



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



Ministero dello Sviluppo Economico

RICERCA DI SISTEMA ELETTRICO

Processi di idro- e piro-metallurgia per il riprocessamento di combustibile nucleare esaurito

G. Abbate, G. De Angelis, M. Ferrando

Report RdS/2011/119

PROCESSI DI IDRO E PIRO-METALLURGIA PER IL RIPROCESSAMENTO DI COMBUSTIBILE
NUCLEARE ESAURITO

G. Abbate, G. De Angelis, M. Ferrando - ENEA

Settembre 2011

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico – ENEA

Area: Governo, Gestione e sviluppo del sistema elettrico nazionale

Progetto: Nuovo nucleare da fissione: collaborazioni internazionali e sviluppo competenze in
materia nucleare

Responsabile Progetto: Paride Meloni, ENEA

Titolo

Processi di idro- e piro-metallurgia per il riprocessamento di combustibile nucleare esaurito.

Descrittori

Tipologia del documento: Rapporto Tecnico
Collocazione contrattuale: Accordo di programma ENEA-MSE: tema di ricerca "Nuovo nucleare da fissione"
Argomenti trattati: Caratterizzazione dei rifiuti radioattivi

Sommario

Sin dalla fine degli anni '80, un crescente interesse a livello mondiale viene riposto sulle tecniche di partizione di radionuclidi a lunga vita (LLRN), derivanti da rifiuti nucleari ad alta attività (HAWs).

Questo interesse è connesso a due campi principali:

Il primo afferisce al ciclo del combustibile del Light Water Reactor (LWR), utilizzando il processo PUREX. Vengono sviluppati nuovi metodi per la gestione dei rifiuti nucleari, le cosiddette tecniche partizione - trasmutazione (P&T) e partizione - condizionamento (P&C). L'idrometallurgia è il processo più idoneo per i processi di partizione dei LLRN.

Il secondo campo rimanda ai nuovi cicli del combustibile associati allo sviluppo dei reattori veloci (FRs), ai sistemi ADSs ed ai reattori a sali fusi (FSRs). In questa realtà la piro-metallurgia è la strada più idonea per il riprocessamento di combustibile esausto e per la partizione dei rifiuti.

Nel presente lavoro viene presentato uno stato dell'arte, a livello mondiale, della tecnica Partitioning e Transmutation (P&T) dei rifiuti nucleari derivanti dai vari processi di ritrattamento del combustibile esausto.

Note Lavoro svolto in esecuzione della linea progettuale LP4 - Obiettivo E, PAR2008-09

Autori: Giulia Abbate, Giorgio De Angelis, Mario Ferrando

Copia n.

In carico a:

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

 Ricerca Sistema Elettrico	Sigla di identificazione	Rev.	Distrib.	Pag.	di
	NNFISS – LP4 - 025	0	L	2	25

SOMMARIO

1. INTRODUZIONE	3
2. PROCESSI DI PARTIZIONE	5
2.1 Considerazioni generali.....	5
2.1.1 Elementi bersaglio per la separazione	5
2.1.2 Obiettivi per la separazione.....	6
3. PROCESSI ACQUOSI PER PARTIZIONAMENTO DI MAs e FPs.....	6
3.1 Esempi di strategie di separazione	6
3.1.1 Giappone	6
3.1.2 USA.....	7
3.1.3 Francia.....	7
3.2 Partizionamento degli attinidi minori (MAs).....	7
3.2.1 Processi ad un solo ciclo	7
3.2.2 Processi multi ciclo	8
3.3 Partizione dei prodotti di Fissione.....	11
3.3.1 Iodio (¹²⁹ I).....	11
3.3.2 Tecnezio (⁹⁹ Tc).....	11
3.3.3 Cesio e Stronzio.....	11
4. PYRO PROCESSI PER PARTIZIONAMENTO DEGLI ATTINIDI.....	12
4.1 Selezione degli ambienti e possibili tecniche di separazione.....	12
4.1.1 Selezione degli ambienti	12
4.1.2 Tecniche di separazione	12
4.2 Elenco dei “pyro” processi e strategie collegate	12
4.2.1 Repubblica Ceca.....	12
4.2.2 Francia.....	13
4.2.3 Giappone	15
4.2.4 Corea	16
4.2.5 Federazione Russa.....	16
4.2.6 Stati Uniti d’America	17
4.2.7 Regno Unito	19
4.2.8 Unione Europea.....	20
5. CONSIDERAZIONI CONCLUSIVE	22
6. PROSPETTIVE	22
7. BIBLIOGRAFIA	23

1. INTRODUZIONE

Sin dalla fine degli anni '80, un crescente interesse a livello mondiale viene riposto sulle tecniche di partizione di radionuclidi a lunga vita (Long-Lived Radio-Nuclides, LLRNs), derivanti da rifiuti nucleari ad alta attività (High-Activity Wastes, HAWs) [1].

Questo interesse è connesso a due campi principali:

- Il primo afferisce al ciclo del combustibile del Light Water Reactor (LWR), utilizzando il processo PUREX. Vengono sviluppati nuovi metodi per la gestione dei rifiuti nucleari, le cosiddette tecniche partizione – trasmutazione (P&T) e partizione – condizionamento (P&C). L'idrometallurgia è il processo più idoneo per i processi di partizione dei LLRNs.
- Il secondo campo rimanda ai nuovi cicli del combustibile associati allo sviluppo dei reattori veloci (FRs), ai sistemi ADSs e ai reattori a sali fusi (FSRs). In questa realtà la pirometallurgia è la strada più idonea per il riprocessamento di combustibile esausto e per la partizione dei rifiuti.

Già nel 1996, nell'ambito del IV Programma Quadro della Comunità Europea, CEA, le Università di Reading in UK e di Chalmers in Svezia, l'ITU e il Forschungszentrum di Karlsruhe, il Forschungszentrum di Julich ed ENEA si trovavano impegnati insieme nel contratto NEWPART che sarà l'antesignano dei successivi studi sui processi idrometallurgici e, successivamente, su quelli pirometallurgici [2,3].

In questo contratto viene posta l'attenzione sulla rimozione di radionuclidi a lunga vita generatisi durante il riprocessamento di combustibile irradiato. Una particolare attenzione viene riservata alla famiglia degli attinidi minori (MAs) tra i quali ^{237}Np , $^{241-243}\text{Am}$ e $^{243-245}\text{Cm}$, a causa della loro abbondanza e del loro alto potenziale di radiotossicità.

Con particolare attenzione a non generare dei rifiuti solidi secondari, viene studiata una co-estrazione di attinidi trivalenti (An(III)) e lantanidi trivalenti (Ln(III)) dai rifiuti liquidi ad alta attività (High-Level Liquid Wastes, HLLW), creati dal processo PUREX, utilizzando una diammido come estraente (da cui il nome di processo DIAMEX).

Il secondo passaggio consiste nel separare il gruppo (An(III)) dai (Ln(III)) con l'ausilio di una miscela sinergistica composta da molecole organiche donatrici di atomi d'azoto polidentato e acidi organici monodentati il più possibile forti.

Questa è la cosiddetta strategia Partitioning - Transmutation (P&T) in studio in diversi paesi.

Di seguito viene data una breve dissertazione sui processi: PUREX, universalmente applicato per il riprocessamento di combustibile nucleare esausto, e DIAMEX. La Figura 1 mostra lo schema del processo PUREX.

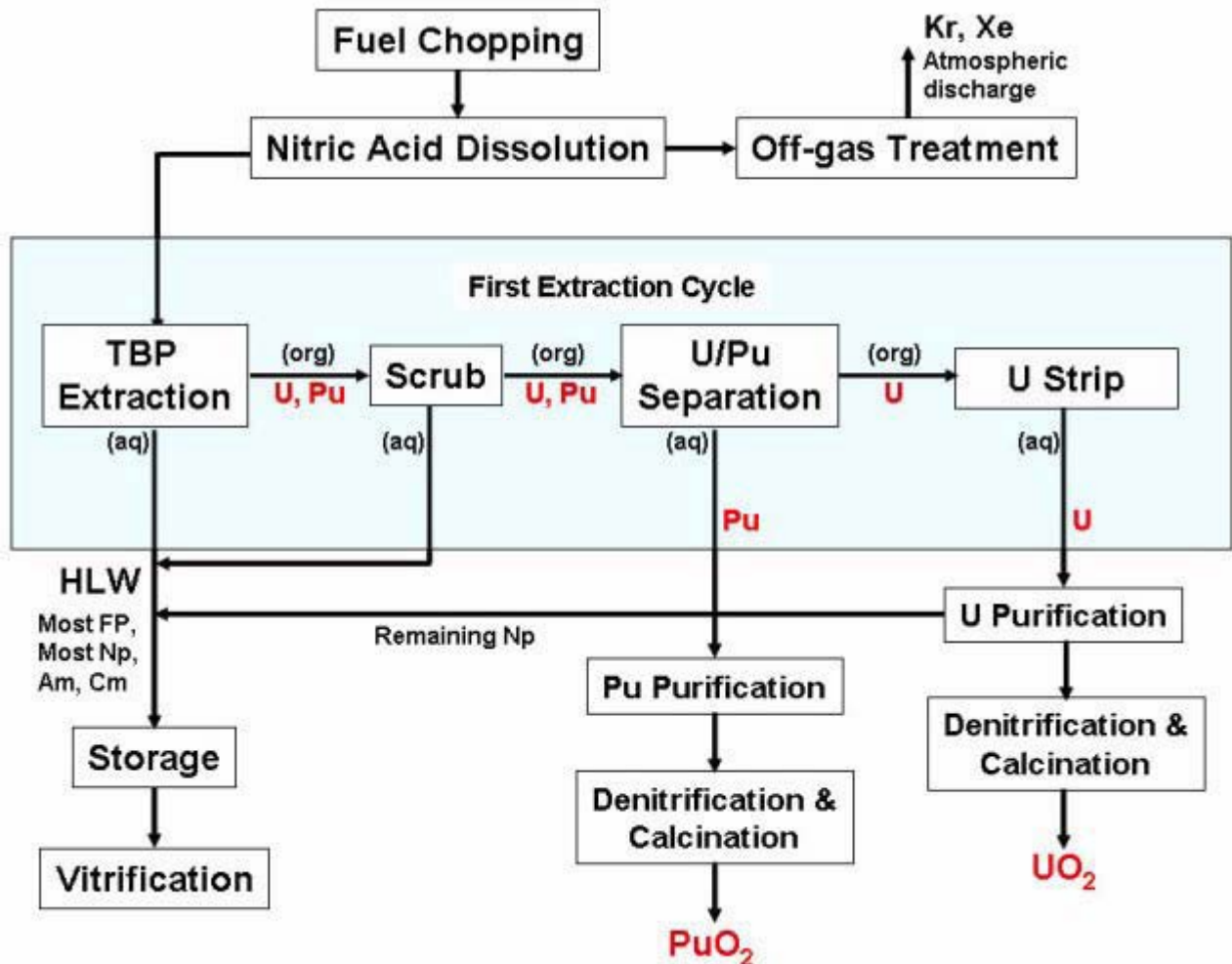



Figura 1 – Schema generale del Processo PUREX

Il processo PUREX usa tributilfosfato (TBP), disciolto in Kerosene per separare UO_2^{2+} e Pu^{4+} dai prodotti di fissione. Il processo dipende dalla relativa facilità di ossido-riduzione del plutonio che rende possibile il suo recupero da una concentrazione maggiore di uranio.

Inoltre, nel PUREX, sia il solvente sia il reagente acquoso possono essere riciclati, riducendo così il quantitativo dei rifiuti di processo. Plutonio ed Uranio vengono separati dai prodotti di fissione con un fattore di decontaminazione maggiore di 10^7 .

Il processo DIAMEX usa diammidi bi-funzionali per l'estrazione degli attinidi. E' stata scelta la N,N'-dimethyldioctylhexyloxyethylmalonamide ($(\text{CH}_3\text{C}_8\text{H}_{17}\text{NCO})_2\text{CHC}_2\text{H}_4\text{OC}_6\text{H}_{13}$ (DMDOHEMA), che, nonostante formi prodotti di degradazione molto solubili nella fase organica, presenta un buon fattore di separazione sia per i prodotti di fissione, come Mo(VI) e Ru, sia per i metalli come Fe(III).

Altro fattore importante è il massiccio recupero degli An(III), An(IV) e degli AnO_2^{2+} . Inoltre lo stripping di Pu(IV) e U(VI) nella soluzione estraente DIAMEX è

 Ricerca Sistema Elettrico	Sigla di identificazione	Rev.	Distrib.	Pag.	di
	NNFISS – LP4 - 025	0	L	5	25

soddisfacente, al contrario dello strappaggio di Pd, Tc e Np, per i quali è richiesto un ulteriore sforzo di ricerca.

Questi studi continuano negli anni successivi con programmi di ricerca che vedono coinvolti nuovi attori, tra i quali gli spagnoli del CIEMAT e della ENRESA ed anche università prestigiose come l'Università Autonoma di Madrid e il Politecnico di Milano. La Comunità Europea ha affrontato il problema in progetti di ricerca afferenti ai successivi Programmi Quadro fin qui sostenuti. PARTNEW [4], PYROREP, CALIXPART, EUROPART e ACSEPT sono solo alcuni dei progetti che hanno affrontato, e in parte risolto, il problema, basandosi su processi idrometallurgici e pirometallurgici come tecniche più promettenti per il Partitioning.

Nell'anno 2000, e successivi, viene ribadito l'interesse per la partizione di rifiuti nucleari ad alta attività (HAWs) prodotti e gli allora nuovi cicli del combustibile nucleare.

Lo scopo principale dei processi di partizione è quello di separare i radionuclidi a lunga vita (LLRN), costituiti sia dagli attinidi minori, sia dai prodotti di fissione (FPs), dalle complesse miscele di HAWs, con lo scopo di preparare combustibili e bersagli idonei alla successiva fase di trasmutazione (la cosiddetta strategia P&T).

Un'altra possibile strategia consiste in un particolare condizionamento dei LLRN separati in matrici stabili dedicate, la cosiddetta strategia P&C. Tra i radionuclidi interessati nella partizione troviamo i MAs nettunio, americio e curio e i FPs cesio, tecnezio e iodio.

E' in questo periodo che la strategia della partizione, fino ad allora confinata nel dominio della idrometallurgia, inizia ad essere applicata ai processi di pirometallurgia. E' quindi più che mai opportuno fare una panoramica dei progressi realizzati in questi anni, a livello mondiale, nel campo della Partizione dei radionuclidi a lunga vita (LLRN) nei processi di idrometallurgia e pirometallurgia, partendo dai processi di Partizione.

2. PROCESSI DI PARTIZIONE

2.1 Considerazioni generali

2.1.1 Elementi bersaglio per la separazione

- **Attinidi.** Per gli scenari P&T e P&C, gli elementi presi in considerazione per la partizione sono i cosiddetti attinidi minori (MAs): nettunio (Np), americio (Am) e curio (Cm) mentre, per gli scenari che prevedono nuovi cicli del combustibile, uranio (U), plutonio (Pu) e MAs sono tutti correlati a processi di partizione/riprocessamento.

 Ricerca Sistema Elettrico	Sigla di identificazione	Rev.	Distrib.	Pag.	di
	NNFISS – LP4 - 025	0	L	6	25

- Prodotti di Fissione. Per gli scenari P&T e P&C, i tre elementi principali per la partizione sono: iodio (I), tecnezio (Tc) e cesio (Cs). Alcuni scenari P&C considerano anche la partizione di cesio e stronzio (Sr).
- Metalli del gruppo del platino. In Giappone nei rifiuti nucleari viene pure studiata per fini industriali la separazione dei metalli del gruppo del Platino (PGMs)

2.1.2 Obiettivi per la separazione

- Minimizzazione dell’inventario di radiotossicità a lungo termine dei rifiuti condizionati in “matrici convenzionali” come nei vetri (rimozione delle famiglie dei LLRNs, di MAs e di FPs)
- Minimizzazione della quantità di calore dei rifiuti condizionati tramite la rimozione di ¹³⁷Cs e ⁹⁰Sr.
- Necessità di raggiungimento di elevati gradi di purezza dei LLRNs separati, finalizzati alla fabbricazione di bersagli o di combustibili per successive trasmutazioni. Siccome i metodi più efficienti di separazione richiedono una elevata purezza dei LLRNs separati, spesso si procede con processi multistadio per l’ottenimento di questo livello.

3. PROCESSI ACQUOSI PER PARTIZIONAMENTO DI MAs e FPs

3.1 Esempi di strategie di separazione

3.1.1 Giappone

Il Japan Nuclear Cycle Development Institute (JNC) sviluppa per i reattori veloci (FRs) un approccio integrato basato su idrometallurgia: (i) dissoluzione di combustibili MOX FR esausti con una soluzione acquosa di acido nitrico, (ii) volatilizzazione dello iodio, (iii) estrazione elettrolitica del tecnezio (Tc), del palladio (Pd) e del selenio (Se), (iv) cristallizzazione della maggior parte di uranio presente nel soluto di dissoluzione del combustibile esausto sotto forma di nitrato di uranile idrato, (v) estrazione PUREX monostadio per il recupero del rimanente U + Pu + Np, (vi) processo SETFICS per la partizione dell’Am e del Cm.

Il Japan Atomic Energy Research Institute (JAERI) propone invece di separare Np e Tc durante l’attuazione del processo PUREX. Il JAERI, da parecchi anni, sviluppa pure il cosiddetto “processo di partizione in quattro gruppi” per il trattamento dei rifiuti derivanti dal riprocessamento dal processo PUREX di combustibili esausti UOX o MOX LWR.

 Ricerca Sistema Elettrico	Sigla di identificazione	Rev.	Distrib.	Pag.	di
	NNFISS – LP4 - 025	0	L	7	25

Questo processo di partizione si sviluppa in quattro fasi: (i) MAs partizione (Np, Am e Cm), (ii) estrazione di Cs+Sr, (iii) estrazione di PGMS. Gli altri elementi rimangono nella miscela di partenza.

Nell'ottobre del 2005 i due Istituti si sono unificati nella Japan Atomic Energy Agency (JAEA)

3.1.2 USA

Negli USA la situazione è particolare perché lo sviluppo dei processi di partizione coincide con il trattamento di rifiuti della difesa, in particolare quelli accumulati nel sito Dipartimento dell'Energia (DOE) di Hanford durante la guerra fredda. Sono stati sviluppati diversi processi per la partizione dei rifiuti: (i) il processo TRUEX per l'estrazione di transuranici, (ii) il processo SREX per l'estrazione dello Sr, (iii) il processo CSEX per l'estrazione del Cs.

Nel 2000 il DOE emise un rapporto "Roadmap for Developing Accelerator Transmutation of Wastes (ATW) Technology" nel quale veniva analizzato il possibile trattamento di combustibili LWR esausti con lo scopo di separare: (i) U da immagazzinare in siti per rifiuti a bassa attività e (ii) TRUs da bruciare in sistemi ATW. I processi considerati per questa tecnica erano: (i) processo UREX, un PUREX modificato allo scopo di estrarre solo U, (ii) processo di partizione pirometallurgica per la separazione di TRU dai rifiuti UREX e adatti per il ciclo del combustibile ATW.

3.1.3 Francia

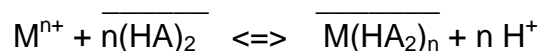
In Francia la strategia adottata da CEA per il partizionamento dei rifiuti nucleari dei cicli chiusi LWR consiste nel separare 6 radionuclidi a lunga vita (LLRNs) dai rifiuti: 3 MAs quali il Nettunio, l'Americio e il Curio e 3 FP quali lo Iodio, il Tecnezio e il Cesio. Questa strategia si basa sull'applicazione di processi di estrazione liquido-liquido: (i) PUREX per la separazione di U, Pu, Np, I e Tc, (ii) DIAMEX per l'estrazione di Am+Cm trivalenti, dove gli FP lantanidi (III) e Ln sono co-estratti, (iii) SANEX per la separazione Am+Cm/Ln(III), (iv) SESAME per la separazione Am/Cm, (v) CALIX-CROW per la separazione del Cs.

3.2 Partizionamento degli attinidi minori (MAs)

3.2.1 Processi ad un solo ciclo

Processo DIDPA (applicato dal JAERI-Giappone).

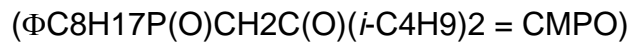
Questo processo è basato sull'uso dell'acido di-isodecilsfosforico (DIDPA) secondo il seguente meccanismo:



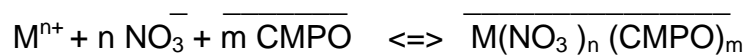
La separazione degli elementi TRU avviene tramite lo strippaggio del solvente utilizzato, con l'ausilio dell'acido diethylenetriaminopentaacetico (DTPA) come agente complessante per la separazione An(III)/Ln(III).
 Il processo è stato provato all'impianto NUCEF di Tokai-Mura.

Processo SETFICS (applicato dal JNC-Giappone).

Questo processo è una variante del processo TRUEX, basato sull'utilizzo dell'estrante di-isobutyl-phenyl-octylcarbamoylmethylphosphine oxide



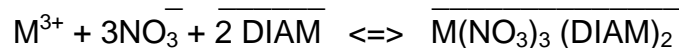
Il meccanismo di estrazione si comporta come segue:



La separazione dei TRUs è ottenuta dal successivo strippaggio del solvente utilizzato, mettendo in gioco il DTPA per la separazione An(III)/Ln(III).
 Questo processo non è ancora stato testato con rifiuti ad alta attività (HAWs) genuini.

Processo PALADIN, applicato dal CEA francese. Il processo si basa sull'uso di una miscela di estraenti: una malonammide (estrante del processo DIAMEX) + acido diethylhexylfosforico (estrante del processo TALSPEAK).

Il meccanismo di estrazione è il seguente:



Separazione An(III)/Ln(III): viene effettuata, dopo aver contattato il solvente utilizzato con una soluzione a pH aggiustato, contenente DTPA, agente selettivo complessante degli attinidi trivalenti. HDEHP è l'estrante nel campo di pH mentre, nel passaggio estrattivo con nitrato metallico, ottenuto con una alimentazione acida da 3 a 5 mol/L in acido nitrico, vengono estratti An(III) e Ln(III) con la malonammide. Questo processo è stato provato con buoni risultati al laboratorio ATALANTE del CEA/Marcoule. Gli svantaggi di questo processo sono la necessità d'utilizzo di due estraenti, di un aggiustaggio di pH, la co-estrazione di parecchi ioni ed infine una rigenerazione del solvente non ancora definita.

3.2.2 Processi multi ciclo

- 1° fase: co-estrazione An + Ln

Processo TRUEX, applicato negli USA, in Giappone, Russia, Italia e India.

Questo processo è basato sull'utilizzo dell'estrante CMPO. Sviluppato negli anni '80 negli USA presenta i seguenti vantaggi: (i) estrae sali di An e di Ln da alimentazioni acide, (ii) la sua efficienza è stata testata su HAWs genuini, (iii) vanta una larga esperienza a livello mondiale.

Gli svantaggi sono: (i) necessità di grandi quantità di tri-n-butilfosfato (TBP) come modificatore del solvente, addizionato al solvente per prevenire la formazione

 Ricerca Sistema Elettrico	Sigla di identificazione	Rev.	Distrib.	Pag.	di
	NNFISS – LP4 - 025	0	L	9	25

della terza fase, (ii) strippaggio degli ioni metallo non efficiente, (iii) problematico recupero del solvente.

Processo DIAMEX, applicato in Europa, in Giappone, negli USA e India. Questo processo è basato sull'utilizzo della malonammide come estraente. Presenta i seguenti vantaggi: (i) estrae sali di An e di Ln da alimentazioni acide, (ii) la sua efficienza è stata testata in Europa su HAWs genuini, (iii) non presenta rifiuti solidi secondari dovuti al carattere CHON dell'estrattore malonammide. Gli svantaggi consistono in una parziale co-estrazione di palladio (Pd) e rutenio (Ru) insieme ai MAs.

Processo TRPO, applicato in Cina. Il processo è basato sull'uso di una miscela di tri-alkil phosphine ossidi ($R_3P(O)$) dove l'estrattore è il gruppo R_3 ; è stato provato con successo in Cina su HAW genuini. Presenta degli svantaggi dovuti a: (i) continua correzione dell'acidità dell'alimentazione, (ii) utilizzo di una soluzione di acido nitrico concentrato per lo strippaggio dei An(III)/Ln(III) che rende difficile la successiva partizione An(III) dai Ln(III).

- II° fase: separazione An(III)/Ln(III)

Processi TALSPEAK e CTH. Il processo TALSPEAK fu sviluppato negli anni '60 negli USA e venne poi modificato a CTH all'Università di Chalmers, in Svezia, dove viene considerato il processo di riferimento per la separazione An(III)/Ln(III). Si basa sull'uso di HDEHP come estraente e DTPA come agente complessante selettivo dei An(III). La separazione An(III)/Ln(III) viene attuata dallo strippaggio selettivo di An(III) da parte del solvente HDEHP, a sua volta caricato con la miscela di An(III)/Ln(III) sotto l'azione di una soluzione acquosa contenente DTPA ed un acido idrocarbossilico come gli acidi lattico, glicolico o citrico.

I vantaggi mostrati da questo processo sono la sua buona efficienza e la larga esperienza universale. Le sue pecche sono la necessità di un aggiustaggio del pH dell'alimentazione, il solvente che si porta dietro ioni metallici e la difficoltà nel recupero del solvente stesso.

Concetto SANEX (estraenti legante S acido)

- Processo CIANEX 301, applicato in Cina, USA e Germania. L'estrattore di questo processo è dialkyldithiophosphinic acid (R_2PSSH , con R un gruppo alchilico). Il suo uso per la separazione An(III)/Ln(III) fu inizialmente proposto in Cina nel 1995. L'interesse principale di questo processo risiede in una buona efficienza nella separazione An(III)/Ln(III) e l'essere stato testato con miscele genuine di An(III)/Ln(III). La necessità di correggere il pH della soluzione di alimentazione in un valore fra 3 e 5 non ne agevola l'applicazione in campo industriale, così come il cattivo recupero del solvente.
- Processo ALINA, applicato in Germania. Per superare i problemi del processo CIANEX, i ricercatori del FZC Julich in Germania, proposero di utilizzare una miscela sinergistica, soprannominata

 Ricerca Sistema Elettrico	Sigla di identificazione	Rev.	Distrib.	Pag.	di
	NNFISS – LP4 - 025	0	L	10	25

TOPO, composta da bis(chlorophenyl)dithio-phosphinic acid e ((ClΦ)2PSSH)+tri-n-octylphosphine oxide per ottenere la separazione An(III)/Ln(III). Se il fattore di separazione è inferiore rispetto al valore ottenuto con CIANEX 301, si può operare sulla concentrazione di acido nitrico dell'alimentazione fino a portarla a 1,5 mol/L, molto meglio del range dove opera il CIANEX 301. Questo processo, testato su rifiuti genuini, non possiede ancora un sistema di recupero del solvente ben definito e presenta una famiglia di prodotti di degradazione dei rifiuti leganti P e S, ancora da definire.

Concetto SANEX (estraenti leganti N neutro)

- BTPs, applicati in Germania, Francia e poi Europa.
Dopo la scoperta al FZ Karlsruhe, in Germania, delle sorprendenti proprietà del bis-triazinyl-1,2,4-pyridines (BTPs) nella separazione An(III)/Ln(III), fu subito ideato e testato un processo nel IV Programma Quadro della Comunità Europea "NEWPART". Furono attuate prove "a caldo" ai centri CEA di Marcoule e ITU di Karlsruhe, usando il n-propil-BTP, con l'ottenimento di buone efficienze. Anche qui, l'alimentazione del n-propil-BTP deve essere acida, con [HNO₃] = 1 mol/L.
Il sistema sembra promettente, ma l'estraente n-propil-BTP mostra ancora segni di instabilità.
- TMAHDPTZ+ Acido octanoico, applicato dal CEA in Francia.
Al CEA di Marcoule è stata sviluppata una miscela sinergistica di terdentate N-ligand, 2-(3,5,5-trimethylhexanoylamino)-4, 6-di-(pyridin-2-yl)-1,3,5-triazine (TMAHDPTZ) e acido ottanoico. E' stato preparato un flowsheet e sono state fatte prove su affluenti genuini con buoni risultati. Tra i difetti di questo processo troviamo la necessità di aggiustamento del pH dell'alimentazione e la gestione dei rifiuti secondari non ancora definita.
- III° fase: separazione Am/Cm

La separazione dell'americio dal curio avviene sfruttando processi basati sulla ossidazione selettiva dell'Am allo stato di ossidazione V o VI, mentre il curio rimane allo stato di ossidazione III

Processo SESAME, applicato in Francia e in Giappone.

In condizioni di forte ossidazione, l'americio può essere ossidato da Am(III) a Am(IV). Ciò può essere attuato per elettrolisi, in presenza di etero-polianioni (HPA) come catalizzatori. Quindi, con TBP come estraente, l'Am(IV) ottenuto viene separato dal Cm(III). Questo processo attuato dal CEA a Marcoule, viene sviluppato in Giappone, dove l'ossidazione dell'americio viene ottenuta con ammonio persolfato. Poi si procede come a Marcoule con il TBP per l'estrazione dell'Am(IV) dal Cm(III).

Questo processo gode di una larga esperienza; durante i venti e più anni di applicazione sono stati purificati diversi kg di ²⁴¹Am. Tuttavia, l'industrializzazione del processo si scontra con diversi problemi, come l'instabilità dell'Am(IV), la

 Ricerca Sistema Elettrico	Sigla di identificazione	Rev.	Distrib.	Pag.	di
	NNFISS – LP4 - 025	0	L	11	25

difficoltà a mettere su un processo multistadio e la comparsa di un rifiuto solido secondario, fatto di componenti HPA.

Precipitazione Am(V), applicato dal JNP in Giappone.

Alla fine degli anni '60 negli USA veniva attuata la precipitazione selettiva del doppio carbonato di Am(V) e di potassio (K), ai fini della separazione Am/Cm e/o Am/Ln. Per far ciò è richiesta una soluzione di K_2CO_3 , 2 mol/L, dove viene disciolta la miscela di Am(III) e Cm(III).

Dopo l'ossidazione chimica, o elettrochimica, di Am(III) a Am(V), quest'ultimo precipita sotto forma di solido cristallino $K_5AmO_2(CO_3)_3 nH_2O$, mentre il Cm(III) rimane in soluzione. L'americio viene recuperato per filtrazione.

Questo processo è: (i) semplice, (ii) selettivo per Am, (iii) ben testato universalmente. Le controindicazioni sono: (i) le perdite di Am, non proprio indifferenti, con il Cm, (ii) un solo stadio per il processo, (iii) la grande quantità di rifiuti secondari generati.

3.3 Partizione dei prodotti di Fissione

3.3.1 Iodio (^{129}I)

La separazione dello Iodio avviene subito dopo lo stadio di dissoluzione del combustibile esausto nel processo PUREX. L'ossidazione dello ione Iodio, I^- , a Iodio elementare (I_2), facilita il suo trasferimento all'abbattitore dei gas (DOGs), dove lo Iodio viene recuperato attraverso un lavaggio basico DOGs.

3.3.2 Tecnezio (^{99}Tc)

La frazione solubile di Tc contenuta nel combustibile esausto, la troviamo nel soluto di dissoluzione come Tc(VII), (TcO_4^-). Con TBP come estraente, abbiamo la co-estrazione di Tc insieme a Zr(IV), poi U(IV) e dopo Pu(IV). La separazione della frazione di Tc solubile presso l'impianto di riprocessamento COGEMA di La Hague avviene attraverso uno stadio di lavaggio attuato con un solvente speciale.

3.3.3 Cesio e Stronzio.

In questo campo sono stati sviluppati molti processi, includenti l'uso di:

- Sorbenti inorganici, come per il "processo di partizione in quattro gruppi" JAERI.
- Estraenti Crown-eteri, come nei processi SREX e CSEX sviluppati dal ANL negli USA.
- Estraenti Cobalto dicarbollide, come nei processi sviluppati nella Repubblica Ceca, Russia ed Europa dell'Ovest.
- Estraenti Calix-crown, come nei processi sviluppati in Francia, Europa dell'Ovest e negli USA.

Molti di questi processi sono stati testati con successo su effluenti radioattivi.

 Ricerca Sistema Elettrico	Sigla di identificazione	Rev.	Distrib.	Pag.	di
	NNFISS – LP4 - 025	0	L	12	25

4. PYRO PROCESSI PER PARTIZIONAMENTO DEGLI ATTINIDI

4.1 Selezione degli ambienti e possibili tecniche di separazione

4.1.1 Selezione degli ambienti

La maggior parte dei processi “pyro” sviluppati sono basati sull’uso di fasi liquide ad alta temperatura:

- Sali fusi. I sali fusi maggiormente studiati sono:
 - Eutettico cloruro fuso, come LiCl+KCl.
 - Eutettico fluoruro fuso, come LiF+CaF₂.
- Metalli fusi, come Cd, Bi, Al, etc.

4.1.2 Tecniche di separazione

Per partizionare gli attinidi contenuti nei bagni di sali fusi, sono studiate ed applicate tre tecniche:

- Elettrodeposizione degli attinidi su solido (pyrografite o metallo) o catodi a metallo liquido.
- Estrazione liquido-liquido di attinidi tra un bagno di sale fuso e un bagno di metallo, contenente un soluto metallico riducente (Li per esempio).
- Precipitazione di ossido di attinide dal sale fuso sotto il controllo dell’attività termodinamica dell’ossigeno interno al bagno salino.

4.2 Elenco dei “pyro” processi e strategie collegate

4.2.1 Repubblica Ceca

Lo sviluppo di tecnologie in grado di minimizzare l’impatto sull’ecosistema della produzione di energia da fonte nucleare è considerato prioritario.

La chiusura graduale del ciclo del combustibile nucleare assieme allo sviluppo di nuovi reattori nucleari è considerata inevitabile. Pertanto la separazione chimica e la trasmutazione nucleare degli isotopi radioattivi a lunga vita presenti nel combustibile usato vengono viste come tecnologie necessarie per lo sviluppo dei reattori di IV Generazione ed un programma nazionale di ricerca su P&T (adottato nel 2002) è l’alternativa al vecchio concetto di stoccare il combustibile spento in un deposito sotterraneo senza alcun ritrattamento.

La ricerca nel campo del P&T nella Repubblica Ceca è basata sul concetto di sistema reattore MSTR-Molten Salt Transmutation Reactor System con combustibile liquido basato su sali fluoruri.

Tra i reattori della IV Generazione il MSR-Molten Salt Reactor è stato scelto per:

 Ricerca Sistema Elettrico	Sigla di identificazione	Rev.	Distrib.	Pag.	di
	NNFISS – LP4 - 025	0	L	13	25

- la possibilità di trasmutare gli attinidi contenuti nel combustibile esausto;
- la possibilità di usare il ^{233}U - ciclo ^{232}Th che dà una produzione ridotta di rifiuti nucleari (attualmente le compagnie elettriche pagano una tariffa in base al volume di rifiuti radioattivi prodotti);
- l'esperienza "storica" di Istituti e Compagnie ceche nelle tecnologie dei fluoruri nucleari (realizzazione dell'impianto pilota per il ritrattamento del combustibile spento del reattore veloce russo BOR-60);
- la possibilità di collegare il reattore con un impianto di processo per la separazione chimica on-line in continuo o quasi-continuo. Infatti, poiché il combustibile del reattore MSTR è costituito da fluoruri fusi, i processi dovranno essere basati su tecniche di separazione da fluoruri fusi. Le tecnologie pirochimiche (pirometallurgiche) rispondono a tale requisito.

Gli studi, teorici e sperimentali, sono svolti principalmente dall'Istituto di Ricerche Nucleari NRI Rez plc, principale fornitore di ricerca per la Compagnia Elettrica Ceca CEZ, nell'ambito del Consorzio "Transmutation".

Essi riguardano [5,6]:

- metodo della volatilità dei fluoruri: ricerca tecnologica per ricavare dal combustibile spento dei reattori PWR i materiali di partenza per la produzione del combustibile liquido a fluoruri per il reattore PWR;
- ricerca di laboratorio sui metodi di elettro-separazione in mezzi di fluoruri fusi in relazione alle proprietà fisico-chimiche degli stessi;
- progetto di una procedura (flow sheet) di ritrattamento on-line del combustibile MSR.

Il principale progetto del Programma Nazionale Ceco P&T (che include anche le tecnologie pirochimiche per il reattore MSTR) si chiama SPHINX (Spent Hot fuel Incineration by Neutron Flux) ed è diretto e finanziato dal Ministero dell'Industria e Commercio. Una parte rilevante della ricerca viene svolta in collaborazione internazionale nell'ambito dei Programmi Quadro CE/EURATOM (progetti PYROREP, MOST, EUROPART, ACTINET, ACSEPT).

4.2.2 Francia

Scopo della ricerca è ridurre la radiotossicità dei rifiuti finali prodotti dall'industria nucleare [7].

La maggior parte degli studi riguardano i seguenti radionuclidi:

- plutonio,
- attinidi minori (americio, curio, nettunio),
- vari prodotti di fissione (iodio, cesio, tecnezio), selezionati sulla base della loro abbondanza nel combustibile spento, sulla presenza di loro isotopi a lunga vita e sulla loro potenziale mobilità a lungo termine in un deposito geologico.

Per la separazione ed il recupero di tali elementi è stata adottata preferenzialmente la via idrometallurgia, mentre i processi piro-metallurgici vengono studiati come via alternativa, da considerare in prospettiva specialmente per la riduzione dei costi dovuta alla compattezza (numero limitato degli stadi di conversione, piccole dimensioni dell'apparato richiesto) [5].

Un processo di volatilizzazione dei fluoruri fu studiato fino alla scala pilota ed abbandonato negli anni '70, quando venne fatta la scelta di un parco reattori PWR con ciclo di combustibile a ossidi di uranio. Il livello di sviluppo venne allora considerato insufficiente per il trattamento di grandi quantità di combustibile spento ed inoltre il processo non permetteva la separazione tra U e Pu.

Negli anni '90 i processi pirochimici vennero valutati per l'estrazione di attinidi minori dai residui delle lavorazioni con tecniche idrometallurgiche, ed ancora una volta non considerati favorevolmente per la difficoltà di separare gli attinidi minori tra loro (in particolare l'americio dal curio).

Attualmente il potenziale dei processi pirochimici viene valutato in scenari di trasmutazione con riciclo multiplo di attinidi minori, sia in combustibili omogenei, sia in bersagli eterogenei.

E' di interesse l'uso di mezzi non acquosi, specialmente di sali fusi ad alta temperatura o metalli liquidi, in quanto essi sono molto meno sensibili all'influenza delle radiazioni rispetto ai solventi organici e non agiscono come moderatori di neutroni. Entrambi i fattori permettono di operare con alte concentrazioni di attinidi minori e con materiali nucleari irraggiati (bersagli o combustibili) raffreddati per tempi più brevi. I sali fusi sono in particolare di interesse per la trasmutazione dei radionuclidi a lunga vita nei reattori a sali fusi, MSR-Molten Salt Reactors.

L'interesse nella pirometallurgia è oggi rafforzato dalle iniziative internazionali per i sistemi nucleari di IV Generazione, nei quali è previsto che tutti gli attinidi vengano riciclati assieme (non c'è più la necessità di separarli singolarmente) e dove le temperature di processo sono più elevate.

Le attività di ricerca in corso sono a scala di laboratorio e su problematiche di base, quali:

- separazione selettiva dei singoli elementi fissili,
- sviluppo di apparecchiature semi-continue (dissoluzione e separazione) per il ritrattamento di grandi quantità,
- chimica degli attinidi nei sali fusi e nei metalli liquidi per individuare/migliorare tecniche di separazione.

La domanda chiave è: "Esiste un sistema che permetta di separare "tutti" (> 99%) gli attinidi presenti con una sufficiente decontaminazione dai prodotti di fissione?"

Riguardo alle proprietà chimiche e fisiche (potenziale elettrochimico, stabilità chimica, punto di fusione, viscosità, conducibilità elettrica, ecc.) gli alogenuri fusi (in particolare cloruri e fluoruri) sono i mezzi più promettenti. Tra le tecniche di separazione, l'elettrolisi e l'estrazione sale-metallo presentano una migliore selettività rispetto all'estrazione frazionata.

Il programma di ricerca, iniziato nel 1999 a Marcoule (laboratorio ATALANTE) viene ora svolto con collaborazioni a livello nazionale (gruppi di ricerca PRACTIS e GEDEPEON), di reti internazionali (ACTINET), europeo (progetti PYROREP, EUROPART, ACSEPT), di accordi bilaterali (Russia, USA, Giappone) [5].

In collaborazione con ANL-Argonne National Laboratory, USA, si sta sperimentando la separazione degli attinidi dai prodotti di fissione mediante elettrolisi su un catodo solido inerte in un bagno di LiCl-KCl a 500 °C. Altri esperimenti in corso riguardano la dipendenza della quantità di U e Pu recuperata da:

- condizioni operative (potenziale, densità di corrente, temperatura, ecc.),
- configurazione del sistema (es. distanza anodo-catodo).

Si sta studiando l'uso di un catodo liquido (es. cadmio, gallio) che offre anche un più semplice recupero del sale depositato (non sono più necessarie operazioni di tipo meccanico, sia per l'estrazione cumulativa degli attinidi, sia per la loro separazione dai lantanidi (es. neodimio).

Altra tecnica è quella di estrazione sale-metallo (in generale tra sale fuso e metallo liquido). Per la separazione degli attinidi dai lantanidi (Ce, Sm) sono stati svolti studi teorici, sulla base dei quali sono stati dapprima scelti i sali fluoruri e successivamente l'alluminio (Grenoble). Infine, presso il laboratorio ATALANTE, si è ottenuta la dimostrazione sperimentale con un sistema LiF-AlF₃/AlCu a 830°C [6,7] (recupero cumulativo degli attinidi, separazione dai prodotti di fissione).

E' stato sviluppato un primo diagramma di processo per il ritrattamento del combustibile ad ossido, che comprende le seguenti fasi:

- rimozione meccanica di guaine e matrici,
- trattamento termico per rimozione dei prodotti di fissione volatili,
- dissoluzione in LiF-AlF₃,
- separazione dei prodotti di fissione del gruppo del platino,
- separazione attinidi/lantanidi usando leghe di alluminio,
- recupero degli attinidi come ossidi,
- riciclo delle fasi saline e metalliche,
- vetrificazione dei fluoruri di prodotti di fissione.

Lo stesso schema di processo può essere adattato ai combustibili a carburi (combustibili candidati ad alimentare i reattori raffreddati a gas, GCR-Gas Cooled Reactors di IV Generazione), con l'aggiunta di un primo stadio di ossidazione per convertire i carburi in ossidi.

4.2.3 Giappone

Sono state sviluppate tecnologie per il ritrattamento del combustibile spento sia di reattori ad acqua leggera (LWR-Light Water Reactor), sia di reattori veloci (FBR-Fast Breeder Reactor) [5,6].

L' impianto di ritrattamento di Tokai ha una produzione di 0,7 tonnellate/giorno (in termini di metalli pesanti, HM-Heavy Metals, cioè U, Pu, ecc., senza il peso degli ossidi e delle componenti strutturali degli elementi di combustibile), mentre l'impianto di riprocessamento di Rokkasho ha una produzione di 800 t/anno.

Per il ritrattamento del combustibile da reattori veloci è stata valutata un'ampia gamma di soluzioni tecniche, sulla base di fattori quali la competitività commerciale, la riduzione dell'impatto ambientale, l'aumento della non proliferazione nucleare.

In alternativa ai processi idro-metallurgici avanzati con combustibile a ossidi - comunque considerati più vantaggiosi - il ritrattamento di elettrorefinazione pirometallurgica è stato valutato come valida alternativa.

I principali Istituti che svolgono ricerca e sviluppo sulle tecnologie pirochimiche per il trattamento del combustibile irraggiato sono CRIEPI - Central Research Institute of Electric Power Industry e JAERI - Japan Atom ic Energy Research Institute.

Quest'ultimo, in particolare, guida lo sviluppo di un sistema nucleare costituito da un reattore veloce di tipo commerciale e associato ciclo del combustibile.

Sono stati sviluppati diagrammi di processo di pirometallurgia per il ritrattamento di:

 Ricerca Sistema Elettrico	Sigla di identificazione	Rev.	Distrib.	Pag.	di
	NNFISS – LP4 - 025	0	L	16	25

- combustibile a ossidi,
- combustibile metallico,
- combustibile a nitruri [8].

Assieme alle attività di sviluppo dei sistemi per la scala industriale, viene sostenuta la ricerca fondamentale sulle singole specie presenti nei rifiuti dell'industria nucleare e sulle tecnologie di partizione, per produrre nuova conoscenza scientifica e nuove tecnologie [9].

4.2.4 Corea

Con venti impianti nucleari operativi che producono il 40% del fabbisogno energetico nazionale, la Corea è impegnata in un piano governativo a lungo termine per la gestione del combustibile nucleare spento. Questo riguarda lo sviluppo di un ciclo del combustibile non proliferante [5,6], che prevede:

- l'uso diretto del combustibile spento dei PWR per fabbricare combustibile per i reattori CANDU (CANAdian Deuterium Uranium);
- riduzione a forma metallica del combustibile a ossidi spento in sale fuso ad alta temperatura per essere eventualmente usato nella fabbricazione di combustibile per reattori di IV Generazione;
- separazione di materiale fissile con metodi pirochimici e trasmutazione (P&T).

Le attuali ricerche sono principalmente di tipo ingegneristico.

L'obiettivo è realizzare apparecchiature adatte ad estendere la produzione di uranio (o transuranici, tutti assieme) con processi piro-elettrochimici (sia dal combustibile spento sia dai sali fusi usati nel processo) dall'attuale scala pre-industriale (qualche kg) alla scala industriale (centinaia di kg).

4.2.5 Federazione Russa

Nel 2008 è stato avviato il programma "Tecnologie per l'energia nucleare di nuova generazione", finanziato dal governo fino al 2020.

Le tecnologie piro-chimiche, basate sia su sali fusi, sia sul processo di volatilizzazione dei fluoruri, sono state considerate di massima importanza per il recupero di materiale fissile, inclusi gli attinidi minori, dal combustibile nucleare spento [6].

L' Istituto RIAR (Research Institute on Atomio Reactors) a Dimitrovgrad ha proposto un ciclo del combustibile chiuso DOVITA [10], sviluppato a partire dal 1992, basato su:

- metodi pirochimici per il recupero degli attinidi minori,
- tecnologia vibropacking automatizzata per la produzione di elementi di combustibile,
- trasmutazione in reattori avanzati a spettro neutronico veloce.

Questo ciclo è stato sviluppato in particolare per il reattore BN-800 attualmente in costruzione a Krasnoyarsk.

Il processo di nuova generazione DOVITA-2, anch'esso basato su tecnologie pirochimiche, è stato sviluppato per il ritrattamento di combustibili a ossidi, metallici, a

nitridi e a matrice inerte (IMF-Inert Matrix Fuel), e studiato per chiudere il ciclo del combustibile per i reattori veloci con il riciclo di tutti gli attinidi minori [5].

In particolare, il processo relativo al combustibile ad ossidi consiste nel trattamento di ossidi esausti (UOX e MOX) finalizzato al recupero di U e Pu per ri-fabbricazione di combustibili MOX. L'ossido combustibile esausto è disciolto per clorurazione in un bagno fuso di cloruri di Li, Na, K e Cs a circa 700°C.

U e Pu vengono ottenuti singolarmente o in miscela attraverso elettrodeposizione o precipitazione.

L'uranio può essere separato come UO_2 per elettrodeposizione su un catodo fatto di pirografite, mentre all'anodo si sviluppa gas cloro.

PuO_2 è un cattivo conduttore e non può essere elettrodeposato su un catodo solido. Può però essere separato per precipitazione da una miscela di gas $Cl+O_2$ nel bagno di sali fusi.

Al RIAR sono state condotte importanti esperienze sul combustibile esausto con partizione. Tra queste, meritano di essere menzionate:

- 3.3 kg di combustibile esausto UO_2 (1% burn-up) dal reattore VK-50, nel 1968.
- 2.5 kg di combustibile esausto UO_2 (7.7% burn-up) dal reattore BOR-50, nel 1972-73.
- 4.1 kg di combustibile esausto (U, Pu) O_2 (4.7% burn-up) dal reattore BN-350, nel 1991.
- 3.5 kg di combustibile esausto (U, Pu) O_2 (21-24% burn-up) dal reattore BOR-60, nel 1995.

4.2.6 Stati Uniti d'America

Il programma USA sulla partizione è finalizzato a sviluppare processi per separare e recuperare i componenti dei combustibili nucleari esausti. Tali processi devono permettere di:

- riusare il materiale fissile contenuto nei combustibili esausti,
- gestire efficacemente rifiuti nucleari,
- recuperare risorse energetiche.

Separazione, recupero, riuso devono essere attuati nel modo economicamente più efficiente, assicurando nel contempo la sicurezza della popolazione e dell'ambiente e l'uso di salvaguardie sufficienti alla non-proliferazione (cioè ad evitare che i materiali ottenuti con la separazione possano essere usati per costruire ordigni nucleari).

Sulla base dei requisiti di economicità molte attività di ricerca sono volte a semplificare l'intero processo di partizione, recupero e riciclo ed a sviluppare diagrammi di processo flessibili, in grado di ritrattare combustibili usati provenienti da diversi tipi di reattori (combustibili a uranio poco arricchito, combustibili MOX e target di attinidi minori).

E' comunque verosimile che ancora per cinquanta anni i reattori ad acqua leggera (LWR-Light Water Reactor) attuali ed avanzati costituiranno la maggior parte del parco reattori USA (in ragione degli investimenti industriali già effettuati) e che verrà richiesto il recupero di componenti dai combustibili usati dei LWR (Fig. 2) [6]. Questi verranno riciclati dapprima in LWR (dopo ri-arricchimento) o in HWR - Heavy Water

 Ricerca Sistema Elettrico	Sigla di identificazione	Rev.	Distrib.	Pag.	di
	NNFISS – LP4 - 025	0	L	18	25

Reactor (senza arricchimento) e successivamente in reattori veloci. Le tecnologie di riprocessamento non dovranno comunque produrre plutonio puro.



Figura 2 - Proporzioni di massa degli elementi chimici nel combustibile usato dei LWR. La maggior parte è costituita da uranio e dallo zirconio delle guaine di zircaloy.

I combustibili dei reattori veloci hanno differenti configurazioni e guaine di materiali differenti, ma dopo la rimozione delle guaine e la dissoluzione, i diversi tipi di combustibile possono essere mescolati e ritrattati tutti assieme in una medesima infrastruttura.


Per quanto riguarda il combustibile a ossidi, il processo di riciclo dovrà offrire la possibilità di adattare su richiesta la concentrazione di isotopi fissili in modo da ottenere combustibile per i diversi tipi di reattori, dai valori (bassi) richiesti nei LWR a quelli (alti) richiesti dai FR-Fast Reactors.

Il combustibile metallico per i futuri FR potrà essere ottenuto mediante dissoluzione del combustibile a ossidi in sali fusi e riduzione elettrochimica del sale a forma metallica.

Per il ritrattamento del combustibile metallico dei FR, l'elettrorefinazione viene utilizzata per recuperare uranio e transuranici, separati dai prodotti di fissione.

Fin dal 1996 l'elettrorefinazione viene usata per trattare il combustibile metallico spento del reattore EBR-II (Experimental Breeder Reactor): il combustibile metallico irraggiato, tipicamente una lega di uranio ad elevato arricchimento, viene sminuzzato e dissolto in sale fuso LiCl-KCl. L'uranio viene elettrotrasportato ad un catodo metallico, i transuranici rimangono nel sale assieme ai prodotti di fissione e successivamente vengono smaltiti come rifiuti, parte in forma ceramica, parte in forma metallica.

Per il combustibile spento dei FR, il processo pirochimico usato per riciclare il combustibile di EBR-II richiede lo sviluppo di un ulteriore step per il recupero dei

 Ricerca Sistema Elettrico	Sigla di identificazione	Rev.	Distrib.	Pag.	di
	NNFISS – LP4 - 025	0	L	19	25

transuranici separati dai prodotti di fissione lantanidi. L'uso di un catodo di metallo liquido (cadmio) per la deposizione dei transuranici è stato dimostrato a scala ingegneristica (1-2 kg di depositi di TRU), ma non è ancora soddisfacente il livello di decontaminazione dai lantanidi.

Il programma di ricerca prevede che l'intero processo sia pronto per il 2025, quando verrà scaricato il combustibile da un reattore veloce per essere riciclato.

4.2.7 Regno Unito

La ricerca, svolta dal National Nuclear Laboratory in sinergia con la ricerca universitaria nazionale, nell'ambito di progetti europei (PYROREP, EUROPART, ACSEPT) ed accordi internazionali (Giappone, Corea, USA, Federazione Russa) [2], ha riguardato il progetto, la costruzione e la sperimentazione su un elettrorefinatore a sali cloruri di 1 litro di capacità, associato a strumentazione di estrazione per riduzione. L'apparecchiatura è stata usata per misurare vari dati cinetici e termodinamici e per esplorare e sviluppare aspetti specifici dei processi di partizione. L'elettrotrasporto su catodi liquidi e solidi è stato usato assieme ad estrazione selettiva per riduzione, usando Cd-Li e sali fusi. Sono stati determinati coefficienti di distribuzione tra diversi sali e fasi metalliche.

Tra le prove effettuate:

- elettrodeposizione di U puro su catodo solido,
- elettrodeposizione di una lega Pu-U-MA su un catodo di cadmio liquido,
- elettropartizione (elettrodeposizione selettiva in catodi liquidi) di attinidi minori e terre rare (prodotti di fissione) a basse concentrazioni di attinidi,
- partizione chimica (estrazione per riduzione mediante trasporto in sali fusi) di attinidi minori e terre rare simulati in presenza di attinidi.

Sono stati ottenuti i seguenti risultati [11][12]:

- buona separazione dell'uranio da altri soluti (Pu, terre rare) mediante deposizione elettrolitica su catodo solido (elettrorefinazione);
- recupero di Pu-U-Am usando catodi di cadmio liquido;
- partizione di Pu-U-Am mediante elettroseparazione da Nd (elemento delle terre rare), meno efficiente di quanto previsto in base ai valori riportati in letteratura per i fattori di separazione: tali valori, ottenuti da misure in condizioni di equilibrio, diminuiscono all'aumentare della densità di corrente per catodi di cadmio liquido;
- anche la separazione di Pu da Am è stata trovata diminuire all'aumentare della densità di corrente al catodo di cadmio liquido;
- la decontaminazione per riduzione del sale di elettrorefinazione di LiCl-KCl da U, Pu, Am e cloruri di Nd è rapida ed in quantità rilevanti usando il metallo Li;
- è stata ottenuta la decontaminazione del sale mediante uso di un anodo di Li/Cd ed un catodo solido, ma con limitazioni di corrente e reazione chimica tra Li-Cd e U-TRU nel sale.

A livello generale è stata svolta un'analisi comparativa tra le diverse tecnologie già disponibili ed in corso di sviluppo.

 Ricerca Sistema Elettrico	Sigla di identificazione	Rev.	Distrib.	Pag.	di
	NNFISS – LP4 - 025	0	L	20	25

L'analisi dei costi ha mostrato che le tecnologie pirochimiche possono essere l'opzione più economica per l'applicazione di partizione e riciclo a piccola scala di combustibili o bersagli ad alto burn-up.

Per il trattamento a larga scala di combustibile spento da reattori ad acqua leggera le tecnologie idrometallurgiche costituiscono ancora l'opzione più economica.

4.2.8 Unione Europea

La ricerca europea sull'energia nucleare viene svolta in base al Trattato Euratom (art. 7) nell'ambito di Programmi Quadro (FP-Framework Programme) [6].

I principali progetti di ricerca europei riguardanti la partizione dei rifiuti nucleari sono CALIXPART, PARTNEW e PYROREP nel 5° Programma Quadro, FP5 (i primi due riguardano le tecnologie idrometallurgiche), seguiti da EUROPART in FP6 ed ACSEPT in FP7.

In parallelo sono state costituite le reti di eccellenza scientifica sulla chimica e fisica degli attinidi: ACTINET 6 in FP6 e ACTINET 3 in FP7.

La Commissione Europea svolge anche ricerca direttamente, principalmente tramite il proprio Istituto sui TransUranici - ITU a Karlsruhe in Germania, facente parte del JRC - Joint Research Center.

La ricerca di base teorica sui processi pirometallurgici è stata prevalentemente svolta nel progetto PYROREP del 5° Programma Quadro e successivamente approfondita nel progetto EUROPART del 6° programma Quadro, che ha riguardato anche ricerca per applicazione dei processi a scala industriale.

La ricerca chimica di base è stata rivolta a:

- determinazione delle proprietà degli attinidi (inclusi gli elementi trans-curio) in alogenuri fusi (cloruri e fluoruri),
- definizione dei processi pirochimici di partizione degli attinidi dai rifiuti ad alta attività derivanti dal ritrattamento col metodo PUREX (Plutonium and Uranium Recovery by Extraction, metodo idrometallurgico) dei combustibili spenti ad ossido di uranio e MOX;
- definizione dei processi di partizione pirochimica per combustibili dedicati di tipo avanzato (es. quelli per gli ADS – Accelerator Driven System),
- definizione dell'organizzazione complessiva dei metodi per il ritrattamento del combustibile usato, facenti uso di processi pirochimici (incluso come smaltire i rifiuti di tali processi).

Gli esperimenti "caldi" hanno riguardato il trattamento di quantità di rifiuti nucleari dell'ordine del centinaio di grammi, con attinidi minori separati in quantità dell'ordine del centinaio di mg.

Obiettivi degli esperimenti:

- separazione degli attinidi minori dal combustibile a ossidi di uranio ad alto burn-up e dal combustibile MOX multi-riciclato;
- separazione degli attinidi minori tutti assieme, da riciclare in cicli del combustibile avanzati, per es. combustibili a doppio strato, combustibili per sistemi ADS.

Il successivo progetto ACSEPT (FP7), attualmente in corso, è mirato allo sviluppo di processi di separazione compatibili con le tecniche di fabbricazione del combustibile.

Sono stati individuate due vie pirochimiche preferenziali:

- elettrorefinazione degli attinidi su un catodo di alluminio solido in sali cloruri fusi,
- estrazione per riduzione liquido-liquido in sali cloruri fusi o alluminio liquido.

Gli studi in corso riguardano il miglioramento di alcuni di tali processi, come, ad es. aumentare l'efficienza dell'elettrolisi o recuperare gli attinidi dall'alluminio.

Parallelamente vengono esplorate vie alternative, quale l'uso dei sali fusi cloruri anziché fluoruri.

Le attività di ricerca svolte direttamente dal JRC – ITU riguardano l'uso delle pirotecnologie, sia per ritrattare il combustibile spento degli attuali LWR commerciali, sia per lo sviluppo di schemi avanzati di ritrattamento per nuovi sistemi nucleari (per es. reattori di IV Generazione).

In particolare il JRC – ITU:

- ha realizzato processi pirochimici di separazione di U e Pu,
- ha studiato le trasmutazioni degli attinidi in combustibili metallici,
- ha costruito e caratterizzato combustibili contenenti attinidi minori e lantanidi (irraggiati nel reattore veloce Phénix),
- ha studiato il processo di elettrorefinazione di U, Pu, Zr, attinidi minori in combustibili irraggiati.

Per poter condurre tali studi ha costruito una apparecchiatura a celle calde operante sotto atmosfera di argon e contenitore in acciaio inossidabile, che può essere dotata in alternativa di elettrorefinatore o apparecchiatura per estrazione multi-fase (sviluppata da CRIEPI, Giappone).

L'elettrorefinatore è costituito da tre elettrodi ed un pozzetto di cadmio liquido coperto da una miscela eutettica di sali fusi di LiCl-KCl.

La cella di acciaio inossidabile è attualmente installata in una cella calda schermata a piombo e sono in corso esperimenti per studiare la separazione degli attinidi minori dai lantanidi mediante elettrodeposizione selettiva su catodi solidi o liquidi, al fine di ottenere dati sperimentali sulle caratteristiche termodinamiche ed elettrochimiche dei diversi attinidi minori, specialmente per Np, Am e Cm.


Vengono messi a punto processi di elettrorefinazione di leghe di materiali fissili dopo rimozione dei prodotti di fissione generatori di calore.

Particolare attenzione viene data al ritrattamento del combustibile a lega metallica del reattore EBR-II (2% di Am e 5% di lantanidi: U60 Pu20 -Zr10 Am2 Nd3,5 Y0,5 Ce0,5 Gd0,5).

Su un catodo solido di alluminio è stato ottenuto il recupero quasi completo (99%) degli attinidi. E' stata ottenuta una buona separazione dai lantanidi (necessaria in quanto i lantanidi sono buoni assorbitori di neutroni e quindi influenzano negativamente il processo della fissione).

Questi risultati sono di grande valore perché ottenuti sperimentalmente con un combustibile irraggiato "vero" e rispondono al requisito della "sostenibilità" posto per i reattori della IV generazione.

Si sta ora lavorando per realizzare l'elettrorefinazione su catodo di alluminio alla scala di processo industriale, con particolare attenzione a minimizzare le perdite di attinidi nei rifiuti finali e realizzare appropriati metodi di salvaguardia per i futuri impianti industriali.

 Ricerca Sistema Elettrico	Sigla di identificazione	Rev.	Distrib.	Pag.	di
	NNFISS – LP4 - 025	0	L	22	25

5. CONSIDERAZIONI CONCLUSIVE

Entrambe le tecniche “Hydro” e “Pyro” hanno consolidato risultati positivi nel processamento di rifiuti ad alta attività (HAWs) di combustibili esausti e target per nuovi sistemi nucleari.

Significative prove sono state eseguite su combustibili genuini in diversi paesi: tra queste il test dimostrativo EBR II, presso il laboratorio Argonne negli USA, sul pyro-processamento di combustibili esausti FRs.

In particolare, nel campo “Hydro” i processi multi stadio sembrano essere promettenti, anche se ancora complessi.

Nel campo “Pyro” risultano invece consolidati i principi base di questa tecnica, compresa la volatilizzazione dei fluoruri.

Con uno sguardo al futuro, vanno fatte le seguenti considerazioni: i reattori della IV generazione, alternativi agli attuali reattori termici refrigerati ad acqua, sono basati sui criteri di sostenibilità, economicità, sicurezza ed affidabilità, resistenza alla proliferazione e protezione fisica [13,14]. A livello di ciclo del combustibile i criteri adottati per la IV Generazione implicano massimo utilizzo del combustibile e minimizzazione dei rifiuti radioattivi ad alta attività e lunga vita, quindi cicli del combustibile chiusi e tecnologie per il recupero e riuso di materiale fissile dal combustibile usato che siano economiche e sicure [15].

Per i reattori della nuova generazione sono previsti combustibili differenti dai combustibili commerciali attuali (maggior contenuto e varietà di materiali fissili, differenti strutture del materiale e configurazioni degli elementi, guaine di materiali differenti, ecc.) e burn-up molto più elevati [16, 17].

Giocano a favore dell’adozione di processi pirochimici anziché idrometallurgici fattori quali la limitata solubilità di alcuni materiali dei combustibili in soluzioni acide, la maggiore stabilità dei sali fusi in ambiente radioattivo rispetto ai solventi organici, la possibilità di lasciar raffreddare il combustibile spento per un tempo più breve [18].


Per la compattezza delle apparecchiature richieste e per la possibilità di recuperare materiale fissile cumulativamente (non-proliferazione), decontaminato dai prodotti di fissione, i processi pirochimici ben si prestano ad implementare il concetto di infrastruttura di ritrattamento on-line. L’impianto di ritrattamento pirochimico può eventualmente essere collegato anche con infrastrutture di produzione di combustibili per vari tipi di reattori, in quanto è possibile operare la separazione dei vari elementi fissili nelle proporzioni desiderate.

Molti sforzi di ricerca vengono attualmente dedicati alla definizione di diagrammi di processo adeguati ed economicamente vantaggiosi.

6. PROSPETTIVE

- Hydro

Lo scopo è quello di lavorare per ridurre la complessità del processo di separazione dei MAs e dei LLFPs. Ciò può essere raggiunto: (i) con processi

 Ricerca Sistema Elettrico	Sigla di identificazione	Rev.	Distrib.	Pag.	di
	NNFISS – LP4 - 025	0	L	23	25

ad un singolo stadio, (ii) mediante integrazione di processi diversi, (iii) supportando il principio “CHON” (minimizzazione dei rifiuti solidi secondari).

- Pyro

In questo dominio si lavora per: (i) la minimizzazione delle perdite TRU nei rifiuti e per l’aumento della purezza del separato, (ii) l’ottenimento di attinidi attraverso l’uso combinato di tecniche multi-stadio e di separazione, (iii) il carattere corrosivo dei rifiuti, (iv) caratterizzazione degli ambienti e delle alte temperature di esercizio dei processi, (v) possibile separazione dei LLFPs.

A livello di collaborazioni, molte azioni vengono svolte nel settore del Partitioning e del Transmutation.

In ambito internazionale sono state avviate molte collaborazioni fra enti diversi. In Europa si sta sviluppando un vivo interesse che si traduce in attività inserite nei Programmi Quadro (FWP) della Comunità Europea. Fra questi troviamo: PARTNEW, CALIXPART e PYROREP del 5FWP (2000-2003), EUROPART del VI FWP (2004-2007) e ACSEPT del VII FWP.

La speranza è che, in un prossimo futuro, siano disponibili processi “hydro” e “pyro” ben strutturati per la gestione sia dei rifiuti nucleari generati dai cicli del combustibile dei LWRs e FRs, sia dei futuri sistemi nucleari MSR e/o ADSs.

7. BIBLIOGRAFIA

1. Proceeding of EURADWASTES Conference, Luxembourg, November 1999
2. C. Madic, M.J. Hudson, J.O. Liljenzin, J.P. Glatz, R. Nannicini, A. Facchini, Z.Kolarik, R.Odoj, (2000), New Separation Techniques for Minor Actinides, EUR 19149 EN
3. Pyrochemical Separations, Workshop Proceedings, Avignon, France, 14 - 16 March 2000, OECD/NEA
4. C. Madic, F.Testard, M.J. Hudson, J.O. Liljenzin, B. Christiansen, M. Ferrando, A. Facchini, A. Geist, G. Modolo, A. Gonzales-Espartero, J. De Mendoza, (2004), PARTNEW - Nouveaux Prodédés d’Extraction par Solvant pour les Actinides Mineurs, CEA – R – 6066
5. Atti del “III International Pyroprocessing Research Conference”, Dimitrovgrad, Russia, 29 Nov- 3 Dic. 2010;
6. NEA OECD (2010), National Programmes in Chemical Partitioning - A Status Report, NEA No. 5425, ISBN 978-92-64-99096-8;

 Ricerca Sistema Elettrico	Sigla di identificazione	Rev.	Distrib.	Pag.	di
	NNFISS – LP4 - 025	0	L	24	25

7. Bernard, P., F. Jacq, Ph. Leconte, Ph. Stohr (2001), "Current Status and Future R&D Programme of High-level Waste Management in France", Proc. International Conference GLOBAL '01, Paris, France, 9-13 Sett. 2001;
8. Arai, Y., et al. (2005), "Fabrication and Electrochemical Behaviour of Nitride Fuel for Future Applications", J. Nucl. Mater., 344, 180-185;
9. Inoue, T., Tanaka, H. (1997), "Recycling of Actinide produced in LWR and FBR Fuel Cycles by applying Pyrometallurgical Process", Proc. International Conference on Future Nuclear Systems, GLOBAL '97, Yokohama, Giappone, 5-10 Ott. 1997, pp. 646-652;
10. Bychkov, A.V., et al. (1997), "Fuel Cycle of Actinide Burner Reactor – Review of Investigation on DOVITA Program", Proc. Int. Conference GLOBAL '97, Yokohama, Giappone, p. 657;
11. Lewin, R., B. Hanson, S. A. Beetham, J. a. Jenkins, H.E. Sims, Semi-annual Progress Reports to the EC FP5 PYROREP Programme;
12. Beatham, S. A., B. C. Hanson, D. J. Hebditch, R. Lewin, H.E. Sims (2003), "Electrorefining of Uranium and Electropartitioning of Pu-U-Am-Nd Using LiCl-KCl Salt" GLOBAL 2003, New Orleans, USA.
13. NEA OECD (2004), Pyrochemical Separation in Nuclear Applications – A Status Report, NEA No. 5427, ISBN 92-64-02071-3;
14. American Nuclear Society (2005), Fast Reactor Technology: A Path to Long-Term Energy Sustainability – Position Statement, November 2005;
15. U.S. DOE Nuclear Research Advisory Committee and the Generation IV International Forum (2002), "A technology roadmap for Generation IV nuclear energy systems", dic. 2002;
16. Madic, C., (2000), "Overview of the hydrometallurgical and pyro-metallurgical processes studied worldwide for the partitioning of high active nuclear wastes", OECD NEA 6th Information Exchange Meeting, Madrid, 11-13 dic. 2000; http://www.oecd-nea.org/pt/docs/iem/madrid00/booklet/Over_Madic.pdf ;
17. Lucuta, P. G., Verral, R. A., Matzke, H., Palmer B. J. (1991), "Microstructural features of SIMFUEL – Simulated high-burn up UO₂ based nuclear fuel", Journal of Nuclear Materials, 1991, 178, 48-60;
18. Jordan, G.M., Roberts, L.E.J. (1990), "Environmental Aspects of the Fast Reactor Fuel Cycle", Philosophical Transactions of the Royal Society of London, Series A, Mathematical and Physical Sciences, Vol. 331, No. 1619,

 Ricerca Sistema Elettrico	Sigla di identificazione NNFISS – LP4 - 025	Rev. 0	Distrib. L	Pag. 25	di 25
--	---	------------------	----------------------	-------------------	-----------------

The Fast-Neutron Breeder Fission Reactor (June 28, 1990), pp. 395-408,
<http://www.jstor.org/stable/53632> ;