGA proposto, seppur più oneroso dal punto di vista computazionale, risulti più accurato nella stima di entalpia di formazione e di soluzione, entropia e calore specifico, rispetto ai metodi semi-empirici. L'accordo osservato tra dato calcolato e dato sperimentale ha ulteriormente confermato la convinzione che, grazie ai recenti progressi degli studi teorici sugli attinidi, la chimica quantistica computazionale può costituire un valido e robusto strumento per studiare in modo sistematico composti attinoidi di interesse per lo sviluppo dell'ingegneria nucleare.

La disponibilità di questo Database ha inoltre consentito lo studio della composizione all'equilibrio termodinamico, mediante minimizzazione dell'energia libera di Gibbs, di sistemi binari contenenti Pb e combustibile metallico o in forma di ossido o prodotti di fissione (quali La, Sr, Cs), e quindi di mettere in evidenza limitazioni del codice che al momento impediscono di prevedere correttamente il comportamento del sistema, ma per i quali si sta cercando di trovare soluzione. I soddisfacenti risultati ottenuti dall'analisi termodinamica dei sistemi binari più semplici hanno comunque dimostrato come tale analisi rappresenti uno strumento efficace per ricavare attraverso un approccio teorico molte informazioni termodinamiche sulla stabilità chimica del sistema oggetto di studio.

 Ricerca Sistema Elettrico	Sigla di identificazione	Rev.	Distrib.	Pag.	di
	ADPFISS – LP2 - 091	0	L	8	27

DIFFUSIONE DEI RISULTATI

I risultati ottenuti durante questa annualità sono oggetto di pubblicazioni che presto verranno sottomesse a riviste internazionali e che pertanto non sono stati riportati in questo rapporto tecnico. Inoltre una parte dei risultati è stata presentata a Parigi alla 21st International Conference & Exhibition: "Nuclear Fuel Cycle for a Low-Carbon Future", GLOBAL 2015, 21-24 Settembre 2015, con un oral talk dal titolo *DFT-GGA Predictions of Thermodynamic Parameters in Solid Phase for Binary Compounds of Actinides and Fission Products*, Paper 5451.

RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI

1. S. C. F. Cinotti L., "Lead-cooled system design and challenges in the frame of generation IV International Forum.", **415** (2011), pp. 245-253.
2. Generation IV International Forum "Annual Report" available at http://www.gen-4.org/PDFs/GIF_2011_annual_report.pdf, 2011.
3. A. Alamberti et al., "The Lead Fast Reactor Demonstrator (ALFRED) and ELFR design". Proceeding of International Conference on Fast Reactors and related Fuel Cycles: Safe Technologies and Sustainable Scenarios (FR 13) , Paris, March 4-7 2013.
4. D. Olander, "Nuclear Fuels - Present and future", *Journal of Nuclear Materials*, **389** (2009), pp.1-22.
5. V. Sobolev, et al. "Design of a fuel element for a lead-cooled fast reactor", *Journal of Nuclear Materials*, **385** (2009), pp. 392-399.
6. S. Carrà, "Introduzione alla termodinamica chimica.", *Zanichelli*, Bologna.
7. F.R. de Boer, R. Boom, W.C.M. Mattens, A.R. Miedema, A.K. Niessen: "Cohesion in Metals, Transition Metal Alloys.", *North-Holland*, Amsterdam 1988.
8. J. Neuhasen, B. Eichler, Extension of Miedema's Macroscopic Atom Model to the Elements of Group 16. Research Department Particles and Matter Laboratory for Radio and Environmental Chemistry, Paul Scherrer Institute, Settembre 2003.
9. L. J. Gallego, J. A. Somoza, J. A. Alonso, *Journal of Physics: Condensed Matter* **2**, **29** (1990), pp. 6245.
10. P. K. Ray, M. Akinc, M. J. Kramer, Application of an Extended Miedema's Model for Ternary Alloys, *Journal of Alloys and Compounds*, **489** (2010), pp. 357-361.
11. V.T. Witusiewicz, F. Sommer, Estimation of the excess entropy of mixing and the excess heat capacity of liquid alloys, *Journal of Alloys and Compounds*, **312** (2000), pp. 228–237.
12. M. Mariani, E. Macerata, E. Mossini, M. Negrin, M. Giola, "Studio preliminare dell'interazione Fuel-Coolant in Reattori LFR: applicazione di un codice di calcolo.", Report RdS/2012/064, AdP MSE-ENEA PAR2011.
13. E. Macerata, E. Mossini, G. Dia, A. Tosolin, M. Mariani, M. Giola, "Report sulla interazione Fuel-Coolant in sistemi LFR", REPORT RDS/2013/036, AdP MSE-ENEA PAR2012.
14. E. Macerata, E. Mossini, M. Cerini, M. Negrin, A. Tosolin, M. Mariani, M. Giola, "Studio delle interazioni fra combustibile e refrigerante in sistemi LFR", Report AdPFISS LP2-058 MSE-ENEA PAR2013.
15. G. Eriksson, "Thermodynamic studies of high temperature equilibria.", *Acta Chem. Scand.*, **25** (1971), pp. 2651-2658.
16. IAEA-TECDOC-1289, 2002.

 Ricerca Sistema Elettrico	Sigla di identificazione	Rev.	Distrib.	Pag.	di
	ADPFISS – LP2 - 091	0	L	9	27

APPENDICE: Curriculum gruppo di lavoro CIRTEN - PoliMI

Mario Mariani nel 1984 si laurea in Chimica con lode presso l'Università degli Studi di Pavia. Nel triennio 1985-1988 frequenta la scuola di Dottorato di Ricerca in Scienze Chimiche (Consorzio Universitario Ge-Pv-To) e consegue il titolo di Dottore di Ricerca a Roma nel 1989. Nel 1992 entra in servizio come Ricercatore Universitario di Ruolo presso il Politecnico di Milano afferendo al Dipartimento di Ingegneria Nucleare - Centro Studi Nucleari Enrico Fermi (CeSNEF). Professore di II° fascia nel settore Misure e Strumentazione Nucleari, alla Facoltà di Ingegneria dei Processi Industriali dello stesso Politecnico è attualmente coordinatore della Sezione di Ingegneria Nucleare-CeSNEF del Dipartimento di Energia del Politecnico di Milano con i seguenti incarichi istituzionali: docente del corso (10CFU) di Radiochimica per Applicazioni Tecnologiche; membro del Consiglio di Corso di Laurea Magistrale in Ingegneria Nucleare; membro del Collegio Docenti del Dottorato di Ricerca in Scienze Energetiche e Nucleari e coordinatore del corso (5 CFU) 'Tecnologie e modelli per il combustibile nucleare'. Dal 2002 è responsabile del Laboratorio di Radiochimica e Chimica delle Radiazioni, dove svolge attività di ricerca scientifica articolata in ambiti strettamente connessi che, a partire da argomenti propri della chimica generale, si sono progressivamente focalizzati su tematiche di radiochimica, ingegneria nucleare e Ciclo del Combustibile, impiego delle radiazioni ionizzanti in ambito scientifico-tecnologico-sanitario, misura della radiazione e sua interazione con diverse matrici e materiali. E' autore di circa 90 pubblicazioni su rivista e Proceedings di convegni nazionali ed internazionali.

Marco Giola ha conseguito il Diploma di Perito Industriale, a indirizzo Chimico, nel 1983. Dal 1987 lavora presso il Laboratorio di Radiochimica e Chimica delle Radiazioni in qualità di Collaboratore Tecnico. Ha conseguito una pluriennale esperienza sia in laboratorio chimico tradizionale che in ambito radiochimico operando con soluzioni e matrici radioattive.

Elena Macerata si è laureata al Politecnico di Milano nel 2004 in Ingegneria Nucleare (laurea quinquennale) con indirizzo "Impianti a Fissione e Sistemi a Fusione". Nel 2008 ha conseguito il titolo di Dottore di Ricerca in Scienza e Tecnologia delle Radiazioni (XX Ciclo), presso il Dipartimento di Energia – Sezione Nucleare del Politecnico di Milano, presentando una tesi dal titolo "Study of calixarene-based picolinamide ligands for An(III)/Ln(III) separation". Dal 2008 è assegnista di ricerca presso il Laboratorio di Radiochimica e Chimica delle Radiazioni. È autrice o co-autrice di 13 pubblicazioni su rivista internazionale e proceedings di conferenze nazionali ed internazionali.

Marta Cerini, Maddalena Negrin e Eros Mossini si sono laureati al Politecnico di Milano in Ingegneria Nucleare (laurea specialistica). Attualmente frequentano, rispettivamente, il secondo, primo e terzo anno del Corso di Dottorato in Scienze e Tecnologie Energetiche e Nucleari e collaborano col Laboratorio di Radiochimica e Chimica delle Radiazioni.

Le attività di ricerca scientifica, prevalentemente sperimentali, del gruppo riguardano:

- Caratterizzazione di matrici contaminate da waste nucleari e/o industriali: separazione e determinazione di analiti e/o radionuclidi;
- Determinazione e speciazione di isotopi in traccia e ultra-traccia mediante ICP-MS e HPLC/ICP-MS; studio e modellizzazione di processi chimico-fisico-tecnologici e di migrazione di contaminanti mediante radio traccianti;

 Ricerca Sistema Elettrico	Sigla di identificazione	Rev.	Distrib.	Pag.	di
	ADPFISS – LP2 - 091	0	L	10	27

- Valutazione di rischio radiologico nello smantellamento di impianti nucleari e industriali interessati da contaminazione da radionuclidi artificiali e naturali (NORM);
- Studio e realizzazione di dosimetri chimici per le dosi industriali di trattamento-sterilizzazione e per la diagnosi e la terapia medica;
- Chimica delle Radiazioni: Studio di modificazioni radioindotte, con tecniche chimico, fisiche e nucleari, di materiali impiegati in applicazioni tecnologiche e sanitarie.

L'attività di ricerca di base ed applicata è svolta sia all'interno di collaborazioni scientifiche che in progetti e contratti di ricerca finanziati e/o co-finanziati da istituzioni (EC, MIUR, PRIN), enti ed importanti aziende (ENI, ENEA, SOGIN, FIAT, AITEC). In particolare, il gruppo di ricerca ha acquisito esperienza pluriennale e consolidata nell'ambito dei processi separativi avanzati. Nei processi di tipo idrometallurgico, sviluppati nella strategia di Partitioning & Transmutation (P&T) del combustibile nucleare esaurito, e nei processi di Conditioning di rifiuti nucleari derivante dal riprocessamento pirochimico, collaborando con numerosi Partners italiani ed europei (ENEA, CEA, FZK, FZJ, CIEMAT, UNIREADING, UNICHALMERS, etc.) nei progetti nazionali MIUR e MSE-ENEA-CIRTEEN e in quelli europei NEWPART (4° FP), PARTNEW (5° FP), EUROPART (6° FP), ACSEPT (7° FP) e nel futuro SACSESS (7° FP).

 Ricerca Sistema Elettrico	Sigla di identificazione ADPFISS – LP2 - 091	Rev. 0	Distrib. L	Pag. 11	di 27
--	--	------------------	----------------------	-------------------	-----------------

PARTE SECONDA
(a cura di ENEA)

INTERAZIONE TRA COMBUSTIBILE E REFRIGERANTE
ATTIVITÀ SPERIMENTALE

1. INTERAZIONI TRA PRODOTTI DI FISSIONE VOLATILI E REFRIGERANTE: PROVE SPERIMENTALI CON L'IMPIANTO OGATA (OFF-GAS TREATMENT APPARATUS)

1.1 Introduzione

Presso il Centro Ricerche Casaccia dell'ENEA è stato allestito un impianto pilota, denominato OGATA (Off-GAs Treatment Apparatus), per l'esecuzione di alcune prove sperimentali finalizzate allo studio dell'interazione con il piombo fuso ed alla successiva cattura di elementi volatili, individuando i parametri di prova.

L'impianto consta essenzialmente di tre fornelli: il primo, operante quale generatore di elementi e/o sostanze volatili; il secondo, nel quale viene fuso il piombo; il terzo, utilizzato quale "trappola" ad alta temperatura per la "cattura" di tali sostanze.

E' possibile, con tale impianto, eseguire esperienze su elementi volatili, quali Cesio, Iodio, e Stronzio.

Nelle Tabelle 1-3 sono riportate le tensioni di vapore di alcune sostanze di interesse, oltre quelle sopramenzionate, unitamente ai relativi punti di fusione ed ebollizione.

Tabella 1 – Tensioni di vapore di iodio molecolare, sali, e alcuni ossidi

mm Hg	Temperatura, °C					
	I ₂ m.p. 112.9°C b.p. 183°C	CsI m.p. 621°C b.p. 1280°C	CsCl m.p. 646°C b.p. 1300°C	KI m.p. 723°C b.p. 1324°C	Sb ₄ O ₆ m.p. 656°C b.p. 1425°C	SrO m.p. 2530°C b.p. 3000°C
0.31	25.0					
1	38.7	738	744	745	574	2068
5	62.2	828	837	840	626	2189
10	73.2	873	884	887	666	2262
20	84.7	923	934	938	729	2333
40	97.5	976	989	995	812	2410
60	105.4	1009	1023	1030		
100	116.5	1055	1069	1080		
200	137.3	1124	1139	1152		
400	159.8	1200	1217	1238		
760	183.0	1280	1300	1324		

Tabella 2 – Tensione di vapore del piombo

Pb (m.p. 327.5°C; b.p. 1744°C)			
mm Hg	t, °C	mm Hg	t, °C
1	973	60	1358
5	1099	100	1421
10	1162	200	1519
20	1234	400	1630
40	1309	760	1744

Tabella 3 – Tensioni di vapore di alcuni metalli

mm Hg	Temperatura, °C					
	Cd m.p. 320.9°C b.p. 765°C	Te m.p. 452°C b.p. 1087°C	Sb m.p. 630.5°C b.p. 1440°C	Ag m.p. 960.5°C b.p. 2212°C	Sn m.p. 231.9°C b.p. 2602°C	Mo m.p. 2623°C b.p. 4639°C
1	394	520	886	1357	1492	3102
5	455	605	984	1500	1634	3393
10	484	650	1033	1575	1703	3535
20	516	697	1084	1658	1777	3690
40	553	753	1141	1743	1855	3859
60	578	789	1176	1795	1903	3964
100	611	838	1223	1865	1968	4109
200	658	910	1288	1971	2063	4322
400	711	997	1364	2090	2169	4553
760	765	1087	1440	2212	2270	4804

1.2 Descrizione dell'impianto

OGATA è un impianto pilota modulare utilizzato per la produzione, trasporto e cattura dei gas di fissione che hanno origine negli impianti nucleari, in condizioni incidentali e non. Alcuni dei possibili assemblaggi dei suoi componenti sono illustrati nelle Figure 1 (a-d).

I principali componenti dell'impianto sono:

Reattori: realizzati in acciaio inox vengono utilizzati per generare i gas o vapori da testare, come pure per la fusione del piombo (*coolant*).

Fornetti: trattasi di forni verticali della Ditta Mario Di Maio, impiegati dagli orafi per la fusione dei metalli preziosi. Possono raggiungere 1100 e 1200 °C. Sono stati opportunamente tarati mediante termocoppie chromel-alumel.

Trappole: trattasi di contenitori in acciaio inox, all'interno dei quali si trova un crogiolo in allumina contenente sostanze (quali Zeolite 4A o Ag-mordenite) in grado di "trattenere" le sostanze volatili; sono trappole anche i contenitori in vetro contenenti soluzioni – quali, ad es., HNO₃ 0.1 M – per la cattura dei residui di sostanze volatili non trattenute dalle relative trappole.

Pompa da vuoto: posta a valle dell'impianto è utilizzata in particolare per rimuovere l'umidità residua dalla Zeolite 4A prima del suo impiego per la cattura del cesio volatile; può essere impiegata anche per favorire il flusso di gas.

Bombole di Argon: poste all'esterno del locale che ospita l'impianto, sono collegate a quest'ultimo mediante apposita tubazione terminante con un manometro ed un regolatore di flusso.

Pompa per insufflaggio di aria: nel caso di esperienze in atmosfera di aria, la pompa permette di inviare la stessa ad un flusso variabile; è dotata di una valvola a spillo per

 Ricerca Sistema Elettrico	Sigla di identificazione	Rev.	Distrib.	Pag.	di
	ADPFISS – LP2 - 091	0	L	14	27

regolare il flusso, e di n. 2 filtri per la purificazione dell'aria (filtro per la rimozione del particolato) e per la disidratazione della stessa (filtro a zeolite).

Flussimetro: del tipo rotametro a sfera, è posto in testa all'impianto e permette di visualizzare il flusso del gas di trasporto.

Manometro: permette di controllare la pressione del gas.

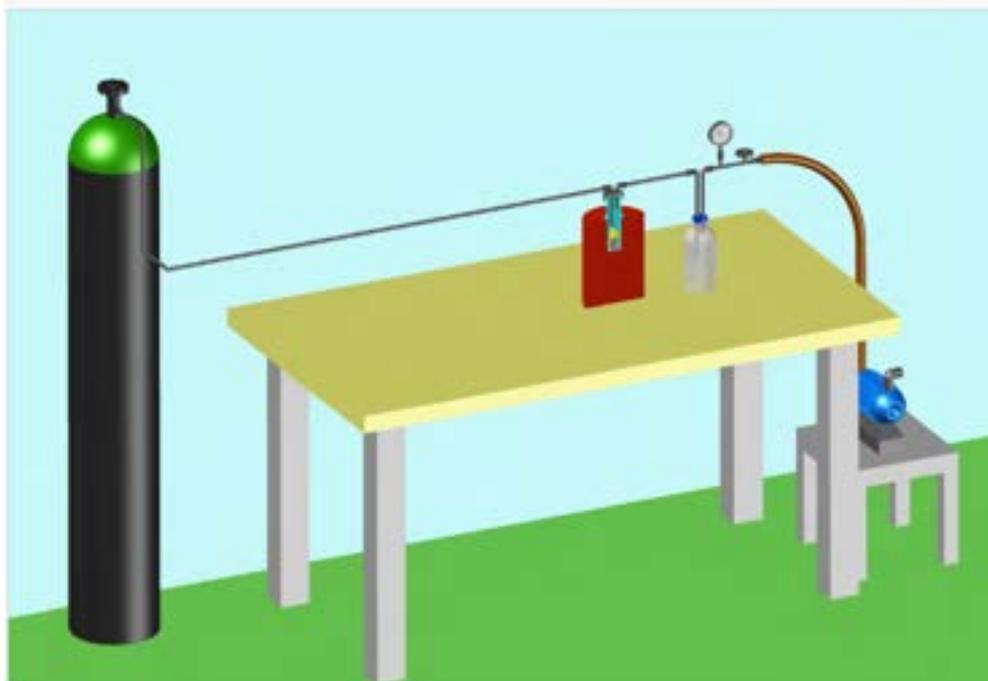
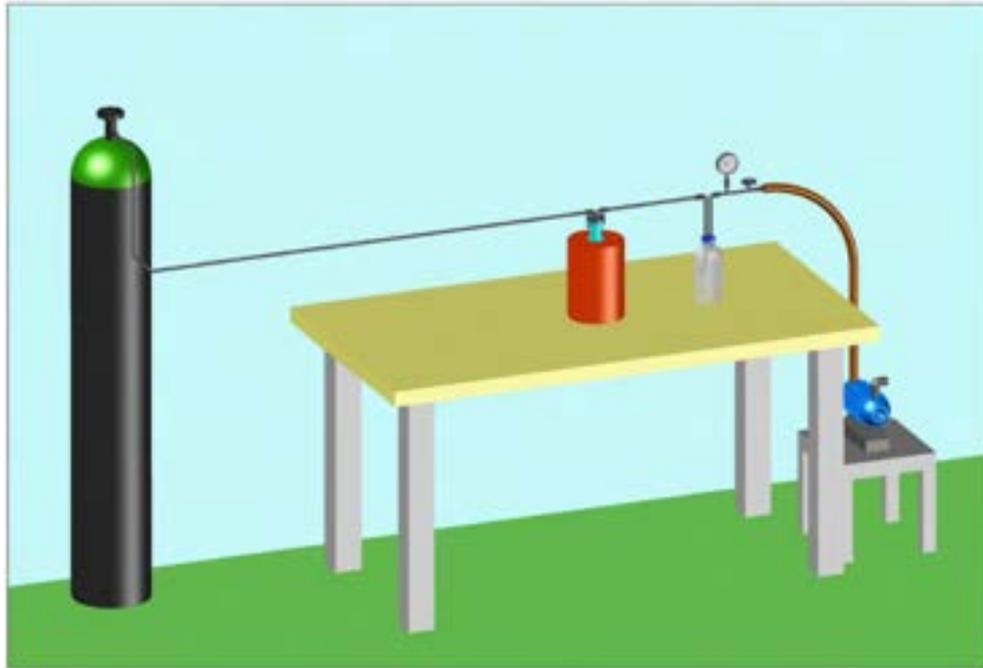
Coibenti: possono essere impiegati sia un materiale ecologico, utilizzabile fino a 800°C, temperatura oltre la quale si ha emissione di vapori, sia speciali mattoni refrattari caratterizzati da elevata lavorabilità per renderli adattabili ai vari componenti.

Valvole: di produzione SWAGELOCK, permettono il passaggio e/o l'interruzione del flusso dei gas tra i diversi componenti.

Piping: da 8 o 10 mm di diametro, in acciaio inox, collegano tra di loro i vari reattori e le trappole contenenti le soluzioni liquide.

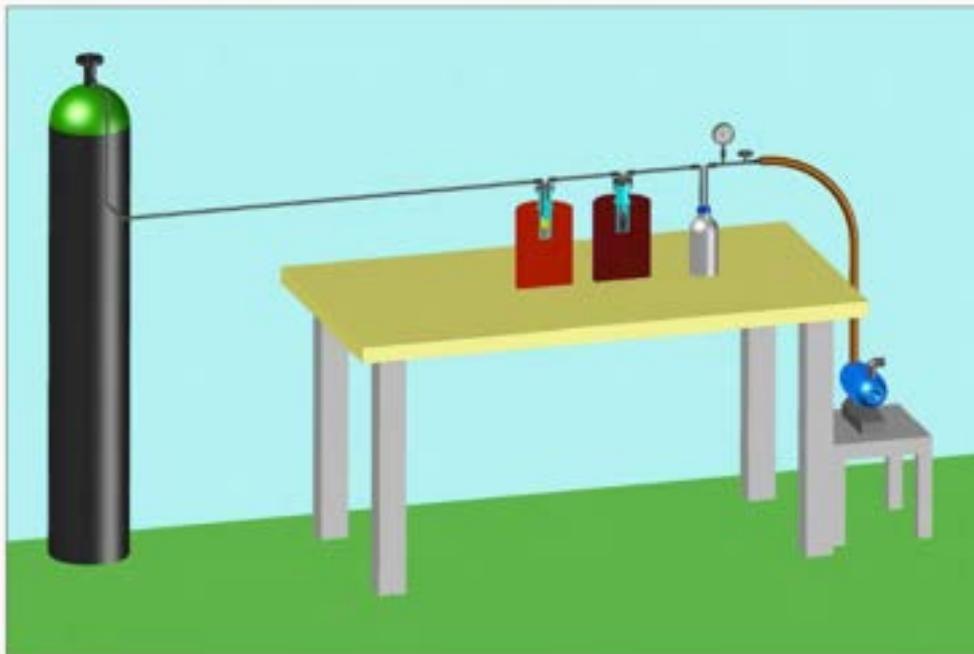
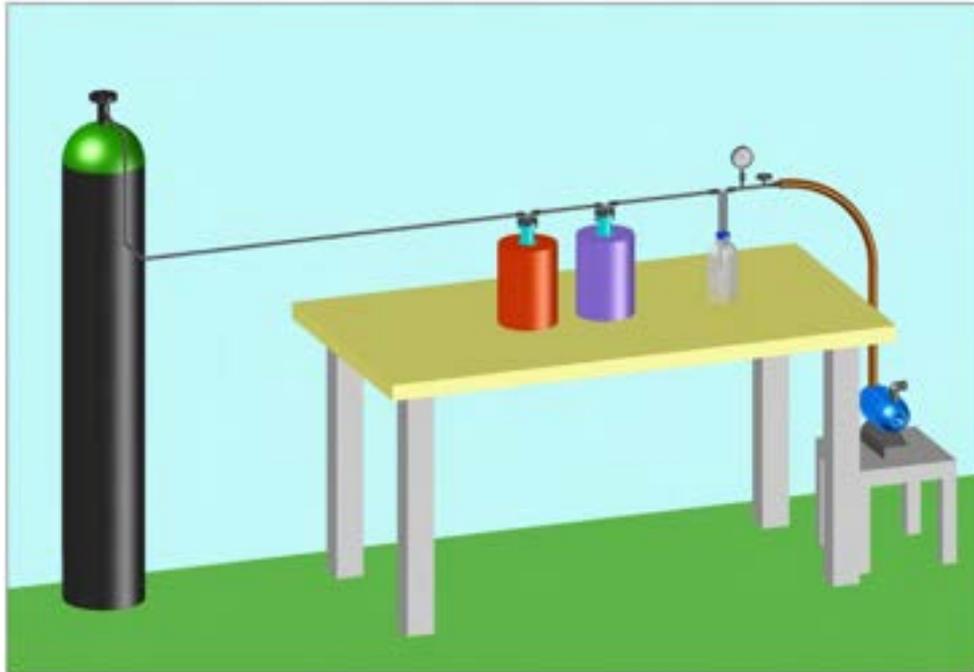
Guarnizioni: sono in rame, e permettono la chiusura ermetica dei reattori, evitando la fuoriuscita dei gas trasportati.

Figura 1a – Possibili assemblaggi dell'impianto OGATA



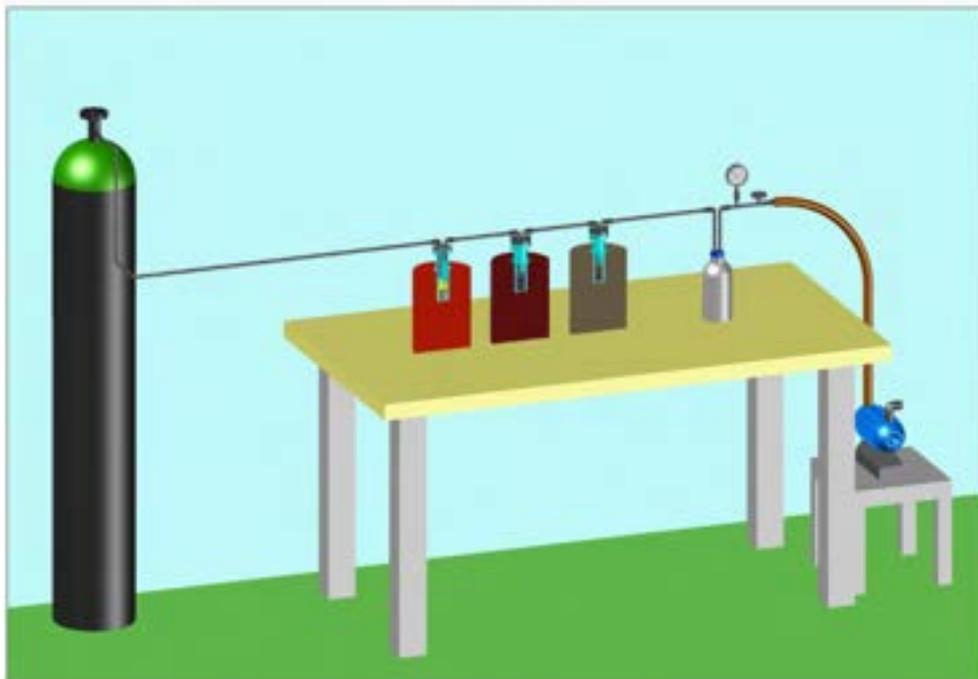
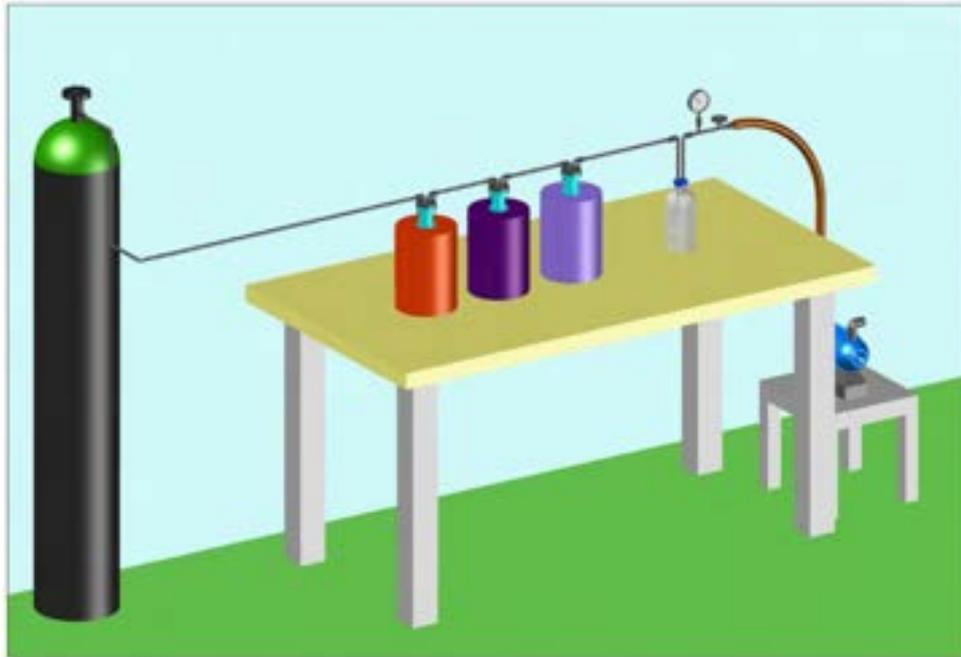
Generatore di gas e trappola singola ad acido nitrico
(gas di trasporto: argon)

Figura 1b – Possibili assemblaggi dell'impianto OGATA



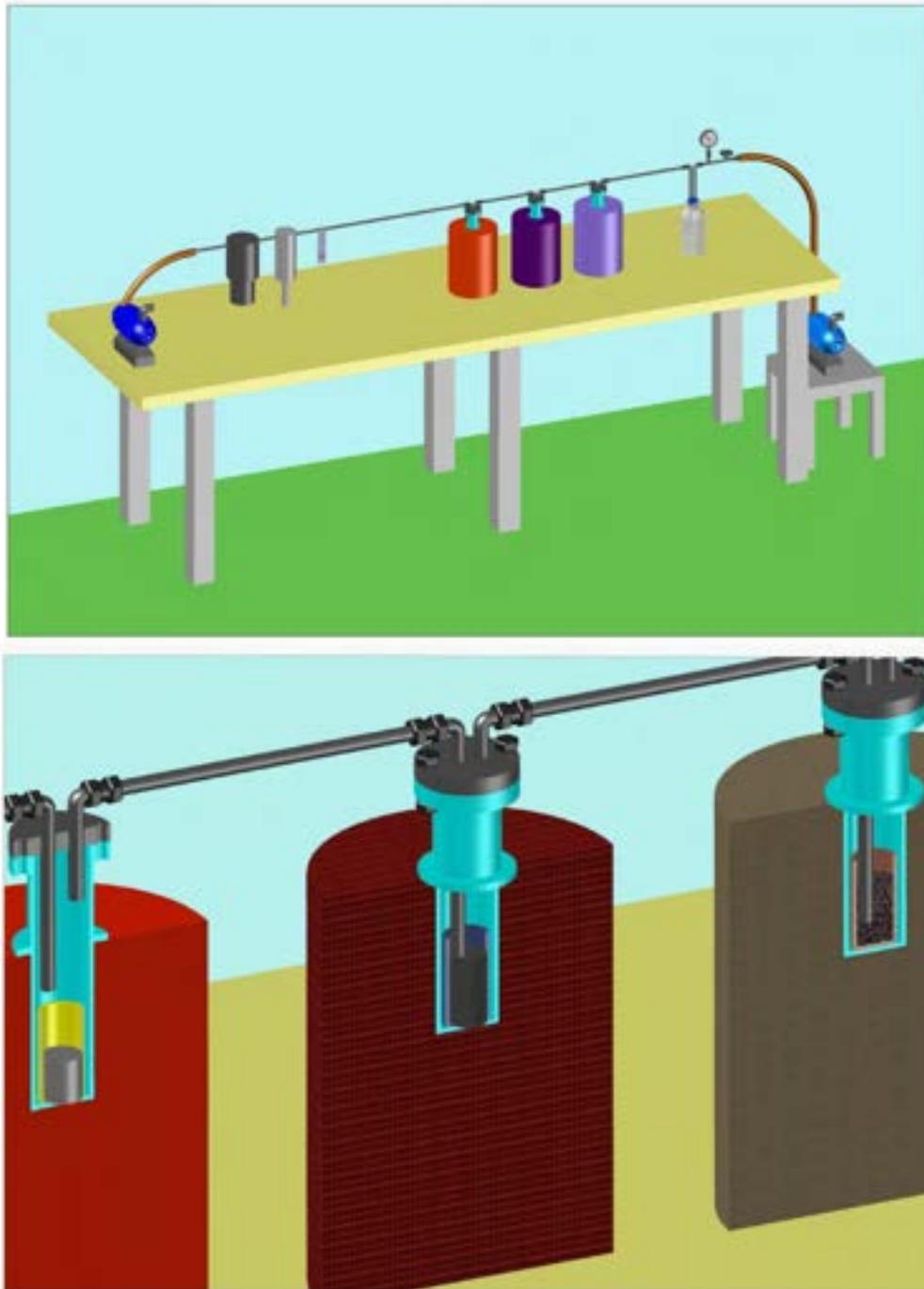
Generatore di gas, fornello con piombo fuso e trappola singola ad acido nitrico
(gas di trasporto: argon)

Figura 1c – Possibili assemblaggi dell'impianto OGATA



Generatore di gas, fornello per piombo fuso, trappola con zeolite a 520 C e trappola singola ad acido nitrico (gas di trasporto: argon)

Figura 1d – Possibili assemblaggi dell'impianto OGATA



Generatore di gas, fornello per piombo fuso, trappola con zeolite a 520 C e trappola singola ad acido nitrico (gas di trasporto: aria)

 Ricerca Sistema Elettrico	Sigla di identificazione	Rev.	Distrib.	Pag.	di
	ADPFISS – LP2 - 091	0	L	19	27

1.3 Esperienze con cloruro di cesio, ioduro di cesio e cloruro di stronzio

Le prove sono state condotte sotto un flusso di argon, per una durata di 2 ore ciascuna.

- CsCl (m.p. 646°C; b.p. 1300°C), riscaldato a 900°C, fatto gorgogliare nel piombo fuso (ca. 73 g) per 2 h a 400°C; valutazione del successivo rilascio da Pb fuso a 400°C per 2 h e gorgogliamento in 2 bottiglie di lavaggio (Pb1; Pb2; 1; 2; 3; 4)
- CsCl (m.p. 646°C; b.p. 1300°C), riscaldato a 900°C, fatto gorgogliare nel piombo fuso per 2 h a 800°C; valutazione del successivo rilascio da Pb fuso a 800°C per 2 h e gorgogliamento in 2 bottiglie di lavaggio (Pb3; Pb4; 5; 6; 7; 8)
- CsI (m.p. 621°C; b.p. 1280°C), riscaldato a 900°C, fatto gorgogliare nel piombo fuso per 2 h a 400°C; valutazione del successivo rilascio da Pb fuso a 400°C per 2 h e gorgogliamento in 2 bottiglie di lavaggio (Pb5; Pb6; 9; 10; 11; 12)
- SrCl₂ (m.p. 874°C; b.p. 1250°C), riscaldato a 1100°C, fatto gorgogliare nel piombo fuso per 2 h a 400°C; valutazione del successivo rilascio da Pb fuso a 400°C per 2 h e gorgogliamento in 2 bottiglie di lavaggio (Pb7; Pb8; 13; 14; 15; 16)
- SrCl₂ (m.p. 874°C; b.p. 1250°C), riscaldato a 1100°C, fatto gorgogliare nel piombo fuso per 2 h a 800°C; valutazione del successivo rilascio da Pb fuso a 800°C per 2 h e gorgogliamento in 2 bottiglie di lavaggio (Pb9; Pb10; 17; 18; 19; 20).

Le sigle Pb1.....Pb10 indicano i campioni di piombo dei quali è stato analizzato il contenuto in Cesio e Stronzio; i numeri da 1 a 20 indicano le soluzioni di acido nitrico 0.1 M contenute nelle due bottiglie di lavaggio a valle dell'impianto, delle quali è stata analizzata la concentrazione in Cesio e Stronzio.

I risultati ottenuti sono riportati in Tabella 4. La Figura 2 mostra alcune fasi dell'esperienza con cesio cloruro.

Tabella 4 – Risultati delle esperienze in piombo fuso

Campione di Piombo fuso	Elemento	Conc. (mg/kg)	Campione di soluzione	Elemento	Conc. (mg/L)
Pb1 (400°C)	Cs (come CsCl)	26.832	L1	Cs	70.281
			L2	Cs	19.414
Pb2 (400°C)	Cs (CsCl)	0.232	L3	Cs	0.928
			L4	Cs	0.169
Pb3 (800°C)	Cs (CsCl)	0.327	L5	Cs	687.121
			L6	Cs	541.486
Pb4 (800°C)	Cs (CsCl)	0.166	L7	Cs	87.975
			L8	Cs	12.861
Pb5 (400°C)	Cs (CsI)	5.725	L9	Cs	623.962
			L10	Cs	198.596
Pb6 (400°C)	Cs (CsI)	6.283	L11	Cs	37.294
			L12	Cs	0.247
Pb7 (400°C)	Sr (SrCl ₂)	< 0.006	L13	Sr	1.103
			L14	Sr	0.862
Pb8 (400°C)	Sr (SrCl ₂)	< 0.006	L15	Sr	0.056
			L16	Sr	0.059
Pb9 (800°C)	Sr (SrCl ₂)	< 0.006	L17	Sr	6.251
			L18	Sr	0.140
Pb10 (800°C)	Sr (SrCl ₂)	< 0.006	L19	Sr	0.700
			L20	Sr	0.016

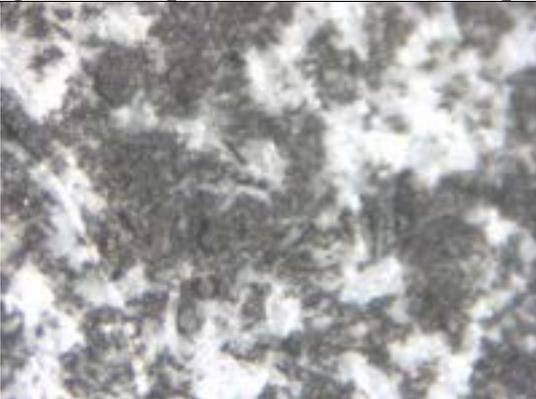
Sulla base delle evidenze derivanti dagli esperimenti eseguiti, si possono trarre, cautelativamente, le seguenti conclusioni:

- A. Alla temperatura di 400°C il piombo fuso trattiene una quantità di Cesio maggiore di quella che viene trattenuta a 800°C.
- B. Alla temperatura di 900°C il cloruro di cesio è particolarmente volatile. Buona parte dei vapori condensano all'interno del reattore, mentre un residuo viene trattenuto dalle soluzioni di acido nitrico.
- C. Quando il cloruro di cesio volatile gorgoglia attraverso piombo fuso, mantenuto a 800°C, non interagisce in modo significativo con quest'ultimo, ma condensa parzialmente all'interno del reattore. L'aliquota che fuoriesce dallo stesso viene "catturata" nelle bottiglie di lavaggio.
- D. A parità di temperatura del piombo fuso, il cloruro di cesio si scioglie in misura significativamente maggiore rispetto allo ioduro di cesio.
- E. Relativamente al rilascio del cesio sciolto in piombo, conseguente al flussaggio di argon, tale rilascio appare notevole (> 86%) alla temperatura di 400°C, mentre risulterebbe inferiore (intorno alla metà di quello disciolto) a 800°C.

 Ricerca Sistema Elettrico	Sigla di identificazione	Rev.	Distrib.	Pag.	di
	ADPFISS – LP2 - 091	0	L	21	27

- F. Per quanto concerne lo stronzio, la dissoluzione di quest'ultimo nel piombo sembra essere notevolmente bassa (< 0.006 mg/kg).
- G. I risultati ottenuti richiedono in ogni caso un'attenta conferma, tenuto conto sia dell'incongruenza di alcuni (non si spiega, ad es., per quale motivo il rilascio di cesio dal piombo a 400°C risulti così elevato), sia della scarsa riproducibilità con riferimento ad alcune esperienze pregresse.

Figura 2 – Esperimenti con CsCl

	
<p>Fornetti impostati a 900°C</p>	<p>Sferette di piombo prima della fusione</p>
	
<p>Residui di piombo nella bottiglia Drechsel</p>	<p>Crogiolo con il piombo al termine della prova</p>
	
<p>Particelle di piombo sul filtro</p>	<p>Particelle di piombo sul filtro viste al microscopio (70 X)</p>
	
<p>CsCl condensato all'interno del reattore</p>	<p>Residuo di CsCl nel crogiolo</p>

2. NUOVI MATERIALI PER LA “CATTURA” DI PRODOTTI DI FISSIONE VOLATILI: SINTESI E CARATTERIZZAZIONE DEL MOF-5

Il MOF-5 (*Metal Organic Framework*, formula chimica: $Zn_4O(C_8H_4O_4)_3$), (Figura 3) è stato preparato secondo uno dei metodi descritti in letteratura [1], operando sotto cappa chimica a temperatura ambiente (Figura 4).

A questo scopo, 2.4 g di zinco nitrato esaidrato e 0.67 g di acido tereftalico sono stati sciolti in una soluzione contenente 80 ml di N,N'-dimetilformammide (DMF), e 5 ml di clorobenzene, sotto costante agitazione.

Sono stati quindi aggiunti 4.4 ml di trietilammina (TEA) e 7-8 gocce di acqua ossigenata a 30 volumi. Si è formato immediatamente un precipitato bianco lattiginoso, che è stato tenuto sotto costante agitazione per 1 ora. Il precipitato è stato quindi filtrato sotto aspirazione, lavato sul filtro con 30 ml circa di DMF e immerso in circa 35 ml di cloroformio per 24 ore, in modo da scambiare la soluzione di DMF. Il prodotto ottenuto è stato nuovamente filtrato, quindi essiccato in forno sotto vuoto alla temperatura di 120°C per 2 ore, ed infine stoccato in un essiccatore mantenuto sotto vuoto.

Al termine delle operazioni sopra descritte si sono ottenuti 1.15 g di prodotto.

Ai fini di una completa caratterizzazione, sono state eseguite le seguenti analisi:

SEM-EDS (Figura 5), spettro XRD (Figura 6), spettro RAMAN (Figura 7), termogravimetria (Figura 8).

I risultati delle suddette analisi sono in linea con quanto riportato in letteratura.

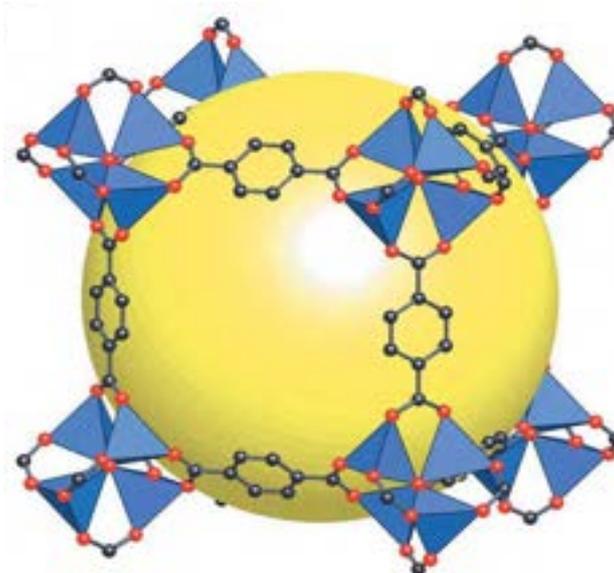


Figura 3. La struttura del MOF-5 presentata come tetraedri di ZnO_4 (poliedri di colore azzurro) uniti da legami con dicarbossilato di benzene (atomi di O in rosso e di C in nero), dando luogo ad un'ampia struttura cubica in 3D con pori interconnessi aventi un'apertura di 8 Å di larghezza e 12 Å di diametro (sfera gialla, rappresentante la sfera più grande che i pori possono occupare senza coincidere con l'ampiezza di van der Waals della struttura) [2]

I risultati dei primi esperimenti volti a determinare la capacità di “cattura” del MOF-5 nei confronti dello iodio volatile rivelano che la molecola è in grado di trattenere una quantità di iodio pari al 100% del proprio peso, vale a dire un ordine di grandezza maggiore rispetto alle zeoliti comunemente impiegate allo scopo, confermando in tal modo alcuni dati di letteratura [3].

Figura 4 – Sintesi di MOF-5

	
<p>Formazione di un precipitato lattiginoso sotto costante agitazione</p>	<p>Filtrazione del precipitato sotto aspirazione</p>
	
<p>Precipitato sul filtro</p>	<p>Precipitato sotto cloroformio per 24 ore</p>
	
<p>Essiccazione del precipitato a 120°C in stufa da vuoto per 2 ore</p>	<p>Conservazione del precipitato in essiccatore sotto vuoto</p>

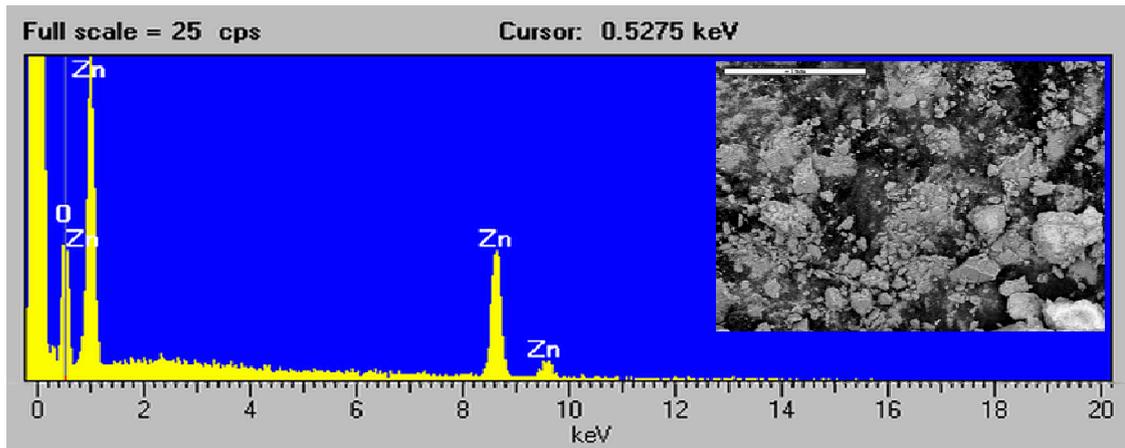


Figura 5. Analisi SEM-EDS di MOF-5

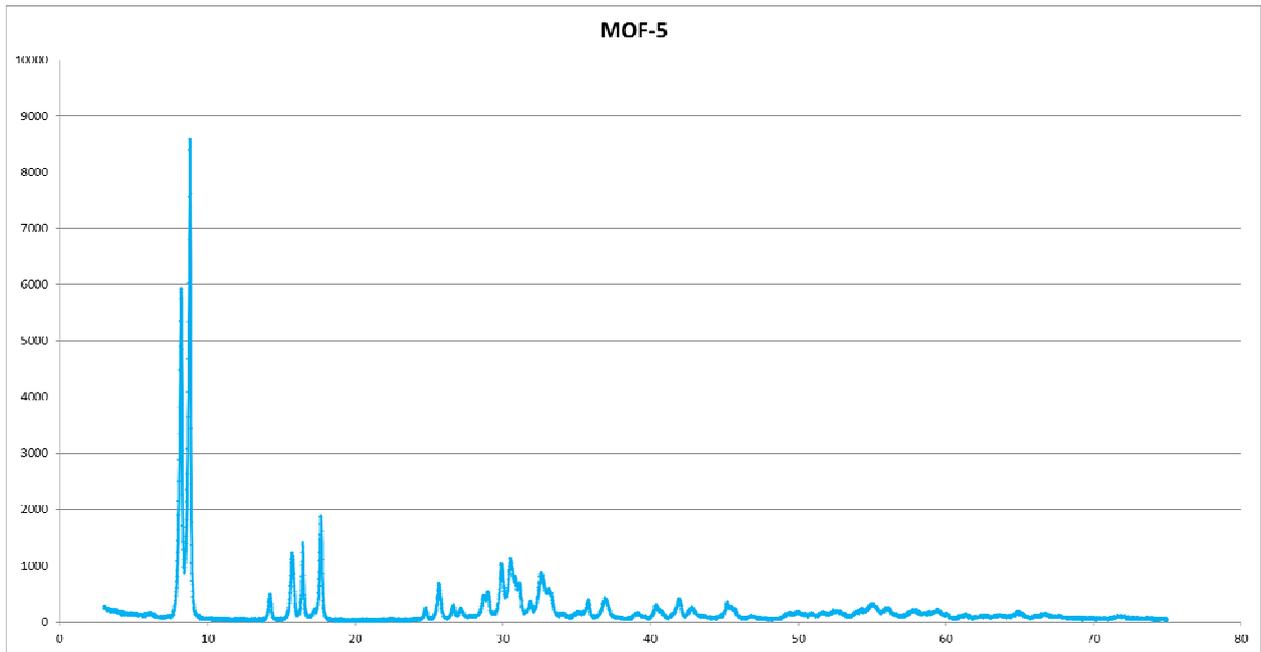


Figura 6. Spettro XRD di MOF-5

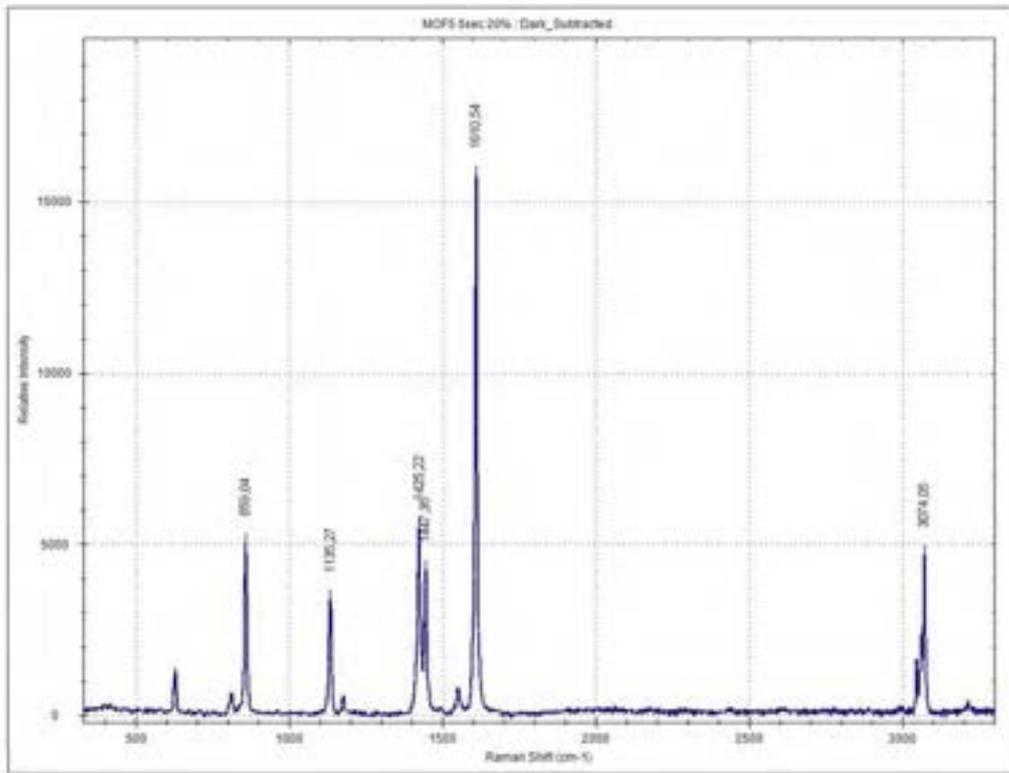


Figura 7. Spettro RAMAN di MOF-5

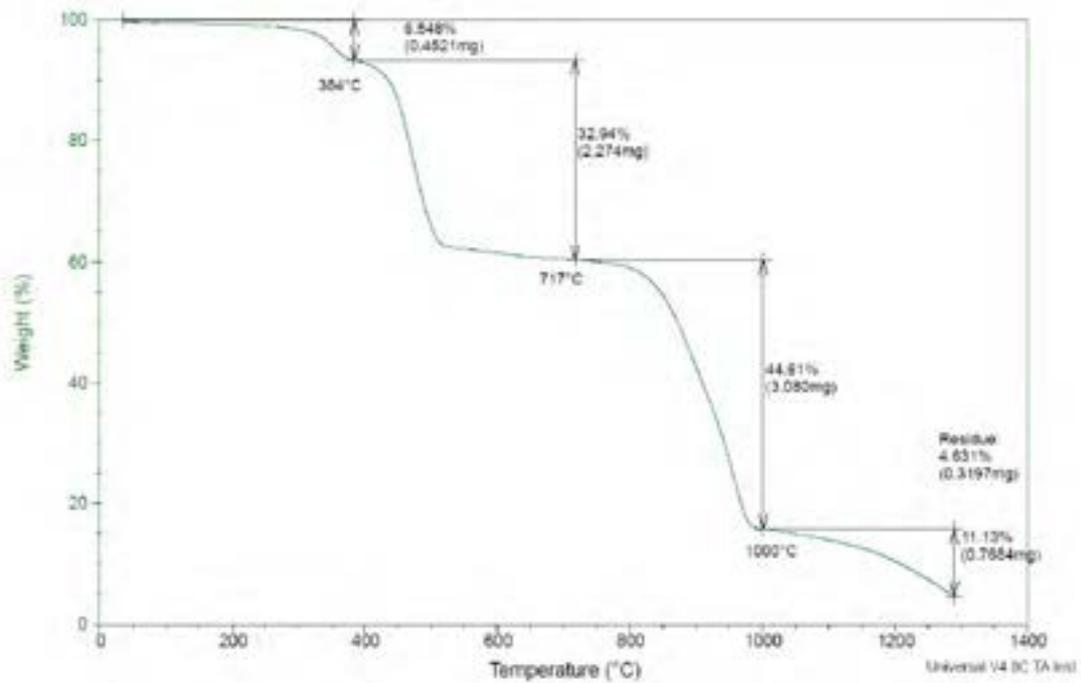


Figura 8. Analisi termogravimetrica di MOF-5

 Ricerca Sistema Elettrico	Sigla di identificazione ADPFISS – LP2 - 091	Rev. 0	Distrib. L	Pag. 27	di 27
--	--	------------------	----------------------	-------------------	-----------------

BIBLIOGRAFIA

- 1 N. Iswarya, M.G. Kumar, K.S. Rajan and R.J.B. Balaguru, "Synthesis, Characterization and Adsorption Capability of MOF-5", Asian Journal of Scientific Research 5 (4): 247-254, 2012
- 2 http://asa2.jrc.it/stresa_framatome_anp/specific/upf/upffac.htm
- 3 <http://www.rsc.org/chemistryworld/News/2011/August/04081103.asp>.