POLITECNICO DI TORINO

Collegio di Ingegneria Chimica e dei Materiali

Corso di Laurea Magistrale in Ingegneria Chimica e dei Processi Sostenibili Tesi di Laurea Magistrale

Dissoluzione di polveri di Uranio in Acido Nitrico



Relatori prof. Italo Mazzarino ing. Gilles Borda

> **Candidato** Miriana Fiorenza Mollica

Ottobre 2018

Sommario

1.	Ir	ntroduzione1					
	1.1	Presentazione del lavoro1					
	1.2	Presentazione dell'azienda					
2	С	Combustibile nucleare					
	2.1	Il ciclo del combustibile nucleare3					
	2.2	Strategie per la gestione del combustibile esausto	5				
	2.3	Tipi di ritrattamento del combustibile esausto	9				
	2.4	Processo PUREX	9				
	2.5	Dissoluzione del combustibile					
	2.6	Il dissolutore	11				
	2.6	.6.1 Dissolutore discontinuo	11				
	2.6	.6.2 Dissolutore continuo					
3	S	Studio cinetico	15				
	3.1	Aspetti chimici della reazione	15				
	3.2	Meccanismo di reazione	15				
	3.3	Catalisi	19				
	3.4	Interazione tra fenomeni di trasporto e reazioni chimiche	25				
4	E	Elaborazione modello	31				
	4.1	Introduzione	31				
	4.2	Teoria sui bilanci di popolazione					
	4.3	Soluzioni per bilanci di popolazione					
5	Т	Tecniche di analisi, procedura e impianto pilota					
	5.1	Introduzione					
	5.2	Spettroscopia UV-Vis					
	5.3	Granulometria	41				
	5.4	Potenziometria					
	5.5	Spettroscopia ICP	43				
	5.6	ScicosLab	43				
	5.7	Procedura sperimentale Batch	43				
	5.8	Procedura sperimentale Continuo	47				
6	R	Risultati sperimentali e modello	53				
	6.1	Risultati sperimentali Batch	53				
	6.2	Risultati modello Batch	55				
	6.3	Risultati sperimentali in Continuo	56				
	6.4	Risultati modello in Continuo	57				
7	C	Conclusioni e prospettive future	61				
	7.1	Cinetiche chimiche	61				

7.2	Miglioramenti al modello	61		
7.3	Aspetti tecnici e strumentazione	62		
	Lista dei simboli	63		
Riferimenti bibliografici				
	Appendice	69		
10.1	1 Il concetto di "dose"	69		
10.2	2 Capacità degli impianti mondiali in ogni fase del ciclo del combustibile	69		
10.3	3 Confronto tra dissoluzioni sperimentali e dissoluzioni modellizzate	71		
	Ringraziamenti	75		
2 Remerciements				
	7.2 7.3 10. 10.	 7.2 Miglioramenti al modello		

"Nella vita non bisogna mai rassegnarsi, arrendersi alla mediocrità, bensì uscire da quella zona grigia in cui tutto è abitudine e rassegnazione passiva, bisogna coltivare il coraggio di ribellarsi."

Rita Levi Montalcini

1. Introduzione

1.1 Presentazione del lavoro

Al fine di promuovere la sua indipendenza energetica, la Francia ha favorito a partire dagli anni cinquanta, lo sviluppo di reattori nucleari. Onde evitare l'uso eccessivo delle risorse naturali, e l'impatto ecologico di questa energia, si cerca oggigiorno di ritrattare il combustibile esausto, infatti, il riciclaggio di certi radioelementi di combustibile permette sia di diminuire la quantità di uranio da estrarre che il volume dei rifiuti nucleari prodotti.

Il processo attuale di riciclaggio, chiamato PUREX (Plutonium Uranium Refining by Extraction) creato alla Hague (Normandie), consiste nel dissolvere nell'acido nitrico gli elementi valorizzabili, prima di separarli per estrazione liquido-liquido per fabbricare il nuovo combustibile. La dissoluzione rappresenta dunque uno degli stadi fondamentali, poiché da questa dipende il dimensionamento delle apparecchiature a valle del processo.

Allo stadio attuale, il processo industriale prevede di mettere in soluzione i tranci delle guaine di zirconio contenenti il combustibile esausto e solo una volta avvenuta la dissoluzione si effettua la separazione di queste ultime dal liquido di reazione. L'originalità del mio stage e di questi ultimi anni della ricerca nel campo del riciclaggio del combustibile nucleare, consiste nel dissolvere solo le polveri di uranio, in quanto per il ritrattamento del futuro si auspica la possibilità di separare le guaine a monte del PUREX. In questo modo sarà possibile diminuire il volume delle apparecchiature, velocizzare il processo, e sicuramente lavorare in condizioni operative meno estreme.

Purtroppo però, la dissoluzione in acido nitrico, che interessa il 95% della massa del combustibile usato, è una reazione complessa. È noto che la reazione di dissoluzione segue un meccanismo autocatalitico, ma la natura del catalizzatore non è ancora del tutto nota, a causa della presenza di numerose reazioni parallele e/o consecutive che ne rendono difficile il discernimento. Nonostante esso svolga un ruolo positivo, poiché permette di accelerare il processo di dissoluzione, vi è ancora spazio per azioni volte a migliorarne le prestazioni.

In questo contesto si inserisce il mio stage, che è stato svolto presso il CEA "Commissariat à l'energie atomique" di Marcoule, sotto la direzione del: DEN, "Direction de l'Energie Nucléaire", dipartimento DMRC: "Département d'étude des procédés pour la Mine et le Recyclage du Combustible", presso il servizio di analisi e integrazione industriale (SA2I), nel laboratorio di ingegneria chimica e strumentazione (LGCI).

1.2 Presentazione dell'azienda

CEA-EA: «Commissariat à l'énergie atomique et aux énergies alternatives» è un organismo pubblico di ricerca a carattere scientifico, tecnico ed industriale. É stato fondato il 18 ottobre 1945 dal generale Charles de Gaulle. I campi di ricerca del CEA sono essenzialmente quattro[1]:

- 1. La difesa e la sicurezza;
- 2. L'energia nucleare e le fonti rinnovabili;
- 3. La ricerca tecnologica per l'industria;
- 4. La ricerca fondamentale (scienza della materia e della vita).

Le sedi del CEA sono 9 e si trovano tutte in territorio francese (Figura 1.1). Nel 2017 è stato definito come il più innovativo centro di ricerca pubblico in Europa.



Figura 1.1: Sedi del CEA [1]

Io ho svolto il mio stage a Marcoule, sito nucleare creato nel 1956 che si estende presso i comuni di Chusclan e Codolet, vicini a Bagnols-sur-Ceze.

Inizialmente la sede di Marcoule è stata creata con l'obiettivo di costruire i reattori nucleari per la produzione di plutonio da usare a fini militari (bomba atomica). Poi nel 1961, per scongiurare un possibile fallimento, il CEA ha pianificato un secondo impianto di estrazione del plutonio nell'installazione de "La Hague".

Attualmente i reattori di questa sede non sono più in funzione (sono stati dismessi tra il 1956 e il 2009) e il principale obiettivo di ricerca è il ritrattamento del combustibile nucleare esausto.

L'obiettivo principale del mio stage è quello di partecipare alla comprensione e alla modellizzazione dei meccanismi della dissoluzione delle polveri in batch e in continuo utilizzando un approccio di tipo sperimentale. Si mira quindi ad arricchire, per mezzo dei risultati sperimentali acquisiti, un modello esistente che sarà utile per ottimizzare i parametri della dissoluzione in continuo. Per adempiere ai miei obiettivi, ho realizzato numerosi esperimenti sia in batch che in continuo. Delle analisi chimiche e un monitoraggio permanente mi hanno permesso di accertare l'evoluzione della reazione chimica. In parallelo, è stato utilizzato il software Scicos per modellizzare la reazione di dissoluzione e validare le osservazioni sperimentali.

Dopo una breve presentazione del contesto di studio, saranno illustrate le caratteristiche salienti della reazione di dissoluzione cosi come le prove sperimentali e i risultati, i quali saranno analizzati nel dettaglio. Infine, non mancherà un confronto tra i risultati sperimentali e quelli riportati dal modello sviluppato su Scicos.

2 Combustibile nucleare

2.1 Il ciclo del combustibile nucleare

Il ciclo del combustibile nucleare rappresenta l'insieme delle operazioni necessarie per alimentare i reattori nucleari, immagazzinare, rielaborare e riciclare il combustibile. Sono necessari circa 3 anni a partire dall'estrazione dell'uranio, perché questo possa essere arricchito, assemblato e utilizzato[2].

Possiamo suddividere il ciclo del combustibile in tre fasi: quella a monte del reattore, detta anche "Front end", quella dentro il reattore "Service Period" e quella a valle del reattore "Back end". Lo scopo del riprocessamento del combustibile è quello di recuperare i materiali fissili (generalmente uranio e plutonio) che, se opportunamente trattati, possono essere utilizzati ancora una volta come combustibili[3].

La prima fase comprende l'approvvigionamento di uranio naturale, il suo arricchimento e la fabbricazione degli elementi di combustibile (Punti 1-2-3-4 del ciclo sottoriportato). La seconda fase, quella dentro al reattore, comporta la trasformazione del combustibile con formazione di prodotti di fissione e attinidi (Punto 5). La terza riguarda lo stoccaggio, il ritrattamento e la gestione dei rifiuti radioattivi (Punti 6 e 7).



In Figura 2.1 si osserva uno schema semplificato del ciclo del combustibile nucleare.

Figura 2.1: Schema del ciclo del combustibile nucleare [4]

Il ciclo che porta alla sua fabbricazione è il seguente:

- Estrazione: l'uranio è un metallo molto diffuso nel sottosuolo del pianeta. É contenuto nei minerali, che vengono estratti dalle gallerie a cielo aperto o sotterranee. I giacimenti di uranio si trovano principalmente in Australia, negli Stati Uniti, in Canada, in sud Africa e in Russia.
- Trattamento: il minerale viene frantumato e sottoposto a operazioni chimiche-fisiche per estrarre l'uranio contenuto nelle rocce, così facendo si ottiene un Uranio molto concentrato, sotto forma di polvere gialla, comunemente chiamato "Yellow cake". Estraendo 1000 t di minerale si hanno da 1.5 a 10 t di yellow cake, che contengono il 75% di uranio. Il yellow cake viene in seguito raffinato per eliminare le impurità e ottenere un uranio completamente puro.
- 3. Arricchimento: 1Kg di uranio naturale è composto da 993 g di uranio 238 e di 7 g di uranio 235. Solamente l'uranio 235 è fissile, ma non si trova naturalmente in proporzioni sufficienti da essere utilizzato nei reattori delle centrali. L'uranio 238, deve dunque essere arricchito in uranio 235 (per diffusione gassosa o centrifugazione), in modo che il suo contenuto passi dallo 0.7% iniziale fino al 3-4%.
- 4. Fabbricazione del combustibile: una volta arricchito, l'uranio viene ridotto in polvere nera, compresso e cotto in forno a circa 1700°C. Ciò che si forma sono dei piccoli cilindri di circa 7 g e 1 cm di lunghezza, chiamati generalmente "pastiglie". Ognuna di queste è in grado di liberare l'equivalente di energia di una tonnellata di carbone. Circa 300 pastiglie vengono poi inserite in dei tubi di metallo (Zircaloy o acciaio inox) di 4 metri di lunghezza, le cui estremità vengono chiuse per formare quelle che vengono chiamate "matite". Queste ultime sono raggruppate in lotti e posti nel cuore del reattore, costituiscono il combustibile. A seconda della potenza del reattore, si contano tra 121 e 250 tubi per un reattore ad acqua leggera, tra 160 e 800 per i reattori ad acqua pesante. L'insieme è progettato per rimanere nel cuore del reattore per 4-5 anni.
- 5. **Consumazione**: una volta trascorso il tempo all'interno del reattore, le pastiglie esauriscono il contenuto di uranio 235 e devono essere rimpiazzate. I prodotti della reazione di fissione sono i nitrati di uranio e plutonio, gli attinidi minori (Np, Am, Cm), i rifiuti di media e lunga vita (Sr, Zr, Cs, Tc, Pd). Una volta rimosse dal reattore, le pastiglie esaurite vengono immerse in quelle che vengono chiamate "piscine di disattivazione", dove rimarranno per circa 3 anni, il tempo necessario per perdere una parte della loro reattività. Dopo di che, il combustibile usato viene trasportato all'installazione di ritrattamento in un imballaggio impermeabile costituito di piombo.
- 6. Riciclaggio o stoccaggio: il combustibile usato contiene circa il 96 % di materie fissili valorizzabili. La Francia ha deciso di sfruttare questo potenziale e di sviluppare delle tecnologie di riciclaggio che permettano di realizzare un circuito chiuso. Il ritrattamento ha per scopo quello di separare nel combustibile usato, le materie energeticamente valorizzabili (uranio e plutonio) dai prodotti di fissione. L'uranio, una volta recuperato, può nuovamente essere arricchito per fabbricare il combustibile standard (UOX) e il plutonio può essere utilizzato per fabbricare il MOX (Mixed OXides). I prodotti di fissione non valorizzabili sono stoccati per diversi anni prima di essere incorporati nelle matrici di vetro e versati in contenitori impermeabili di acciaio inox. I contenitori vengono a loro volta stoccati provvisoriamente nella fabbrica di AREVA "La Hague", (Cotentin) in attesa di uno stoccaggio definitivo.

2.2 Strategie per la gestione del combustibile esausto

Non tutti i Paesi produttori di energia nucleare hanno deciso di riciclare il combustibile esausto. Ce ne sono alcuni che preferiscono smaltire quello che viene definito un "rifiuto nucleare o rifiuto radioattivo".

A tal proposito, trovo utile riportare la definizione di rifiuto radioattivo proposta dalla ANDRA (Agenzia nazionale per la gestione dei rifiuti radioattivi), creata dallo stato francese nel 1969 secondo la quale <u>«Est un déchet radioactif tout matériel ou produit contaminé par des radioéléments artificiels ou tout matériau avant subi une transformation physique (broyage mécanique) ou chimique pouvant libérer des radioéléments naturels»</u>. (Un rifiuto radioattivo è un materiale o prodotto contaminato da radioelementi artificiali o tutti i materiali che hanno subito una trasformazione fisica, meccanica o chimica capaci di liberare radioelementi naturali).

Esiste una grande varietà di rifiuti radioattivi, tanto in termini di provenienza, quanto di durata o di radioattività. La Francia adotta una classificazione basata sul livello di attività e sulla durata. Si distinguono dunque i rifiuti a vita corta, per i quali il periodo di radioattività è inferiore a 30 anni e i rifiuti a vita lunga per i quali il periodo di radioattività è superiore a 30 anni. I differenti livelli di attività sono mostrati nello schema seguente (Figura 2.2):



Figura 2.2: Classificazione dei rifiuti per attività [5]

(É presente, nella sezione APPENDICE di questa tesi un approfondimento sulle unità di misura che rappresentano l'attività radioattiva della materia e le soglie di esposizione.)

Di norma, esistono due strategie per la gestione del combustibile esausto:

- 1. Ciclo chiuso: consiste nell'effettuare il recupero degli elementi valorizzabili, come discusso;
- 2. Ciclo aperto: consiste nel considerare il combustibile esausto come un rifiuto e dunque si cerca di eliminarlo.

Si riporta in Figura 2.4 il ciclo del combustibile a seconda della scelta effettuata:



Figura 2.3: Ciclo del combustibile, aperto o chiuso [5]

Come si osserva nella Figura sovrastante, il ciclo del combustibile è comune fino alla fase di stoccaggio. Esso è infatti immagazzinato in una piscina, mediamente per 8 anni, per raffreddarlo prima di essere ritrattato. Quando il combustibile è sufficientemente freddo, esso viene tranciato e disciolto nell'acido nitrico assieme alle barre di zirconio che lo contengono e inizia il processo PUREX (che sarà trattato più nel dettaglio nella sezione seguente). Una volta estratti plutonio e uranio, i prodotti di fissione e gli attinidi minori restano in soluzione, la quale viene in seguito calcinata e le ceneri vetrificate. Questi ultimi costituiscono i rifiuti ad alta attività a lunga vita (HAVL).

Storicamente, la tecnologia del ritrattamento è stata sviluppata a fini militari: bisognava separare il plutonio per fabbricare le armi nucleari. Adesso, i paesi che hanno optato per il ciclo chiuso, lo fanno a nome dell'indipendenza energetica infatti, così facendo, riducono il rischio legato ad una penuria di materia fissile. Oggigiorno non sembrano esserci tensioni sul mercato dell'uranio ma la strategia del ritrattamento si basa sui seguenti argomenti [6]:

- Senza il ritrattamento, il plutonio e l'uranio dei combustibili irradiati, che sono degli elementi altamente energetici, diventerebbero dei rifiuti: grazie al ritrattamento è possibile valorizzare queste materie;
- Il ritrattamento facilita la gestione dei rifiuti riducendone il loro volume e li concentra in una matrice che li confina in maniera duratura (processo di vetrificazione);
- I sostenitori dei reattori di quarta generazione considerano il riciclaggio una necessità di primo ordine per poter mettere in funzione i "Réacteurs surgénérateurs". Essi infatti, sono reattori capaci di produrre più isotopi fissili di quanti ne consumino effettuando una trasmutazione degli isotopi fertili in isotopi fissili, secondo il principio della "Surgénération".

Gli oppositori del ritrattamento, invece, avanzano le obiezioni seguenti:

- Innanzitutto, non si è certi di poter riciclare il plutonio un numero infinito di volte, quindi ci sarebbe il rischio di produrre del MOX irradiato;
- Il ciclo chiuso comporta la manipolazione di elementi radioattivi e per loro stessa natura pericolosi, dunque dei rischi;
- Il ciclo chiuso comporta il rischio di proliferazione poiché il plutonio è separato dagli altri elementi;
- Il ciclo chiuso comporta la formazione di rifiuti tecnologici: il vantaggio economico è dunque trascurabile.

Osserviamo adesso la situazione del ritrattamento nel mondo. La tabella 2.1 presenta i principali impianti di ritrattamento conosciuti (fino al 2005), quelli in costruzione o in funzione nel mondo.

Paesi	Sede	Denominazione	Società	Capacità	Αννίο	Filiera del	Precisazioni
				[t/an]		combustibile	
	Marcoule	UP1	COGEMA	800	1958	Grafite-gas	Chiusura 1997
		APM	CEA	5	1962	Neutroni rapidi e acqua orinari	Chiusura 1997
Francia		AT1	CEA	1 Kg/j	1969	Neutroni rapidi	Chiusura 1999
		UP2	COGEMA	800	1966	Grafite-gas	
	La Hague	UP2-400	COGEMA	400	1976		
		UP2-800	COGEMA	800	1994	Acqua ordinaria	
		UP3	COGEMA	800	1990		
		Windscale	BNFL	1500	1964	Grafite-gas	
Regno Unito	Sellafield	Thorp	BNFL	700-1200	1994	Acqua ordinaria AGR	
	Dounreay	DRP	UKAEA	10	1960	Neutroni rapidi	Modifiche 1972
Ciannono	Tokai-Mura	TRP	PNC	100	1977	Acqua ordinaria	
Giappone	Shimokita	Rokkasho-Mura	JNFS	800	2005	Acqua ordinaria	In costruzione
Russia	Tcheliabinsk	RT1	MAYAK	400	1976	Acqua ordinaria	
	Trombay	Trombay	IDAE	100	1975	Ricerca	
India	Tarapur	PREFRE	IDAE	100	1977	Acqua ordinaria e Acqua pesante	
	Kalpakkam		IDAE	100		Acqua pesante e Neutroni rapidi	In costruzione
Germania	Karlsruhe	WAK	DWK			Acqua ordinaria e Acqua pesante	Chiusura 1991
Stati Uniti	West Valley	NFS	NFS	300	1966	Acqua ordinaria	Chiusura 1972
Belgio	Mol	Eurochemic	Eurochemic	0,35 t/j	1966	Divers	Chiusura 1974
			Legen	da:		·	
AGR	Advanced Gas Cooled Reactor						
APM	Atelier Pilote de Marcoule						
BNFL British Nuclear Fuels Ltd DRP Dounreay Reprocessing Plants DWK Deutsche Gesellschaft fur Wiederaufabeitung von Kernbrennstoffen mit							
					ernbrennstoffen mbH		
IDAE	IDAE Indian department of atomic energy						
JNFS Japan nuclear Fuel Service Co Ltd							
NFS Nuclear Fuel Services PNC Power and eactor fuel developmen				ces	es		
				pment corporation			
PREFRE Power Reactor Fuel Reprocessing							
TRP	TRP Tokai Reprocessing Plants						
UKAEA	United Kingdom Atomic Energy Authority						
WAK	Wiederaufarbeitungsaniage Karlsruhe						

Tabella 2.1: Principali impianti di ritrattamento [7]

I paesi si possono classificare in quattro categorie a seconda delle strategie utilizzate per la gestione del combustibile esausto[7]:

- 1. Paesi con i propri impianti di ritrattamento come Francia, Regno Unito, Giappone, Russia e India;
- Paesi che fanno il ritrattamento del combustibile all'estero (principalmente in Francia e Regno Unito) come il Belgio, i Paesi Bassi, la Svizzera e il Giappone (in attesa che la costruzione del proprio impianto sia terminata). La Germania, che ne faceva parte, ha annunciato nel 1998 la sua intenzione di limitarsi a stoccare il combustibile esausto senza effettuare il ritrattamento;

- 3. Paesi che scelgono di stoccare il combustibile come la Svezia e gli USA (per quest'ultima, nel 1977 il presidente Carter ha deciso di non ritrattare il combustibile al fine di evitare il rischio di proliferazione di armi nucleari);
- 4. Paesi che non hanno ancora fatto una scelta definitiva, come Corea del Sud, Taiwan e Spagna.

2.3 Tipi di ritrattamento del combustibile esausto

I processi di ritrattamento si dividono in due grandi categorie [3]:

- 1. Processi per via umida;
- 2. Processi per via secca.

I primi comportano una solubilizzazione del combustibile irraggiato in soluzioni acquose di acidi minerali, seguita da una separazione selettiva dei diversi componenti.

I principali processi per via umida sono:

- Il metodo PUREX (Plutonium URanium EXtraction) è un processo tecnologico di recupero di uranio e plutonio dal combustibile nucleare esausto basato sull'estrazione liquido-liquido;
- Il metodo **UREX** (**UR**anium **EX**traction) è una versione modificata del processo PUREX che impedisce il recupero del plutonio ai fini di non proliferazione;
- Il metodo **TRUEX** (**TR**ans **U**ranium **EX**traction), sviluppato in USA, estrae sali di attinidi e lantanidi con una buona efficienza a partire dai rifiuti ad attività elevata;
- Il metodo **DIAMEX** (**DIAM**ide **EX**traction), sviluppato in Francia, estrae sali di attinidi e lantanidi dai rifiuti, con una buona efficienza senza generare a sua volta rifiuti.

Il <u>ritrattamento per via secca</u> comprende i processi pirometallurgici e i processi per volatilizzazione, in cui il combustibile viene estratto mediante leghe e sali inorganici a temperatura elevata o trasformandolo in composti volatili.

Il mio lavoro riguarda il processo PUREX, quindi mi limiterò esclusivamente alla descrizione di quest'ultimo.

2.4 Processo PUREX

Il processo PUREX permette di recuperare selettivamente più del 99.8% dell'uranio e del plutonio presenti nel combustibile nucleare esausto e per questo è il processo attualmente in uso negli impianti di ritrattamento. Il processo è stato messo a punto nel 1945 e messo in servizio nel 1954 per la prima volta negli Stati Uniti.

É un processo di estrazione liquido/liquido basato sull'estrazione selettiva di uranio e plutonio da parte di un composto organico: il TBP (tri-n-butilfosfato).

In Figura 2.4 si riporta lo schema complessivo del processo PUREX.



Figura 2.4: Schema complessivo processo PUREX

Il processo consiste innanzitutto nel far passare in soluzione nell'acido nitrico concentrato l'insieme degli elementi che costituiscono il combustibile esausto (dissoluzione), poi a estrarre selettivamente l'uranio e il plutonio da questa soluzione sfruttando l'affinità selettiva del TBP verso questi elementi (estrazione). Inoltre, modificando le condizioni chimiche della soluzione è possibile estrarre selettivamente l'uranio o il plutonio: diminuendo il tenore di nitrati del mezzo acquoso nel caso del primo, facendo passare il plutonio dallo stato di ossidazione +4 allo stato di ossidazione +3 per il secondo. Di norma si eseguono cicli successivi di estrazione al fine di ottenere il recupero quantitativo degli attinidi maggiori e riuscire a purificare il più possibile questi elementi. Nella figura 2.5, tratta da un rapporto tecnico di ENEA [3] si riporta lo schema dettagliato delle fasi di estrazione.



Figura 2.5: Schema dettagliato processo PUREX, ENEA [3]

2.5 Dissoluzione del combustibile

É la fase più importante del processo PUREX. Le condizioni operative (concentrazione dell'acido, temperatura, durata) dipendono dal combustibile. I parametri vengono scelti in modo da ottenere la solubilizzazione più completa e rapida possibile [8].

I prodotti della dissoluzione sono di tre tipi:

- liquidi, dovuti alla presenza dell'acido nitrico;
- **solidi**, come frammenti di guaine vuote o il combustibile stesso e sono per la maggior parte trattenuti in sospensione dalla soluzione, che dovrà essere purificata prima di passare ai successivi stadi di estrazione;
- gassosi, dovuti ai gas della reazione con l'acido nitrico.

2.6 Il dissolutore

I dissolutori tradizionalmente utilizzati devono rispondere a un certo numero di condizioni [8]:

- Portare in soluzione gli elementi radioattivi con il migliore rendimento possibile, per tutti i tipi di combustibile;
- Prevenire il rischio di esplosioni e formazione di schiume all'interno del reattore;
- Resistere alla corrosione,
- Aver bisogno di poca manutenzione, poiché è difficile farla;
- Realizzare la separazione tra guaina e combustibile;
- Evacuare i neutroni in modo da prevenire il rischio di criticità, modificando la geometria del reattore, utilizzando degli elementi capaci di distruggere o assorbire i neutroni come Hf, gadolinio (Gd) o più semplicemente limitando la massa di combustibile usato.

Infatti, il rischio di criticità sorge nel momento in cui si raggiungono delle condizioni capaci di creare una reazione di fissione a catena divergente (o configurazione supercritica). Una reazione di fissione comporta una enorme liberazione di energia, la produzione di raggi gamma e l'emissione di neutroni (2 o 3 in media per collisione) che, a loro turno, possono indurre a nuove fissioni a catena. Quando il numero di fissioni cresce in maniera non controllata, i raggi ionizzanti aumentano in maniera esponenziale, si parla allora di reazione a catena divergente. L'incidente di criticità è molto pericoloso perché può' causare un'irradiazione molto grave, se non letale, delle persone che si trovano a prossimità [5].

2.6.1 Dissolutore discontinuo

I dissolutori discontinui sono storicamente i più vecchi e possono essere usati solo per trattare piccole quantità. Il dissolutore consiste di due tubi di sezione rettangolare associati a un serbatoio in cui è conservata la soluzione. Ogni tubo di questo serbatoio è molto lungo e di piccolo diametro, per evitare la criticità. La Figura 2.6 mostra uno dei due tubi e parte del serbatoio. I tubi sono alimentati grazie ad una tramoggia posta superiormente e sono riscaldati da una camicia in cui passa dell'acqua surriscaldata. I tubi sono dotati di due fori,

previsti sia per l'alimentazione che per svuotare la soluzione di dissoluzione. L'acido nitrico utilizzato per la dissoluzione è concentrato a 6 o 7 M ed è portato ad ebollizione [8].

Nella figura 2.6 è schematizzato un dissolutore batch.



Figura 2.6: Dissolutore discontinuo [8]

2.6.2 Dissolutore continuo

Il dissolutore rotativo continuo è un dispositivo munito di cestelli che ruotano all'interno di un recipiente che contiene la soluzione di acido nitrico in ebollizione. L'insieme di ruota e cestelli è fissato sotto il coperchio del recipiente. Il caricamento dei cestelli avviene grazie ad uno scivolo posto nella sezione in basso del dissolutore. Questi ultimi ruotano lentamente fino al raggiungimento del livello più alto dove avviene lo svuotamento dei contenitori. La velocità di rotazione della ruota è scelta in maniera tale da garantire una permanenza dei pellets superiore a 2 ore. L'acido è alimentato in continuo.



Figura 2.7: Dissolutore continuo tipo UP3 (prototipo industriale)[8]

3 Studio cinetico

3.1 Aspetti chimici della reazione

Il diossido di uranio si dissolve molto rapidamente nell'acido nitrico dando origine al nitrato di uranile UO_2 (NO_3)₂ e a gas di ossidi di azoto, la cui quantità e composizione dipendono dalla concentrazione di acido nitrico e nitrati [8]:

• Per una concentrazione <3M, la reazione preponderante è:

$$UO_2 + \frac{8}{3}HNO_3 \to UO_2(NO_3)_2 + \frac{2}{3}NO + \frac{4}{3}H_2O$$
 (2.1)

• Per delle concentrazioni >8M:

$$UO_2 + 4 HNO_3 \rightarrow UO_2(NO_3)_2 + 2 NO + 2 H_2O$$
 (2.2)

• Per delle concentrazioni intermedie, il bilancio può esprimersi come combinazione lineare delle prime due equazioni. La reazione generalmente utilizzata è la seguente:

$$UO_2 + 3 HNO_3 \rightarrow UO_2(NO_3)_2 + \frac{1}{2}NO + \frac{1}{2}NO_2 + \frac{3}{2}H_2O$$
 (2.3)

3.2 Meccanismo di reazione

Secondo Abd, Aal e Wanees [9], HNO₃ è l'acido più utilizzato per la dissoluzione di metalli pesanti, come per esempio il Pb, il Fe [10], o ancora l'U [11], per un duplice motivo: l'elevata solubilità dei corrispondenti sali rispetto a quella ottenuta con altri acidi ed il carattere autocatalitico del processo, ossia la promozione della cinetica di reazione da parte di alcune delle specie prodotte.

Per definizione, l'autocatalisi è un fenomeno chimico in cui una o più tra le specie prodotte sviluppano un effetto di abbassamento dell'energia di attivazione per cui la loro presenza nell'ambiente di reazione incrementa la cinetica. Un tipico grafico di una reazione autocatalitica viene sotto riportato: in condizioni isoterme, diagrammando la concentrazione vs tempo si riscontra un profilo di forma sigmoidale [12] (Figura 3.1), che esprime la concentrazione di nitrato d'uranile, prodotto principale della reazione di dissoluzione, in funzione del tempo.

In realtà, è possibile avere grafici che seguono lo stesso andamento nel caso di reazioni esotermiche con cinetica irreversibile di ordine maggiore o uguale a zero, in condizioni adiabatiche. Quello che si vuole mettere in evidenza con questo grafico è che l'andamento sigmoidale è caratteristico di un processo autocatalitico in regime isotermo.



Figura 3.1: Dissoluzione UO₂ in HNO₃ a 95°C [11]

La curva caratteristica della dissoluzione del diossido di uranio può essere considerata come composta da tre periodi:

- Il primo periodo è detto di induzione, durante il quale la velocità della reazione aumenta lentamente. È probabilmente causato dall'attacco iniziale da parte dell'acido e l'aumento della superficie totale di contatto liquido-solido;
- 2. Il secondo periodo è caratterizzato da una velocità lineare;
- 3. Il terzo periodo, infine, è caratterizzato da una diminuzione della velocità, fino a diventare costante. Ciò è probabilmente dovuto alla diminuzione della superficie disponibile per la reazione: la dissoluzione è terminata.

Nella dissoluzione dell'UO₂, i meccanismi ad essere coinvolti sono due:

- Il primo responsabile dell'avvio della reazione e dell'iniziale formazione del prodotto;
- Il secondo dovuto alla reazione tra una delle specie prodotte e il reagente.

I due meccanismi si definiscono come la somma di uno non catalitico (nc) e di uno catalitico (c) rispettivamente. Charlier [13] e Marc [14], nelle loro tesi, propongono il seguente:

$$UO_2 + \mu_H H \to \mu_P P + \mu_Z Z \tag{2.4}$$

$$UO_2 + \mu_H H + \mu'_Z Z \to \mu_P P + (\mu_Z + \mu'_Z)Z$$
 (2.5)

Dove μ_H , μ_P , μ_Z rappresentano rispettivamente i coefficienti stechiometrici per HNO₃, prodotti di reazione e catalizzatore.

L'espressione globale della velocità di dissoluzione è allora quella delle due reazioni in parallelo:

$$r_{diss} = r_{nc} + r_c = k_{nc} [H]^{n1} + k_c [H]^{n2} [Z]^p$$
(2.6)

Con:

$$k_{nc} = A_{nc} \exp\left(-\frac{E_{a,nc}}{R_{gp}T}\right)$$
(2.7)

$$k_c = A_c \exp\left(-\frac{E_{a,c}}{R_{gp}T}\right)$$
(2.8)

Charlier ha definito i parametri cinetici a partire dalla letteratura e li ha poi verificati sperimentalmente. Per quanto riguarda il catalizzatore Z, è stato ipotizzato che questo sia un prodotto diretto della reazione di dissoluzione. Per esprimere la sua concentrazione è stato fatto il bilancio di materia che viene sotto riportato.

Consideriamo la reazione:

$$UO_2 + \mu_H H N O_3 \to \mu_Z Z \tag{2.9}$$

Tabella 3.1: Bilancio di materi	a prima e dopo	la reazione	[13]
---------------------------------	----------------	-------------	------

Prima della dissoluzione [mol]:	$UO_{2} = \frac{m_{sol,0}}{M_{sol}}$ $HNO_{3} = C_{0}V_{H}$ $Z = 0$
Dopo la dissoluzione [mol]:	$UO_{2} = \frac{m_{sol}}{M_{sol}} = \frac{m_{sol,0}}{M_{sol}} - \frac{m_{sol,dis}}{M_{sol}}; \frac{m_{sol,dis}}{M_{sol}} = \frac{(1-X)C_{0}V_{H}}{\mu_{H}}$
	$HNO_3 = [H]V_H = C_0 V_H - \mu_H \frac{m_{sol,dis}}{M_{sol}} = XC_0 V_H$
	$[Z]V_{H} = \mu_{Z} \frac{m_{sol,dis}}{M_{sol}} = \frac{\mu_{Z}}{\mu_{H}} (1 - X)C_{0}V_{H}$

Considerando C_0 la concentrazione iniziale in acido nitrico, H la concentrazione dell'acido dopo la dissoluzione, si definisce:

$$[Z] = \frac{\mu_Z}{\mu_H} \left(C_0 - [H] \right) \tag{2.10}$$

Si definisce, invece, la conversione relativa X come:

$$X = \frac{[H]}{C_0} = 1 - \frac{\mu_H}{\mu_Z} \frac{[Z]}{C_0} = 1 - \mu_H \frac{m_{sol,dis}}{M_{sol}C_0 V_H}$$
(2.11)

Dove:

 $m_{sol,dis}$ rappresenta la massa di solido disciolto in soluzione; M_{sol} rappresenta la massa molare dell'acido nitrico

Il fattore X permette quindi di definire la concentrazione di catalizzatore rispetto alla concentrazione iniziale dell'acido conoscendo la massa di solido disciolta.

I parametri che Charlier ha ricavato durante il suo dottorato sono riportati nella Tabella 3.2 e sono gli stessi che saranno usati per modellizzare il comportamento delle dissoluzioni effettuate nel mio stage.

	Non catalizzata	Catalizzata	
Ordino dolla roaziono:	n1	n2	р
Orume dena reazione.	3,5	3,1±0,32	0,54 ±0,07
Energia di attivazione	Ea _{nc}	Ea_c	
kJ/mol	63 ± 4	71 ± 4	
Eattoro di fraguanza	A_{nc}	A _c	
Fattore ul frequenza	2,945 * 10 ⁻¹⁶	6,13 * 10 ⁻¹²	
	$\frac{m}{s} \left(\frac{mol}{m^3}\right)^{-n_1}$	$\frac{m}{s}\left(\frac{ma}{m^2}\right)$	$\left(\frac{bl}{3}\right)^{-n_2+p}$

Tabella 3.2: Parametri cinetici del modello [13]

Per seguire la dissoluzione ha usato un microscopio ottico a trasmissione che le ha permesso di misurare l'area e il perimetro delle particelle nel corso del tempo. Il volume della cella di dissoluzione è di 5 ml e la portata è di 1 ml/min, dosata tramite una siringa ad avanzamento programmabile (pousse seringue). Solo qualche grano di polvere si trova all'interno della cella di dissoluzione, circa 0,1 mg e la temperatura è di circa 50°C.

La concentrazione dell'acido è di circa 5N. La figura sottostante riporta lo schema dell'apparecchiatura utilizzata.



Figura 3.2: Strumentazione utilizzata per seguire la cinetica [13]



Figura 3.3: Cella di dissoluzione per lo studio cinetico [13]

3.3 Catalisi

La specie catalitica è difficile a identificare. Ikeda e co. [15] hanno considerato che il catalizzatore possa decomporsi e che esso sia in equilibrio con i gas prodotti dalla reazione di dissoluzione. Questo aspetto mette in evidenza la natura instabile del catalizzatore che è stata più ampliamente studiata da Charlier e considerata per la prima volta nel modello globale di dissoluzione creato da Gilles Borda. Per capire l'influenza dei gas nella dissoluzione, Charlier ha realizzato tre prove:

 La prima, versando un film di olio di paraffina sulla superficie della soluzione durante la dissoluzione del rame. In questo modo, il coefficiente di trasferimento di materia alla superficie gas-liq è quasi nullo e questo permette di intrappolare i gas in soluzione.

Ha deciso di utilizzare il rame e non UO_2 poiché la dissoluzione del Cu produce le stesse specie gassose della dissoluzione dell' UO_2 ed è anch'essa catalitica. La reazione è la seguente:

$$Cu + \frac{8}{3}HNO_3 \rightarrow Cu(NO_3)_2 + \frac{2}{3}NO + \frac{4}{3}H_2O$$
 (2.12)

Inoltre, Charlier ha verificato che nelle stesse condizioni sperimentali, le velocità di reazione sono identiche, come si può osservare nella Figura 3.4.



Figura 3.4: Confronto velocità di dissoluzione per polveri di rame e diossido di uranio nelle stesse condizioni sperimentali [13]

Durante la seconda prova, gli scambi gas/liq si sono realizzati all'aria aperta. La superficie di scambio è piccola rispetto al caso in cui si mette a contatto con un gas in bolle (di circa 1 cm²).

 Nell'ultima, ha inviato dell'azoto gassoso con una portata di 70 ml/min. Il degasaggio della soluzione è avvenuto più rapidamente poiché la superficie di scambio è molto più importante che nel secondo caso.

I risultati sono riportati nella figura sottostante:



Figura 3.5: Risultati sullo studio della relazione fra gas e cinetica [13]

La velocità della reazione diminuisce bruscamente quando gli scambi gas-liq sono più importanti (reattore non chiuso), come si osserva dalle curve in blu e nero. Al contrario, la velocità della reazione è maggiore nel caso in cui vengono intrappolati in soluzione, come si nota osservando la curva rossa del grafico. A questo punto si ha la certezza che la concentrazione dei gas in soluzione influenza le cinetiche di dissoluzione.

Per studiare poi, in maniera qualitativa, l'influenza di NO e NO_2 Charlier ha effettuato altre quattro prove:

- Invio in reattore di NO + N₂ con gas vettore (per trasportare gli ossidi di azoto dalla beuta di produzione al reattore);
- Invio in reattore di NO per insufflazione (senza gas vettore);
- Flusso di NO₂ prodotti dall'ossidazione di NO con aria;
- Flusso di NO₂ prodotti dalla dissoluzione a forte acidità.

I risultati sono i seguenti:



Figura 3.6: Influenza sulle cinetiche per la presenza di gas di azoto [13]

Le curve in fucsia e in rosso corrispondono alle condizioni per le quali la produzione di NO₂ è favorita; i toni in blu corrispondono a quelli in cui la specie favorita è NO. Per NO la cinetica con gas vettore è molto più lenta che senza, ciò è dovuto al fatto che il gas vettore diluisce NO. Purtroppo, nonostante questa esperienza, non è possibile definire quale sia il gas all'origine del catalizzatore. In ogni caso si ha la certezza che mettere a contatto il volume di reazione con una fase gassosa carica di NO_x aumenta la reattività della soluzione.

Una possibile ipotesi è proposta da Sakurai e co. [16] che afferma che il catalizzatore si formerebbe a partire dall'ossidazione di NO a NO₂ reagendo con HNO₃ secondo l'equilibrio:

$$NO(g) + 2HNO_3(l) = 3NO_2(g) + H_2O(l)$$
(2.13)

Secondo Park [17] esiste un equilibrio che determina la ricombinazione degli ossidi di azoto dando origine all'acido nitroso è la seguente:

$$NO_2 + NO_{aq} + H_2O = 2HNO_{2,aq}$$
(2.14)

Secondo Rayson [18] la relazione di equilibrio tra i gas e le specie in soluzione può essere descritta a partire dalla relazione:

$$r_{gz} = k_3 \frac{[Z]^4}{[G]^2} - k_{-3} [H]^2 [Z]$$
(2.15)

$$K_3 = \frac{k_3}{k_{-3}}$$
(2.16)

Secondo Fukasawa [19] la decomposizione dell'acido nitroso nel volume della reazione è indipendente dalla concentrazione di acido nitrico ma dipende dall'area superficiale di scambio (Figura 3.7).



Figura 3.7: Decomposizione HNO₂ f([HNO₃]; superficie di dissoluzione)[19]

Charlier propone due possibili scenari per spiegare la relazione tra gas e catalizzatore (Figura 3.8):

- 1. Ipotesi HZG: il catalizzatore Z è prodotto direttamente dalla reazione di dissoluzione e si decompone in seguito per dare il gas G.
- 2. Ipotesi HGZ: i gas G sono prodotti dalla reazione di dissoluzione, che a loro volta, originano il catalizzatore Z.



Figura 3.8: Legame fra gas e catalizzatore per i due scenari possibili [13]

Per verificare la presenza del catalizzatore, ha fatto delle prove sperimentali che hanno permesso di vedere l'accumulo del catalizzatore nello strato limite tra la particella e il volume di liquido.

A livello macroscopico, il sistema studiato è trifasico: solido dovuto alla polvere di UO₂, liquido per via della presenza di acido nitrico e gassoso perché si producono dei gas durante la reazione. La Figura 3.9 riporta il modello complessivo.



Figura 3.9: Schema modello di dissoluzione [13]

Si ipotizza dunque, un sistema eterogeneo, dove gli scambi di materia si realizzano tra il fluido (mezzo continuo) e l'interfaccia del film ("couche limite" in Figura 3.9 e 3.10), che ha uno spessore pari a δ e rappresenta il volume compreso fra la particella di raggio r_p e il volume di liquido della soluzione acida. Il modello sarà studiato più in dettaglio nel capitolo successivo.



Figura 3.10: Schema di una particella sferica con un gradiente di concentrazione [13]

A bassa T, nello scenario HZG, l'accumulo del catalizzatore non è stato osservato sperimentalmente. Per questo motivo, per continuare lo studio della dissoluzione considereremo solo lo scenario HGZ e una cinetica più semplice rispetto a quella proposta da Rayson, dove l'acido nitrico non prende parte alla reazione:

$$\leftrightarrows Z$$

G

(2.17)

$$r_{gz} = k_3[G] - k_{-3}[Z]$$
(2.18)

I valori delle costanti cinetiche dipendono della temperatura (secondo la legge di Arrhenius) e sono stati calcolati a partire dal modello sperimentale creato da Borda e Charlier. Degli esperimenti sono stati condotti, inoltre, con polveri di UO₂ di dimensioni differenti e varie temperature, per confermare quanto emerso dal modello. Inoltre, poiché la concentrazione di acido nitrico è rimasta costante, la sua assenza nella reazione semplificata non prescinde la validità dei risultati.

I valori trovati sono:

Costante cinetica	Energia di attivazione	Fattore di frequenza	
	$E_A \left(\frac{kJ}{mol} \right)$	$A\left(\frac{m^{3}}{mol}\right)$	
k_3	51	7,2 * 10 ⁷	
k ₋₃	474	1,4 * 10 ⁷⁴	

Tabella 3.3: Parametri cinetici per la reazione gas≒ catalizzatore [13]

Inoltre, osservando il diagramma di Arrhenius, Figura 3.11, per lo scenario HGZ, si nota che a basse temperature, la formazione del catalizzatore è favorita e questo si traduce in k₃ >> k – ₃; invece, a temperature maggiori di 65°C, la reazione inversa è quella favorita: k – ₃>> k₃.



Figura 3.11: Diagramma di Arrhenius per le costanti cinetiche k₃ e k₋₃[13]

3.4 Interazione tra fenomeni di trasporto e reazioni chimiche

Grazie agli studi realizzati precedentemente, sono noti i parametri che influenzano la velocità della dissoluzione condotta in batch. Questi sono riportati di seguito:

Agitazione

La velocità di dissoluzione decresce quando la soluzione è fortemente agitata, come mostra la Figura 3.12. Questo è un tipico comportamento di autocatalisi connesso alla presenza di specie gassose [20]. La spiegazione sta nel fatto che l'agitazione ha per effetto quello di allontanare le specie catalitiche (gas) formatesi in corso di dissoluzione e di diminuire l'accumulo all'interfaccia solido/liquido. Si osserva il raggiungimento di un asintoto orizzontale nel momento in cui l'agitazione è tale da ridurre notevolmente lo spessore del film al punto da considerarlo quasi nullo e dunque la concentrazione dei reagenti sulla superficie della reazione è praticamente uguale a quella nel bulk in fase liquida. In questo modo, la cinetica complessiva è determinata dalla velocità di reazione, la quale non dipende più dall'agitazione, motivo per cui superati i 400 rpm, si ha un plateau.



Figura 3.12: Velocità di dissoluzione in funzione della velocità di agitazione [20]. o = HNO₃ 6N, 80°C con 2mol/l di nitrato d'uranile; \Box = 80°C HNO₃, 6N • = 50°C HNO₃, 6N x = 95°C, HNO₃, 6N

– Temperatura

Le costanti cinetiche sono definite secondo la legge di Arrhenius:

$$k = A \exp\left(\frac{-E_A}{R_{gp}T}\right)$$
(2.19)

di conseguenza c'è una relazione che lega la temperatura e la velocità di dissoluzione della reazione. Taylor [20] osserva una rottura nel diagramma di Arrhenius per valori di temperatura prossimi all'ebollizione. Si suppone allora che la reazione passi sotto controllo diffusionale per temperature maggiori di 95°C.



× 14 mol.l⁻¹, \bigcirc 12 mol.l⁻¹, \square 10 mol.l⁻¹, \blacksquare 8 mol.l⁻¹, \triangle 6 mol.l⁻¹ ▼ 5 mol.l⁻¹, ▲4 mol.l⁻¹, \blacksquare 3 mol.l⁻¹, \triangle 2 mol.l⁻¹. **Figura 3.13:** Diagramma di Arrhenius per delle pastiglie di UO₂ a diverse concentrazioni di acido nitrico. [20]

Un simile risultato trova Charlier: per temperature superiori a 60°C la cinetica della reazione è favorita in senso inverso, cioè nel senso di produzione dei gas e non del catalizzatore, come già discusso precedentemente.

Secondo Nishimura [21] la concentrazione di HNO_2 (probabile catalizzatore della reazione), diminuisce visibilmente ad elevate temperature (Figura 3.14). Per questo motivo, temperatura alla quale sono stati condotti i nostri esperimenti è compresa fra 49°C e 56°C.



Figura 3.14: Variazione della concentrazione di HNO₂ in funzione del tempo nella dissoluzione di polveri di UO₂ (100-300 μ m) in HNO₃ 6N [21]

Altro aspetto da considerare, è l'esotermicità della reazione. Belghiti durante il suo stage, effettuando delle prove in batch registra un aumento di temperatura da 2°C a 5°C. Tale aumento è maggiore, quanto maggiori sono le quantità di UO₂ iniettate nel reattore (Figura 3.15).



Figura 3.15: Profilo di temperatura in batch: U2M3: 3.3 g UO2; U2M4: 8.1g; U2M5:4.5g; U2M6: 17.8g

Morfologia del solido

Per osservare l'avanzamento della reazione, si studia come varia l'area totale dell'interfaccia liquido-solido in funzione del tempo. Fukasawa [22] e Marc [14] dimostrano che la superficie specifica varia in funzione della rugosità. Sul solido, infatti, ci sono dei siti preferenziali di attacco che si rimpiccioliscono in maniera non uniforme. Ciò si traduce nella formazione di cavità o addirittura fori nella superficie ed è per questo motivo si ha l'aumento (solo inizialmente) della superficie specifica del solido; in seguito la stessa decresce a causa del consumo della massa di solido ovvero alla scomparsa progressiva di particelle (Figura 3.16).



Figura 3.16: Variazione della superficie dei pellets d'UO2 durante dissoluzione [22]

Gli studi di Zhao [23] e Ikeda [15] mostrano che la dissoluzione avviene per prima ai bordi e nelle cavità interstiziali dei grani, per questo motivo, le loro dimensioni giocano un ruolo importante. In particolare, se i grani iniziali sono di piccolo diametro (qualche micron) l'attacco da parte dell'acido sarà favorito dato che la superficie interstiziale dei grani è più grande (Figura 3.17 e Figura 3.18).



Figura 3.17: Superficie dei pellets d'UO₂ dopo la dissoluzione [23]



Figura 3.18: Dissoluzione polveri di UO₂ in HNO₃ 8M a 80°C al variare delle dimensioni delle polveri [15]

Massa di solido ottimale

Charlier dimostra che più la carica di solido è grande, più rapidamente si raggiungerà la velocità massima della reazione. Il tempo di accumulazione del catalizzatore nel volume della reazione è dunque più breve quando la massa di solido è maggiore (Figura 3.19).



Figura 3.19: Velocità di dissoluzione per differenti masse di solido iniziale [13]

Lei stessa, poi, afferma che il massimo di velocità corrisponde ad una concentrazione relativa in acido nitrico vicina a 0.85. Allora, ricordando che

$$X = \frac{[H]}{C_0} = 1 - \frac{\mu_H [Z]}{\mu_Z C_0} = 1 - \mu_H \frac{m_{sol,dis}}{M_{sol} C_0 V_H}$$
(2.20)

e considerando che $\mu_H = \frac{8}{3}$ per una concentrazione inferiore a 3M, possiamo ricavare il valore della massa di solido disciolto per la quale la velocità della reazione è ottimale:

$$m_{opt} = \frac{3}{8} (1 - X) M_{sol} V_H C_0$$
(2.21)

Se si considera $V_r = 250 \ ml; \ C_0 = 2.1 \ \frac{mol}{l}$, questo valore corrisponde a 8 g di diossido di uranio.
4 Elaborazione modello

4.1 Introduzione

La reazione di dissoluzione è una reazione eterogenea trifasica. Considerata la concentrazione dell'acido da noi utilizzato all'interno del reattore di dissoluzione (2-3.5 mol/l), la reazione che prenderemo in considerazione è la seguente:

$$UO_2 + 3 HNO_3 \rightarrow UO_2(NO_3)_2 + \frac{1}{2}NO + \frac{1}{2}NO_2 + \frac{3}{2}H_2O$$
 (4.1)

Il modello elaborato da BORDA Gilles mira ad osservare cosa avviene a livello microscopico all'interno del reattore nel corso della dissoluzione. Esso si basa sull'ipotesi che attorno ad ogni singola particella di uranio esista un film stagnante, mentre il resto della fase liquida è perfettamente miscelata (reattore STR). Il suo obiettivo è quello di descrivere la variazione di concentrazione nello strato stagnate (film) e nel mezzo continuo (bulk) di tutte le specie che partecipano alla dissoluzione. Per comprendere quali sono i meccanismi in gioco, si prenda come schema di riferimento l'immagine sottostante.



Figura 4.1: Schema microscopico modello

Di seguito saranno descritti i passi chiave che permettono di tradurre sotto forma di espressioni matematiche le ipotesi fatte:

1. Stima dello spessore del film

Lo spessore del film è variabile e dipende dalla dimensione delle particelle, dalla geometria del reattore e dall'agitazione. La correlazione che ci permette di quantificare lo spessore del film è la seguente:

$$\delta(L) = \frac{2L}{Sh(L)}$$
(4.2)

Dove L rappresenta la taglia delle particelle di uranio, δ rappresenta lo spessore del film, Sh è il numero di Sherwood e nel nostro caso può essere calcolato a partire dalla correlazione di Froessling: $Sh = 2 + 0.6 Re^{\frac{1}{2}}Sc^{\frac{1}{3}}$.

2. Definizione della velocità di attacco globale

La velocità di attacco globale della dissoluzione delle particelle nel film attorno ai grani é:

$$G_n(L,t) = -(v_{nc} + v_c) = -k_{nc}(T)[HNO_3]^{n_1} - k_c (T)[HNO_3]^{n_2}[Z]^p$$
(4.3)
= $\left[\frac{m}{s}\right]$

La stessa che rappresenta l'espressione globale della velocità di reazione.

3. Bilancio di popolazione

Per conoscere l'evoluzione della taglia delle particelle sotto l'effetto della dissoluzione, è stato usato il bilancio di popolazione in numero sulle particelle seguente:

$$\frac{d}{dt}[\psi(L,t)] + G_n(L,t)\frac{d}{dL}\psi(L,t) + \frac{d}{dt}G_n(L,t)\psi(L,t) = \frac{\varphi_{UO_2}^{in}}{V_r}\psi(L,t) - \frac{\varphi_{UO_2}^{out}}{V_r}\psi(L,t)$$
(4.4)

Dove:

 ψ (*L*), rappresenta la funzione di distribuzione della popolazione delle particelle (polvere);

G(L, t) è la velocità d'attacco globale;

 $\frac{\phi_{UO_2}^{in}}{V_r} \psi(L,t) - \frac{\phi_{UO_2}^{out}}{V_r} \psi(L,t)$ rappresenta la differenza tra le particelle che entrano e quelle che escono dal reattore (nel caso di un sistema chiuso, batch, l'ultimo termine è nullo);

 V_r rappresenta il volume del reattore.

4. Equazioni per il trasferimento di materia

Scrittura delle equazioni che permettono di esprimere il trasferimento di materia per tutte le specie a meno di utilizzare degli appositi coefficienti: kx se il trasporto

avviene tra il film e il mezzo liquido; k $_{L}$ se il trasporto si realizza tra il mezzo liquido e i gas.

5. Equilibrio di solubilità fra NO_x in fase gas e NO_x in fase liquida

Inserendo l'equazione seguente nel modello, siamo riusciti per la prima volta a modellizzare il tempo di induzione della reazione:

$$(NO_x)_{gas} \rightleftarrows (NO_x)_{liq}$$
 (4.5)

Essa si basa sull'ipotesi che, i gas formati dalla reazione di dissoluzione si solubilizzano nell'acido nitrico ma, una volta raggiunto il limite della solubilità, i gas G danno origine alla reazione di formazione del catalizzatore Z. La formulazione più generale per descrivere la solubilità di una specie in un liquido è rappresentata dalla legge di Henry:

$$c = Hp \tag{4.6}$$

Secondo la quale si afferma che la quantità di gas che è possibile sciogliere in un liquido è proporzionale alla sua pressione parziale e il fattore di proporzionalità è la costante di Henry (indicata con H nella formula 4.6).

In realtà, ci sono molte varianti per esprimere la costante di Henry (a seconda che si prenda in conto la volatilità delle sostanze, la dipendenza dalla temperatura o dalla pressione, la composizione della soluzione...). Di seguito si riporta solo la forma di nostro interesse, quella che tiene conto della dipendenza dalla Temperatura, poiché la pressione di lavoro è costante, pari ad 1 atm, ma la temperatura varia a causa dell'esotermicità della reazione ed inoltre si assume che i gas non siano volatili, ma che si sciolgano fino a raggiungere il limite si saturazione nel mezzo liquido [24]. La dipendenza dalla temperatura della costante di Henry può generalmente essere descritta sostituendo l'equazione di Vant Hoff (4.7) nell'equazione di Henry (4.8), ottenendo l'equazione 4.9:

$$\frac{dlnH}{d(1/T)} = \frac{-\Delta_{sol}H}{R}$$
(4.7)

$$H(T) = A \exp^{\left(\frac{B}{T}\right)}$$
(4.8)

$$H(T) = H^{\circ} \exp\left(\frac{-\Delta_{sol}H}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T^{\circ}}\right)\right)$$
(4.9)

Dove A e B sono dei parametri (adimensionati) tabulati e variano a seconda del gas in soluzione e del mezzo liquido, $\Delta_{sol}H$ é l'entalpia di dissoluzione, $H^{\circ} = A \exp^{\left(\frac{B}{T^{\circ}}\right)}$ e $\frac{\Delta_{sol}H}{R} = -B$.

Nel nostro caso, non trovando i valori di solubilità di NO e NO₂ in acido nitrico abbiamo scelto di utilizzare i valori di solubilità in acqua, consapevoli del fatto che questo apporterà un errore al modello. I valori sono riportati nella Tabella 4.1:

	$H^{cp}\left[\frac{mol}{m^3Pa}\right], \qquad at \ T^\circ = 298 \ K$	$\frac{dln H^{cp}}{d(1/T)}$
NO	$1.9 * 10^{-5}$	1600
NO ₂	$9.9 * 10^{-5}$	2400

Tabella 4.1: Valori di solubilità per NO e NO2 a 25°C in Acqua [24]

6. Equilibrio gas-catalizzatore

Secondo quanto ipotizzato precedentemente, sarebbero allora i gas della reazione a originare il catalizzare secondo il meccanismo seguente:

$$G \rightleftharpoons Z$$
 (4.10)

$$r_{gz} = k_3[G] - k_4[Z] \tag{4.11}$$

Al fine di rendere più chiaro l'utilizzo di un bilancio di popolazione, se ne riporta di seguito una breve descrizione teorica.

4.2 Teoria sui bilanci di popolazione

I bilanci di popolazione sono stati sviluppati per modellizzare l'evoluzione della distribuzione delle particelle attraverso i processi di nucleazione, crescita, dissoluzione, polimerizzazione, precipitazione e tanti altri processi che comportano una variazione della dimensione degli oggetti in esame [25].

Le equazioni che compongono i bilanci di popolazione descrivono la variazione della distribuzione nel tempo delle dimensioni delle particelle. Assumendo che le particelle abbiano una forma costante, è possibile descrivere l'evoluzione delle loro dimensioni, usando una lunghezza caratteristica, L (modello 1-D). Il modo più pratico per descrivere la relazione che intercorre tra la superficie della particella, il volume e la lunghezza caratteristica, dipenderà dalla forma della particella e dalla definizione della lunghezza caratteristica. La distribuzione della dimensione delle particelle è data dalla funzione:

$$f(L,t) \tag{4.12}$$

che rappresenta la funzione di distribuzione o densità di probabilità. Si definisce il numero delle particelle dissolute al tempo t e con una lunghezza caratteristica compresa tra L e L+dL grazie alla funzione:

$$f(L,t) dL \tag{4.13}$$

Per analoghe ragioni, il prodotto:

$$f(L,t) \, dV_L \tag{4.14}$$

rappresenta il numero di particelle che al tempo t hanno stato appartenente al volumetto dV_L centrato in L, con L- Δ L<L<L+ Δ L.

Più nello specifico, in un modello 1-D la velocità di dissoluzione delle particelle è definita come il tasso di variazione della lunghezza caratteristica di una data particella nel tempo:

$$\frac{dL}{dt} = (-)G \tag{4.15}$$

Il numero totale di particelle N(t) presenti nel sistema al generico istante di tempo è dato dall'integrale della funzione di distribuzione esteso a tutto il possibile spazio degli stati, che nel caso delle dimensioni può essere preso da zero a infinito[26]:

$$N(t) = \int_0^\infty f(L, t) dL$$
(4.16)

È possibile descrivere l'evoluzione temporale della funzione di distribuzione delle particelle all'interno di un sistema batch e perfettamente miscelato considerando un'equazione di bilancio in cui vengano presi in considerazione tutti gli eventi che portano alla variazione del numero di particelle aventi una specifica dimensione L a uno specifico istante di tempo t:

$$\frac{\partial f(L,t)}{\partial t} + \frac{\partial [G(L,t)f(L,t)]}{\partial L} = b(L,t) - d(L,t)$$
(4.17)

Il primo termine a sinistra rappresenta l'accumulo nel tempo delle particelle di dimensione L, mentre il secondo termine tiene conto della presenza di un processo di crescita del solido dovuto al trasporto di materia dalla soluzione alla superficie del solido, la cui velocità è stata indicata con $G = \frac{dL}{dt}$. Si tratta di un termine convettivo, che si sviluppa lungo una coordinata interna dello stato che caratterizza la popolazione (dimensione delle particelle) invece che lungo una coordinata spaziale. I due termini del membro di destra della relazione (4.17) rappresentano il numero di particelle per unità di tempo che sono generate o sottratte dal sistema per effetto di un qualche fenomeno fisico (processi di aggregazione e rottura): il termine b(L,t) tiene conto degli atti di aggregazione che portano alla formazione di particelle di dimensione L a partire da particelle più piccole e gli atti di rottura che portano alla formazione di particelle di dimensione L a partire da particelle di dimensione L o si aggrega con una seconda particella o si rompe.

Un ultimo aspetto riguarda la definizione delle condizioni iniziali per l'equazione differenziale 4.17. Al di là della condizione al tempo iniziale che semplicemente definisce la funzione di distribuzione delle particelle eventualmente presenti nel reattore all'inizio del processo, il problema si pone per la condizione iniziale rispetto alla grandezza iniziale L che caratterizza la popolazione. In generale si tratta di imporre il flusso di particelle per un certo valore di tale coordinata; indicando con n(t) il numero dei nuclei per unità di tempo e assumendo nullo il loro volume, la corrispondente condizione iniziale assume la seguente forma:

$$G(0,t)f(0,t) = n(t)$$
 (4.18)

Per quanto riguarda nello specifico la dissoluzione, i fenomeni che si verificano sono due [27]: il rimpicciolimento (shirinkage) delle particelle e la rottura (breakage), vedasi in Figura 4.2 schematicamente.



Figura 4.2:Rappresentazione grafica dei fenomeni di rimpicciolimento (a) o rottura (b) [27]

Di conseguenza, per descrivere il tasso di dissoluzione e l'evoluzione del bilancio di popolazione sono necessarie alcune ipotesi:

- 1. Le particelle sono di forma sferica, si rimpiccioliscono uniformemente e mantengono la stessa forma durante la dissoluzione e la rottura;
- 2. Il volume di liquido nel quale si sviluppa la dissoluzione è costante;
- 3. Si trascura il fenomeno di agglomerazione delle particelle durante la dissoluzione;
- 4. Si assume di lavorare con un reattore perfettamente miscelato (STR).

4.3 Soluzioni per bilanci di popolazione

I bilanci di popolazione si possono risolvere con metodi differenti. La difficoltà aumenta esponenzialmente quando si considerano anche i termini di agglomerazione e rottura. Si riportano di seguito i principali metodi utilizzati per descrivere la variazione di dimensione di una particella all'interno di un cristallizzatore (validi anche per la dissoluzione) [28] :

- 1. Soluzioni analitiche;
- 2. Metodo dei momenti;
- 3. Metodo delle classi;
- 4. Metodo Monte Carlo.

Nel nostro caso, il metodo utilizzato è stato quello delle classi, quindi ci limiteremo ad approfondire solo quest'ultimo.

Metodo delle classi:

Questo è il modello preferito per risolvere un bilancio di popolazione poiché la distribuzione delle classi si conserva mentre, con il metodo dei momenti, l'informazione sulla distribuzione della popolazione si perde. Tuttavia, i metodi di discretizzazione sono più costosi in termini computazionali poiché consistono nello "spezzare infinitamente" le coordinate interne di interesse (come la dimensione dei cristalli) in intervalli finiti (discreti). A seconda del range di distribuzione; il numero di intervalli può essere molto grande e diventare computazionalmente oneroso. Per esempio, se la nucleazione è considerata su scala nanometrica e la crescita del cristallo fino al micrometro o addirittura millimetro, per assicurare una buona distribuzione sarà necessario usare intervalli dell'ordine dei nanometri in numero sufficiente da arrivare a descrivere i micrometri o millimetri, quindi migliaia o più intervalli saranno necessari.

Rientrano in questa categoria il "metodo delle caratteristiche", il metodo alle differenze finite e quello agli elementi finiti.

Il metodo delle caratteristiche comporta la conversione di un'equazione differenziale parziale in una equazione ordinaria. L'equazione differenziale ordinaria viene risolta lungo una superficie ed utilizzata per trovare la soluzione dell'equazione differenziale parziale originale. Il metodo delle caratteristiche presenta alcuni limiti, tra cui un lungo tempo di calcolo quando si risolvono sistemi complessi, un'attenta selezione di fasi temporali e una modellazione scalare obbligata, per questo è spesso associato ad altri metodi numerici.

I metodi alle differenze finite sono caratterizzati dal fatto di approssimare equazioni differenziali a equazioni alle differenze finite. I metodi più comuni per risolverli sono: metodi espliciti, impliciti, Crank-Nicolson.

Nel metodo degli elementi finiti, l'equazione differenziale parziale (o forma forte) viene convertita nella forma integrale (o forma debole). Il dominio deve quindi essere discretizzato in un numero finito di elementi per risolvere numericamente l'equazione integrale. Il vantaggio del metodo degli elementi finiti è che, a differenza dei metodi alle differenze finite, la mesh computazionale non deve essere distribuita uniformemente. Ciò fornisce un vantaggio importante quando la dimensione degli intervalli richiede una maggiore risoluzione (ad esempio nel caso della nucleazione che produce cristalli piccoli) con i metodi di discretizzazione uniformi.

5 Tecniche di analisi, procedura e impianto pilota

5.1 Introduzione

I diversi esperimenti realizzati hanno per obiettivo:

- Conoscere i parametri che influenzano la dissoluzione a scala microscopica;
- Passare da un reattore di dissoluzione in batch a uno in continuo;
- Validare e migliorare Il modello realizzato su Scicos.

Il monitoraggio della reazione di dissoluzione necessita l'uso di diverse tecniche di analisi. Quelle utilizzate in questo stage sono: la spettroscopia UV-Vis, la granulometria, potenziometria e l'ICP.

I reagenti utilizzati per effettuare la dissoluzione sono due: il diossido di uranio e l'acido nitrico.

- La polvere di UO₂ è fornita dal CETAMA del CEA. Si ha la possibilità e il diritto di utilizzare la polvere solamente quando quest'ultima si trova in acqua per ragioni di sicurezza, per non essere contaminati né irradiati dalla polvere volatile. Per questo motivo una volta che il campione viene preparato nel laboratorio addetto, è necessaria la presenza di una figura specializzata, un responsabile di radioprotezione (SPR) per trasportare il campione dal laboratorio di provenienza a quello sede della dissoluzione.
- L'acido nitrico usato per le esperienze in batch ha una concentrazione di 2N o 3.5N; per quelle in continuo di 3.5N e 6.5N. L'acido è stato preparato effettuando delle diluizioni di HNO₃ 15.5N (70% vol).

5.2 Spettroscopia UV-Vis

Viene usata per determinare la concentrazione di una entità chimica in soluzione (nel nostro caso il nitrato d'uranile), utilizzando la legge di Lambert-Beer.

Lo spettro ottenuto è funzione dell'intensità luminosa assorbita dal campione analizzato a una lunghezza d'onda stabilita. Il picco di lunghezza d'onda caratteristico per l'uranile in soluzione con acido nitrico è situato fra 400 nm e 480 nm, come si può osservare in Figura 5.1. I campioni analizzati hanno concentrazione di: 5-9.5-16-34-45-75 (g/l). È stato necessario effettuare il campionamento in condizioni uguali a quelle operative poiché il coefficiente di estinzione molare è un parametro di natura chimico-fisica, soggetto a grandi variazioni anche per piccoli Δ T, dunque, una volta preparati i campioni, questi sono stati scaldati nello stesso reattore usato per effettuare la dissoluzione e una volta raggiunti ~53°C, lo spettro luminoso è stato registrato. Di seguito si riporta quello dei campioni in HNO₃ 3.5N.



Figura 5.1: Spettro uranile in acido nitrico 3.5 mol/l a 53°C

In seguito, per convertire l'assorbanza registrata in concentrazione, è stata ricavata una retta di taratura con gli stessi campioni usati per determinare lo spettro luminoso (Figura 5.2):



Figura 5.2: Retta di taratura uranile in acido nitrico a 53°C

Lo stesso metodo è stato adottato per trovare la concentrazione di nitrato d'uranile in HNO_3 2N a 53°C.

5.3 Granulometria

La granulometria è lo studio della distribuzione statistica delle dimensioni di una serie di elementi finiti di materia naturale o frazionaria. La distribuzione granulometrica è la rappresentazione sotto forma di tavole, numeri o grafici dei risultati sperimentali dell'analisi granulometrica.

Durante il mio stage ho utilizzato la granulometria a diffrazione laser. La ripartizione spaziale della luce, funzione della taglia delle particelle, è registrata per un insieme di fotodiodi disposti su una cella d'analisi. L'analisi della distribuzione permette di determinare la proporzione di ogni classe dimensionale [29].

Nella figura 5.3 si riporta la foto del macchinario utilizzato e in Figura 5.4 la cella in vetro nella quale si inietta la polvere della quale si vogliono conoscere le dimensioni con un liquido al fine di farla disperdere. Nel nostro caso, il liquido utilizzato è l'acqua.



Figura 5.3: Granulometro – Macchinario a granulometria laser



Figura 5.4: Cella di analisi granulometrica

Grazie a questa tecnica è stato possibile conoscere la granulometria delle polveri di diossido di uranio utilizzate per condurre gli esperimenti: i lotti G288 e G289. Si riporta di seguito il risultato dell'analisi granulometrica del lotto U288:



Figura 5.5: Distribuzione granulometrica per G288

Come si può osservare, più del 90% in volume della popolazione appartenente al lotto U288 ha diametro inferiore a 47.84 μ m e il diametro medio è intorno a 29 μ m.

5.4 Potenziometria

La potenziometria è stata utilizzata per conoscere la concentrazione reale di UO₂ iniettata nel sistema ed anche la concentrazione dell'acido alla fine della dissoluzione. Nel primo caso è stato utilizzato un elettrodo al Platino, con lo scopo di misurare il potenziale di ossidoriduzione della cella; nel secondo un elettrodo pH e il pH di riferimento è quello della soluzione di KCl. La soluzione usata per complessare gli ioni H⁺ è a base di NaF e quella per complessare gli ioni U⁶⁺ è il dicromato di potassio.

Il limite di questa tecnica di analisi è la sua precisione, infatti, per avere una misura veritiera, la concentrazione di uranio in soluzione dovrebbe essere compresa fra 20 g/l e 200 g/l. Per concentrazioni inferiori l'affidabilità della misura diminuisce e in questi casi la tecnica più consigliata è la spettroscopia ICP a plasma induttivo.

5.5 Spettroscopia ICP

La spettrometria di massa a plasma accoppiato induttivamente è una tecnica molto sensibile che permette di dosare la quasi totalità degli elementi presenti nel liquido di dissoluzione simultaneamente. La tecnica consiste nello ionizzare il campione iniettandolo in un plasma di argon o a volte di elio e dunque gli atomi della materia da analizzare sono trasformati in ioni da una fiamma estremamente calda: fino a 8000 Kelvin. Alcuni macchinari sono anche dotati di un plasma "freddo" (più di qualche centinaio di gradi Kelvin), permettendo quindi l'analisi di certe molecole organiche che sarebbero altrimenti distrutte.

Il campione viene inserito nel plasma sotto forma liquida o solida e per essere analizzato deve dunque subire i cambiamenti di stato seguenti: fusione (per i solidi), vaporizzazione e ionizzazione.

L'intensità luminosa emessa dall'elemento in corso di ionizzazione è analizzata da uno spettrofotometro. La lunghezza d'onda della radiazione emessa nel processo di ionizzazione è peculiare dell'elemento e ne consente l'identificazione qualitativa. L'intensità della suddetta radiazione dipende dalla concentrazione dell'elemento nel plasma (dal numero di atomi-ioni presenti nell'unità di volume) e ne consente, per confronto con l'intensità radiante di campioni di riferimento (o di altri elementi a concentrazione nota) l'analisi quantitativa.

5.6 ScicosLab

ScicosLab è un pacchetto software open source il cui sviluppo è portato avanti dal gruppo METALAU1 che racchiude alcuni ricercatori appartenenti ad INRIA2 ed ENPC3 basato sulla versione 4 di Scilab e contenente al suo interno un importante toolbox chiamato Scicos [30].

Scilab è un software di computazione numerica che include, all'interno di librerie, centinaia di funzioni utili dai più svariati utilizzi: dal calcolo matematico alla simulazione di sistemi di controllo. Offre inoltre la possibilità di progettare delle personali funzioni in linguaggio C, C++ o Scilab.

Scicos è un toolbox con una interfaccia grafica che permette di modellare degli schemi a blocchi in grado di simulare sistemi dinamici di varia natura, anche per questo toolbox possono essere progettati dei blocchi ad hoc adatti ad esigenze specifiche in linguaggio C o Scilab.

5.7 Procedura sperimentale Batch

In un reattore in vetro circa 250 ml di acido nitrico sono mantenuti alla temperatura costante di circa 55°C. Il monitoraggio della temperatura è realizzato grazie ad una sonda

immersa nel reattore e collegata ad un PC per registrare i dati in diretta durante tutta la dissoluzione. Gli NO_x (NO \pm NO₂) e HNO₃ sono condensati in uscita dal reattore grazie ad una colonna di raffreddamento. L'alimentazione (UO₂ + H₂O) è iniettata sia con siringhe che versando una quantità nota di polvere di e di acqua (contenuti in un becher) grazie all'uso di un imbuto.

Nella figura 5.6 e 5.7 si riportano rispettivamente lo schema batch e una foto reale dell'impianto sperimetnale:



Figura 5.6: Schema impianto batch



Figura 5.7: Foto reale impianto batch

L'agitazione del reattore è garantita grazie all'uso di un agitatore magnetico, piazzato al di sotto. Il reattore viene riempito e svuotato con la pompa P3 (pompa volumetrica). Le pompe P1 e P2 (anch'esse volumetriche), sono usate rispettivamente per prelevare la soluzione nel mezzo liquido e condurla verso la cella spettrofotometrica, in modo da monitorare in continuo l'evoluzione della concentrazione. Il liquido di reazione è prelevato per mezzo di un tubo in vetro dove, alla base, si trova un filtro solido poroso. Quest'ultimo è molto importante poiché impedisce alle particelle di UO₂ di uscire dal reattore e di alterare la misura in continuo dello spettrofotometro. Per lo stesso motivo abbiamo posto nel circuito tra il prelievo e la cella spettrofotometrica, un tubo in vetro a forma di T, che funge da "sifone". Quest'ultimo, infatti, impedisce alle bolle d'aria formatesi a causa della cavitazione della pompa di aspirazione (P1), di arrivare allo spettrofotometro ma piuttosto le rinvia al reattore.

In questa fase abbiamo riscontrato diverse difficoltà tecniche (di seguito riportate) che hanno rallentato notevolmente l'ottenimento di buoni risultati e di conseguenza hanno ridotto il numero di esperimenti complessivi.

1. Occlusione del filtro poroso e presenza sia di bolle d'aria che di particelle di uranio nella cella spettrofotometrica (Figura 5.8 e 5.9).



Figura 5.8: Filtro otturato a inizio dissoluzione



Figura 5.9: Filtro a fine dissoluzione

Per ovviare a questo problema abbiamo cercato di liberare il filtro dallo strato di particelle invertendo il senso di marcia della pompa P1 (anche più di 10 volte nel corso della stessa dissoluzione). Questa operazione pero; non si è rivelata essere la migliore poiché delle bolle d'aria, ma anche delle particelle sono passate attraverso la cella spettrofotometrica, alterando la registrazione dello spettro. Abbiamo quindi deciso di utilizzare due filtri porosi anziché solo uno: uno con granulometria più grossa all'interno del reattore, collegato alla pompa P1 attraverso il tubo di vetro e un atro all'interno del tubo a forma di T, come si osserva nelle immagini seguenti:



Figura 5.10: Filtro poroso grossolano



Figura 5.11:Filtro di fine granulometria posto nel tubo a T

2. Incertezza sulla reale quantità di uranio iniettata.

Inizialmente, avevamo assunto di utilizzare 150g di UO₂ in 600 ml di acqua per realizzare tutti gli esperimenti necessari in batch. L'iniezione, in questo caso, veniva effettuata prelevando qualche decina di ml di soluzione (a seconda della quantità desiderata di uranio per ogni batch) grazie ad una siringa (Figura 5.12) una volta che la soluzione fosse ben agitata, al punto da potersi considerare omogenea.



Figura 5.12: Siringa utilizzata per prelevare la soluzione uranio + acqua

In realtà, usando questa tecnica, ci siamo accorti che l'errore commesso era di circa 10 volte la quantità desiderata, poiché la miscela polvere + acqua non è omogenea e inoltre il tempo di sedimentazione delle particelle è molto breve, dato che la densità dell'uranio è quasi 11 volte maggiore rispetto a quella dell'acqua.

$$(\rho_{H_20} \approx 1 \frac{g}{cm^3}$$
 ; $\rho_{U0_2} \approx 11 \frac{g}{cm^3})$

Per evitare di rifare lo stesso errore, abbiamo allora preparato dei piccoli flaconi contenenti la quantità in peso di uranio e acqua desiderati e li abbiamo iniettati nel reattore con un imbuto. Abbiamo effettuato l'iniezione in due volte: la prima contenente la miscela preparata; la seconda con una soluzione di "acqua di risciacquo" per staccare le particelle di polvere rimaste incollate alle pareti dei flaconi. Abbiamo preso in conto la quantità di acqua utilizzata per il risciacquo partendo da un acido più concentrato al fine di avere all'interno del reattore una concentrazione in HNO₃ di 2N o di 3.5N.

Malgrado le difficoltà riscontrate siamo riusciti ad ottenere prove i cui risultati sono sfruttabili ai fini del modello. La tabella 5.1 riassume i parametri utilizzati:

Prova	Massa di Uranio (g)	Acqua (ml)	Concentrazione iniziale HNO3 (mol/l)	Concentrazione HNO3 in soluzione(mol/l)	Agitazione (tour/min)	Temperatura di avvio (°C)
DB9	13	37,5	4	3,5	600	55,5
DB10	18	37,5	4	3,5	600	56
DB11	13	60	2,5	2	600	52
DB12	19	60	2,5	2	600	56

Tabella 5.1: Parametri dissoluzione in batch

Abbiamo scelto di usare acido nitrico concentrato a 2 mol/l per confrontare i risultati ottenuti durante il mio stage con altri precedentemente realizzati nelle stesse condizioni sperimentali; la concentrazione pari a 3.5 mol/l rappresenta invece il parametro teorico con il quale ci si auspica di condurre le dissoluzioni in continuo.

5.8 Procedura sperimentale Continuo

Sono stati utilizzati gli stessi reagenti, ma questa volta, l'alimentazione in uranio e quella in acido sono inviate in continuo. La Figura 5.13 riporta lo schema di funzionamento complessivo del processo in continuo:



Figura 5.13: Schema tecnico complessivo della dissoluzione in continuo

Inoltre, per mantenere costante il volume di acido nel reattore (250 ml) è stata utilizzata una pompa (P5 Figura 5.14) la cui portata è data dalla somma delle portate delle due correnti entranti. Il reattore è stato riempito con 250 ml di HNO₃ 3.5N ed in continuo è stato inviato HNO₃ 6.5N con una portata costante pari a 1.5l/hr, per effettuare delle dissoluzioni in mezzo nitrico con 3N < pH < 3.5N. L'alimentazione in uranio è stata posta in una bottiglia dalla capacità di un litro e inviata nel reattore grazie all'ausilio della pompa P4. Per garantire l'omogeneità dell'alimentazione, la bottiglia è stata miscelata con un agitatore meccanico.

Le variabili di questo processo sono la portata, la concentrazione di uranio in acqua e il pH della soluzione.

La figura 5.14 riporta lo schema tecnico dettagliato della dissoluzione:



Figura 5.14: Schema dettagliato per dissoluzioni in continuo

E per finire, una foto reale del montaggio sperimentale (Figura 5.15):



Figura 5.15: Foto reale del sistema in continuo

Anche in questa fase sperimentale abbiamo avuto delle difficoltà tecniche alle quali non sempre è stato possibile trovare delle soluzioni.

 Prima fra tutte, assicurare la continuità della portata dell'alimentazione della polvere di uranio in acqua, a causa degli stessi problemi di omogeneizzazione di cui si è parlato nel paragrafo precedente.

Per le prime dissoluzioni, infatti, abbiamo posto sotto la bottiglia contenente la miscela, un agitatore magnetico, come si può osservare nella figura 5.16 ed esercitato una leggera sovrapressione nel tubo d'alimentazione per facilitare il passaggio della polvere. In seguito, visti gli scarsi risultati (abbiamo inviato nel reattore quasi esclusivamente acqua), siamo allora passati ad utilizzare un agitatore meccanico. Quando la bottiglia contenente l'alimentazione in uranio è piena, anche se l'agitazione al suo interno è molto più grande rispetto a quando si usa un agitatore magnetico, al reattore arriva prevalentemente solo acqua. In seguito al progressivo consumo di quest'ultima è possibile aumentare gradualmente il numero di giri al minuto dell'agitatore meccanico fino al massimo imponibile nello strumento: 2163 giri/min. Solo a partire da 1300 giri/min la presenza della polvere è visibile nel reattore e l'alimentazione è quasi continua e omogenea.



Figura 5.16: Difficoltà di omogeneizzazione dell'alimentazione in continuo

2. A causa della presenza di tre pompe (P3-P4-P5) per gestire le portate di alimentazione dei reagenti e quella di uscita della soluzione di reazione, abbiamo riscontrato delle difficoltà di sincronizzazione.

Infatti, il volume nel reattore non è stato sempre costante e pari a 250 ml, come desirato, e per riportarlo al tale valore abbiamo cambiato in corso di dissoluzione la portata della pompa di uscita.

Ulteriore conferma di questa problematicità ci è stata fornita dal risultato delle analisi del pH del liquido di reazione fatte a posteriori. Qui ci siamo resi conto che il mezzo nitrico non ha quasi mai avuto la concentrazione calcolata teoricamente, ma è stato sempre affetto da un piccolo errore.

L'insieme dei parametri sperimentali utilizzati per compiere la dissoluzione in continuo sono riportati bella Tabella 5.2.

Prova	Massa di uranio (g/l)	Portata alimentazione (I/h)	Concentrazione HNO3 misurata nel reattore (mol/l)	Portata di HNO3 6,5N (l/h)	Portata di uscita (I/h)	Agitazione (tour/min)	Temperatura prima dell'invio delle alimentazioni (°C)
DC5	20	1,2	3,5	1,5	2,7	600	60
DC7	20	1,2	3,7	1,5	2,7	600	60
DC8	40	1,2	3,76	1,5	2,7	600	60
DC9	20	1,5	3,1	1,5	3	600	60
DC10	15	1,5	3,1	1,5	3	600	60

Tabella 5.2: Parametri delle dissoluzioni in continuo

Come si può osservare, la concentrazione in massa di uranio è compresa tra 15 e 40 kg/m³. Il primo gruppo di esperimenti effettuati (DC 5-7-8) sono stati condotti a 1.2 l/hr, quello che definiamo piccola portata e le restanti prove a forte portata: 1.5 l/hr. In base a questo, la concentrazione della soluzione varia tra 3.1N per le prove realizzate a grande portata e 3.7 N per quelle a piccola.

É evidente quindi, che per realizzare prove di lunga durata (superiori a un'ora) siamo stati obbligati a interrompere il processo in continuo per ricaricare la bottiglia dei reagenti e ad effettuare un passaggio in batch. Più propriamente diremmo che per dissoluzioni di durata superiore ad un'ora, il regime adottato è un semi-batch.

La temperatura del reattore prima dell'avvio delle pompe di alimentazione in continuo è stata settata al valore di 60°C per poter ritrovare, in regime continuo, un valore: 52°C<T<55°C, lo stesso con le quali sono state condotte le dissoluzioni in batch.

Nel capitolo successivo si riportano i risultati sperimentali delle due metodiche.

6 Risultati sperimentali e modello

6.1 Risultati sperimentali Batch

Si riporta nella Figura 6.1 il monitoraggio della concentrazione per le prove sperimentali DB 9-10-11-12.



Figura 6.1: Monitoraggio concentrazione per DB 9-10-11-12

Se si rappresentano in un grafico concentrazione/tempo le quattro prove sperimentali, osserviamo innanzitutto che il profilo di concentrazione è molto simile a quello presentato al capitolo 3 (paragrafo 3.2). In particolare, si osserva che a parità di concentrazione in acido, la reazione inizia più velocemente quando la quantità di uranio iniettata è maggiore. Questo comportamento è dovuto al carattere autocatalitico della reazione: più la quantità di uranio iniettata aumenta, più aumenteranno i gas di reazione e di conseguenza la quantità di catalizzatore disponibile. In generale, osserviamo che a partire da 60-90 secondi la reazione ha inizio e ben presto raggiunge l'equilibrio. Nel caso di DB9, per esempio, esso si raggiunge dopo 4 minuti, per DB10 la reazione è quasi istantanea: in meno di 30 secondi la reazione ha inizio e nel giro di un minuto raggiunge già l'equilibrio. DB11 e DB12 raggiungono l'equilibrio dopo circa 7 minuti. La reazione di dissoluzione, in queste condizioni operative, è davvero rapida e a parità di massa iniettata lo è ancora di più quando il pH è più basso. Tra l'altro, si osserva in tutti gli esperimenti, eccetto DB11 una rottura netta del profilo di concentrazione che ci permette di differenziare il periodo di induzione da quello a velocità costante.

Il comportamento particolare di DB11 può essere dovuto al fatto che la temperatura iniziale nel reattore fosse di 3°C inferiore rispetto alle altre. Nel grafico sopra riportato si

osserva anche la presenza di picchi negativi, dovuti all'inversione del senso di marcia delle pompe che hanno fatto passare delle bolle d'aria nella cella spettrofotometrica.

Passiamo adesso ad osservare il monitoraggio della temperatura e della concentrazione per la prova DB9, ma i risultati delle altre prove sono identici (Figura 6.2):



Figura 6.2: Monitoraggio concentrazione e temperatura per DB9

In questo grafico si riporta in blu la curva che rappresenta il monitoraggio della concentrazione e in rosso quella della temperatura.

Si osserva innanzitutto una diminuzione della temperatura durante il primo minuto della prova sperimentale a causa dell'iniezione di uranio che, come discusso nel capitolo precedente, è stata effettuata in due volte. Verso i 150 s si ha un picco di concentrazione che corrisponde al massimo di conversione chimica, lo stesso che poi diminuisce per assestarsi al valore di equilibrio (la dissoluzione è terminata). In corrispondenza del picco di concentrazione si registra un aumento di temperatura di circa 3°C dovuto all'esotermicità della reazione.

6.2 Risultati modello Batch

Di seguito viene presentato il monitoraggio della concentrazione di uranio e acido nitrico ottenuto dal modello teorico per la dissoluzione DB 9:



Figura 6.3: Confronto dell'evoluzione della concentrazione di uranio nel reattore tra modello e sperimentazione per DB 9

Si rappresenta con il tratto blu continuo l'evoluzione della concentrazione ottenuta dal modello, i quadratini blu riproducono il monitoraggio ottenuto sperimentalmente, in verde si ha l'evoluzione della concentrazione di acido nitrico calcolata dal modello.

In generale possiamo vedere che il modello rappresenta piuttosto bene i risultati sperimentali a meno di utilizzare dei fattori correttivi pre-esponenziali per la reazione catalizzata (fattore <u>c</u>) e per la reazione non catalizzata (fattore <u>nc</u>). Per tutte le prove da me sperimentate, il <u>fattore c</u> assume sempre il valore di 8, invece, il <u>fattore nc</u> assume valori differenti a seconda della concentrazione di acido nitrico. Nelle prove realizzate a 2 mol/l esso ha il valore di 1.4, mentre per una concentrazione di 3.5N diventa molto più importante: tra 2.5 e 6.

L'uso di questi fattori correttivi da anteporre alle costanti di reazione può essere dovuto al fatto che la legge cinetica, allo stato di conoscenza attuale, non sia ottimizzata. Essa, infatti è stata derivata in condizioni sperimentali ben precise e non ancora verificata quando qualcuna di queste cambia. Per esempio, la polvere usata da Charlier aveva una granulometria più fine, con diametro medio dell'ordine di 10µm, il pH del mezzo di reazione aveva un valore di circa 5 mol/l e la temperatura del processo era intorno ai 50°C.

Atri fattori correttivi sono gli esponenti della legge cinetica. Si ricorda infatti che i valori trovati da Charlier sono i seguenti:

	Non catalizzata	Catalizzata	
Ordino dolla roaziono:	n1	n2	р
Orume dena reazione.	3,5	3,1±0,32	0,54 ±0,07
Energia di attivazione	Ea _{nc}	Eac	
kJ/mol	63 ± 4	71 ± 4	
Eattora di fraguanza	A_{nc}	A _c	
Fattore di frequenza	2,945 * 10 ⁻¹⁶	6,13 * 10 ⁻¹²	
	$\frac{m}{s} \left(\frac{mol}{m^3}\right)^{-n_1}$	$\frac{m}{s}\left(\frac{mc}{m^2}\right)$	$\left(\frac{dl}{ds}\right)^{-n_2+p}$

Tabella 6.1: Parametri cinetici del modello [13]

Nel nostro caso $n_2=2.947$ e p=0.893, mentre l'esponente n_1 non è stato modificato. Come si osserva, il valore di n_2 rimane nel range da lei stabilito, mentre il fattore p nel nostro caso ha un valore pari a quasi il doppio di quello valutato da Charlier. Queste differenze non trascurabili del fattore p sono dovute al fatto che, in realtà, non si conosce ancora quale sia la specie catalitica e di conseguenza non si riesce a misurare il suo contributo nella reazione di dissoluzione.

Ad ogni modo, il modello raggiunge lo stesso punto di equilibrio sia per la concentrazione di uranio in soluzione che per quella di acido nitrico, supponendo pero che quest'ultimo abbia un valore iniziale di 3.3 N piuttosto che di 3.5 N.

6.3 Risultati sperimentali in Continuo

Si riporta in Figura 6.4 il grafico che mostra il monitoraggio della concentrazione e della temperatura per la dissoluzione in continuo DC 10.



Figura 6.4:

Monitoraggio concentrazione e temperatura sperimentale per DC 9 Osservando la durata della prova ci si rende conto che in questa dissoluzione abbiamo processato un solo litro di soluzione uranio + acqua. Nel grafico si riporta il monitoraggio della concentrazione in blu, quello della temperatura in rosso e i quadratini in verde rappresentano il valore della concentrazione di uranio all'istante t risultante dall'analisi ICP (fatta a posteriori).

Secondo quanto affermato nel paragrafo precedente, l'analisi ICP dovrebbe essere più affidabile della spettrofotometria, dunque in questo grafico si osserva che il monitoraggio non è stato molto preciso, probabilmente a causa della presenza di bolle d'aria o polvere che sono arrivate nella cella spettrofotometrica.

In questo caso la dissoluzione ha inizio dopo circa 18 minuti, il tempo di induzione è decisamente più lungo rispetto alle dissoluzioni in batch, ma è giustificato dal fatto che le alimentazioni sono in continuo, quindi la temperatura nel reattore diminuisce ed inoltre, la pompa di uscita trasporta con sé una parte di reagenti, dunque la reazione di formazione dei gas e del catalizzatore di conseguenza è più lenta.

Una volta formata la quantità sufficiente di gas, la reazione ha inizio e come nel regime batch, raggiunge un picco corrispondente alla massima conversione dei reagenti. La concentrazione di uranio in soluzione per t=30 min è di circa 8 g/l. Successivamente la reazione tende verso l'equilibrio. In questo caso non è molto visibile, ma il valore probabile di equilibrio è intorno ai 5 g/l. Però, a partire da 38 min la quantità di reagente in bottiglia è talmente poca da non poter più utilizzare l'agitatore meccanico per omogenizzare la soluzione. Decidiamo quindi di alimentare la fine della bottiglia senza agitazione e di dissolvere tutta la polvere in batch. Si osserva un aumento quasi istantaneo della concentrazione di uranio nel reattore, dovuto al fatto che, non avendo una miscela omogenea, alla fine della bottiglia si concentra sempre una quantità di polvere maggiore rispetto a quella che si riesce ad inviare in continuo. Al minuto 42 stoppiamo le pompe P3-P4-P5 e terminiamo la dissoluzione in batch. Qui si ritrovano le stesse caratteristiche del batch: aumento di concentrazione e aumento di temperatura fino al valore di 60°C, dovuto sia all'esotermicità della reazione che al riscaldamento imposto dall'esterno.

Quando siamo in regime continuo la temperatura raggiunge il valore di 52°C, circa la stessa con la quale abbiamo condotto gli esperimentati in batch. Osserviamo però, che questa volta al picco di concentrazione, corrispondente al massimo di conversione dei reagenti non corrisponde un picco di temperatura, visibile solo in regime discontinuo.

Passiamo adesso ad osservare in Figura 6.5 il monitoraggio di temperatura e concentrazione per un'altra dissoluzione, la DC 9, condotta in regime semicontinuo, ma il comportamento è lo stesso per tutte le prove che hanno viso delle fasi di arresto e riavvio delle alimentazioni (DC 7, e DC 5)



Figura 6.5:

Monitoraggio sperimentale di concentrazione e temperatura per DC 10 I colori utilizzati sono gli stessi del grafico riportato precedentement.

Innanzitutto si osserva che i risultati dell'analisi ICP sono vicini al monitoraggio della concentrazione ottenuto dalla spettrofotometrie UV-VIS. Questa dissoluzione ha una durata di circa due ore. Infatti sono stati processati circa 21 di miscela uranio + acqua, con una concentrazione di 20 g/l.

Come nel caso precedente, il tempo di induzione è più grande rispetto al batch ed ha una durata di circa 16 min. Quando la quantità di gas formati nel reattore è sufficiente da formare il catalizzatore, la reazione prosegue con una velocità molto maggiore rispetto al primo periodo, visibile dalla rottura netta di pendenza tra la fase di induzione (nc) e quella a velocità costante (c). Successivamente al picco di concentrazione la reazione prosegue verso l'equilibrio che probabilmente si aggira intorno al valore di 6 g/l. Quest'ultimo è poco visibile perché a partire da circa 41 min siamo costretti a ricaricare la bottiglia dei reagenti (polvere di UO₂+acqua) e dunque a passare in batch.

Il passaggio obbligato in batch dura circa 10 min, si ritrovano le stesse caratteristiche del paragrafo precedente: incremento di temperatura e di concentrazione. A partire da circa 52 minuti si riavviano simultaneamente le pompe P3-P4-P5.

Questa volta, durante il secondo regime in continuo, si osserva che il tempo di induzione è molto più breve rispetto quello della prima bottiglia, solo 7 minuti. Probabilmente questo comportamento è a sostegno dell'ipotesi del modello, e cioè che il catalizzatore della reazione si formi a partire dai gas presenti nel reattore. Avendo dunque riavviato le alimentazioni nello stesso reattore dove poco prima si era terminato il batch, vi erano già presenti dei gas e di conseguenza il catalizzatore si è formato prima.

Il monitoraggio della concentrazione è un po' disturbato sicuramente per via della presenza di bolle d'aria nella cella collegata allo spettrofotometro e dell'inversione del senso di marcia della pompa P1 nel tentativo di liberare il filtro solido nel reattore dallo strato di polvere.

Si riporta qui di seguito l'evoluzione della concentrazione di uranio e acido nitrico ottenuti dal modello per le due dissoluzioni presentate.

6.4 Risultati modello in Continuo

Si riporta di seguito il grafico che presenta la comparazione tra i dati sperimentali e il modello per la dissoluzione DC 10:



Figura 6.6: Confronto dell'evoluzione della concentrazione di uranio nel reattore tra modello e sperimentazione per DC 10

Si trovano rappresentati con il tratto blu continuo l'evoluzione della concentrazione di uranio calcolata secondo il modello, i quadratini dello stesso colore rappresentano il monitoraggio sperimentale, quelli in giallo sono il risultato dell'analisi fatta a posteriori per ICP. Il tratto continuo verde rappresenta l'evoluzione della concentrazione di acido nitrico nel reattore calcolata dal modello e i quadratini dello stesso colore sono il risultato dell'analisi del liquido di reazione per potenziometria.

Portiamo l'attenzione sulla curva continua blu, l'evoluzione della concentrazione. Innanzitutto, si osserva che il modello è capace di riprodurre le fasi di arresto e riavvio delle alimentazioni, ma non i picchi massimi di concentrazione. Questa differenza piuttosto importante è sicuramente dovuta al deficit di polvere d'UO₂. Infatti, nonostante i tentativi fatti per avere una omogeneizzazione non crediamo che al reattore sia arrivata la quantità realmente stimata.

Purtroppo però, non disponendo neanche degli strumenti necessari per monitorare in continuo la portata reale dell'alimentazione in polvere, è difficile quantificare la massa entrante e ancor di più la massa di uranio prelevata dalla pompa di uscita P5. Siamo infatti sicuri che più di qualche grano sia stato prelevato dalla pompa dato che essi erano visibili persino nei prelievi effettuati. Per questo motivo, ci si augura per il futuro di utilizzare un inibitore per bloccare la reazione e fare un'analisi granulometrica in modo da capire quale

sia la dimensione dei grani prelevati e stimarne anche la quantità. Purtroppo questo, ad oggi, non è stato possibile e dunque possiamo solo ipotizzare un errore nell'iniezione dell'alimentazione in polvere.

Per riprodurre i risultati sperimentali in continuo si utilizzano dei fattori correttivi come quelli del batch. In questo caso non è necessario anteporre nessun fattore correttivo alla costante cinetica della reazione catalizzata (come per DC10); per quella catalizzata, invece, esso vale circa 1.88, il che non risulta essere molto diverso dal caso batch. Anche gli esponenti n₂ e p sono stati modificati e assumono lo stesso valore del caso batch. La curva che rappresenta l'evoluzione della concentrazione dell'acido nitrico sembra abbastanza vicina ai risultati sperimentali.

Consideriamo adesso l'evoluzione delle concentrazioni nel reattore per la dissoluzione in continuo DC 9



Figura 6.7: Confronto dell'evoluzione della concentrazione di uranio nel reattore tra modello e sperimentazione per DC 9

Sono stati usati gli stessi colori per rappresentare l'evoluzione delle concentrazioni.

Osserviamo dunque il tratto continuo in blu, l'evoluzione della concentrazione di uranio nel reattore. Il tempo di induzione è perfettamente riprodotto dal modello se si impone di avere in alimentazione la concentrazione di 20 g/l, quella desiderata in teoria, però, con questo dato, si osserva una differenza piuttosto grande tra i picchi di concentrazione calcolati dal modello e quelli reali (più di 7 g/l). Egualmente necessari sono i fattori correttivi per riprodurre in modo più fedele il monitoraggio sperimentale della concentrazione.

Questa volta, però, per capire l'errore sulla quantità reale di polvere che arriva nel reattore, abbiamo studiato l'effetto di una riduzione della metà della concentrazione di uranio. Si riportano quindi i risultati nella Figura 6.8:



Figura 6.8: Confronto dell'evoluzione della concentrazione di uranio nel reattore tra modello e sperimentazione per DC 9- bis

Adesso l'altezza dei picchi è diminuita per via della diminuzione alla metà della concentrazione di polvere (10 g/l) ma, invece, il tempo di latenza è aumentato. Questo comportamento conferma i risultai ottenuti nel caso delle prove in batch: se la concentrazione di uranio nel mezzo di reazione è maggiore, il tempo di latenza risulterà minore per via della maggiore quantità di gas formati.

Il risultato non è dunque più soddisfacente di quello riportato nella Figura 6.7.

Per spiegare i tanti fenomeni non ancora chiari della reazione di dissoluzione uranio in acido nitrico, lasciamo spazio alle successive sperimentazioni.

Le conclusioni e le prospettive di questo studio possono riassumersi secondo tre aspetti principali:

- Acquisizione delle cinetiche chimiche;
- Modello;
- Aspetti tecnici e strumentazione.

7.1 Cinetiche chimiche

Le cinetiche chimiche attualmente conosciute sono state derivate in condizioni sperimentali precise, diverse da quelle utilizzate in questo studio, e non hanno validità generale.

Il particolare, è stato osservato che uno dei parametri che varia di più rispetto allo studio precedente è l'esponente p della reazione di dissoluzione. Questo è probabilmente dovuto al fatto che non si conosce ancora la natura della specie catalitica e non si riesce a stabilire quanto questa sia importante per la reazione. Inoltre, ammesso che l'ipotesi della sua esistenza venga verificata, se il catalizzatore si forma davvero in seguito alla reazione di formazione degli NO_x, sarebbe utile cercare di studiare una legge che ne determini il meccanismo di formazione. Allo stato attuale, per esempio, si ricorda che:

$$r_{gz} = k_3[G] - k_{-3}[Z] \tag{7.1}$$

Nella legge che determina la formazione del catalizzatore non compare la dipendenza dalla concentrazione dell'acido nitrico, che forse è il motivo principale di errore nella riproduzione dell'evoluzione della concentrazione di uranio nel reattore. Inoltre, gli ordini rispetto ai reagenti e ai coefficienti stechiometrici sono uguali ad 1. Queste ultime sono solamente delle ipotesi semplificative di una realtà che non si conosce troppo e che, per questo motivo, si ha difficoltà a comprendere.

L'espressione completa della cinetica fra gas e catalizzatore può dunque essere ancora migliorata.

7.2 Miglioramenti al modello

Per quello che riguarda le prove realizzate in batch abbiamo visto che il modello esistente è ben capace di rappresentare il comportamento sperimentale della dissoluzione a meno di prendere in conto dei fattori correttivi. Possiamo dunque concludere che il modello già adesso traduce fedelmente il comportamento complessivo della dissoluzione in batch, forse un po' meno nella fase transitoria, dove si ha il picco di concentrazione il quale, si suppone che derivi da una reazione parallela con il catalizzatore.

Per quanto riguarda il funzionamento in regime continuo, ci siamo resi conto che il modello deve ancora essere ottimizzato, magari grazie alla determinazione di una legge cinetica migliorata, che riesca a prendere in conto la reazione tra gas e catalizzatore e perché no, anche la dipendenza dalla temperatura.

Per quanto riguarda invece l'aspetto tecnico, bisogna assicurare la perennità della portata di alimentazione in polvere di UO₂. Per sormontare a questo problema si prevede di continuare gli esperimenti utilizzando un dispositivo capace di alimentare della polvere secca (senza aggiunta di acqua) e che permetta un confinamento e l'impermeabilità di tale dispositivo.

7.3 Aspetti tecnici e strumentazione

Il reattore sperimentale non è ottimizzato, infatti, per il futuro, si prospetta di avere una strumentazione più adeguata, che possa permetterci di fare delle misure in continuo del mezzo liquido, come quella del pH della soluzione e della concentrazione di uranio. Per quest'ultima si pensa di inserire un elettrodo che possa misurare in continuo la variazione di potenziale del mezzo liquido. Così facendo sarà possibile verificare da subito il corretto funzionamento dello spettrofotometro, e avere un confronto immediato tra le due tecniche analitiche.

Inoltre, si potrebbe dotare il reattore di un sistema di filtrazione di solidi che riesca a trattenere le particelle di uranio non dissolute e di conseguenza non alterare la misura dello spettrofotometro.

Per quanto riguarda la dissoluzione in continuo le prospettive di miglioramento sono diverse. Innanzitutto ci si auspica di non continuare la sperimentazione iniettando la miscela di polvere e acqua, ma piuttosto inviando solo la polvere secca rispettando tutte le precauzioni necessarie al fine di manipolare in tutta sicurezza una polvere volatile e radioattiva come quella di uranio. Infatti, sono stati messi a punto dei dispositivi capaci di fornire una portata costante di polvere che assicuri, allo stesso tempo, l'impermeabilità con il reattore. Non si esclude inoltre, la possibilità di lavorare con un reattore di forma e dimensioni differenti, al fine di avere una perfetta agitazione (reattore CSTR).

Quest'ultime modifiche, combinate alle misure in continuo, permetteranno di comprendere meglio l'insieme dei meccanismi che governano la dissoluzione sia in batch che in continuo e di riuscire a modellizzare tutte le fasi della reazione.
8 Lista dei simboli

Simbolo	Descrizione	Unità di misura utilizzate		
[<i>i</i>]	Concentrazione della specie i	$Kmol_{m^3}$		
[<i>i</i>] _{<i>b</i>}	Concentrazione della specie i nel bulk (mezzo reattivo)	$Kmol/m^3$		
[<i>i</i>] _{<i>f</i>}	Concentrazione della specie i nel film	$Kmol/m^3$		
[<i>i</i>] _{<i>t</i>}	Concentrazione della specie i in testa al reattore	$Kmol/m^3$		
A	Fattore di frequenza della legge di Arrhenius	Variabile		
Ac	Fattore di frequenza per la reazione catalizzata	$\left[\frac{m}{s}\left(\frac{mol}{m^3}\right)^{-(n_2+p)}\right]$		
Anc	Fattore di frequenza per la reazione non catalizzata	$\left[\frac{m}{s}\left(\frac{mol}{m^3}\right)^{-n_1}\right]$		
с	Concentrazione del gas in soluzione (Legge di Henry)	$Kmol/m^3$		
VL	Volume di controllo per bilancio di popolazione	Variabile		
d _p	Diametro delle particelle	m		
EA	Energia di attivazione	J/ _{mol}		
E _{Ac}	Energia di attivazione per la reazione catalizzata	J/ _{mol}		
E _{Anc}	Energia di attivazione per la reazione non catalizzata	J/ _{mol}		
f(L,t)	Funzione di distribuzione della dimensione delle particelle	Variabile		
G_n	Velocità di attacco globale	$m_{/s}$		
G	«Gas» della reazione	-		
Н	Costante di Henry	Kmol/ _{m³} Pa		
Н	«Acido nitrico» per la reazione	-		
HGZ	Ipotesi secondo la quale la dissoluzione genera i gas che producono il catalizzatore	-		
HZG	Ipotesi secondo la quale la dissoluzione genera il catalizzatore che produce i	_		

	gas	
k_3	Costante cinetica della	m^3/m_{2}
	reazione fra gas e	i mot s
	catalizzatore	
k_4	Costante cinetica inversa	$\frac{m^3}{mol}$
	della reazione fra gas e	· mot s
	catalizzatore	
k _c	Costante cinetica della	$m (mol)^{-(n_2+p)}$
	reazione catalizzata	$\left[\overline{s}\left(\overline{m^3}\right)\right]$
k_L	Coefficiente di trasferimento	Variabile
	di materia tra bulk e testa	
	del reattore	
knc	Costante cinetica della	$[m / mol \rangle^{-n_1}]$
ne -	reazione non catalizzata	$\frac{1}{s}\left(\frac{1}{m^3}\right)$
	Tadia di una classo della	
L	narticelle nel bilancio di	111
	nonolazione	
M;	Massa molare della specie i	<i>g</i> ,
		/mol
M_{sol}	Massa molare del solido	g'_{mol}
M _{solo}	Massa iniziale del solido	Кg
m _{sol 0 optim}	Massa iniziale del solido	Kg
	ottimale	
$m_{soldiss}$	Massa del solido dissoluto	Кg
n_i	Ordine parziale dell'acido	-
	nitrico per la reazione non	
	catalizzata (i=1) e catalizzata	
	(i=2)	
Р	Pressione parziale del gas in soluzione	Ра
р	Ordine parziale della specie	-
	catalitica per la reazione	
	catalizzata	
Re	Numero di Raynolds	-
R o R _{an}	Costante universale dei gas	8 311 J/
9 F	perfetti	$\frac{1}{2}$ / mol K
r _c	Velocità della reazione	$m_{/_S}$
	catalizzata	
r _{disso}	Velocità di dissoluzione	$m_{/s}$
	globale	
r_{gz}	Cinetica della reazione fra	s ⁻¹
	gas e catalizzatore	
r _{nc}	Velocità della reazione non	$m_{/s}$

	catalizzata	
S ₀	Superficie iniziale	m^2
Sh	Numero di Sherwood	-
Sc	Numero di Schmidt	-
Т	Temperatura	К
T ⁰	Temperatura ambiente	298 K
t	Тетро	S
V _r	Volume di acido nel reattore	m^3
X	Concentrazione relativa dell'acido nitrico	-
Z	«Catalizzatore» della reazione	-
$\Delta_{sol} H$	Entalpia di dissoluzione	J/ _{mol}
δ	Spessore del film	m
μ_i	Coefficiente stechiometrico della specie i	-
$arphi_{i}^{in}$	Portata entrante della specie i	$m^3/_S$
$arphi_i^{out}$	Portata uscente della specie i	$m^3/_S$
ψ	Funzione di distribuzione della popolazione di polvere	$nb * m/m^4$
nb	Numero di particelle	-

9 Riferimenti bibliografici

- [1] CEA, "Accueil De la recherche à l'industrie," CEA/CEA, Oct-2013.
- [2] "SFEN, Société Française d'Énergie Nucléaire |.".
- [3] "Rapporto sui processi di ritrattamento utilizzabili e progetto di massima di un imianto pilota," ENEA, rapporto tecnico PAR2010-ENEA-LB2-009, Nov. 2011.
- [4] Ratta Blog 2.0, "Perchè l'energia nucleare non conviene in Italia?," 2014. [Online]. Available: http://rattablog.blogspot.com/2011/03/perche-lenergia-nucleare-non-conviene.html. [Accessed: 21-Sep-2018].
- [5] "IRSN Institut de Radioprotection et de Sûreté Nucléaire." [Online]. Available: https://www.irsn.fr/FR/Pages/Home.aspx. [Accessed: 20-Sep-2018].
- [6] F. Massou and A. Gras, "Décider aujourd ' hui en laissant des marges de manœuvre pour demain," Ecole des Mines de Paris, 2005.
- [7] M. Bourgeois, "Retraitement du combustible Procédés, ingénierie et usines," *Tech. l'ingénieur Cycle du Combust. nucléaire Combust. usés déchets Radioact.*, vol. base docum, no. ref. article : bn3652, 2000.
- [8] M. Bourgeois, Retraitement du combustible Principales opérations, vol. BN3650, no. 0. 2000.
- [9] A. A. A. E.E.ABD EL AAL, S. ABD EL WANEES, "Autocatalytic dissolution of Pb in HNO3," vol. 27, pp. 365– 373, 1992.
- [10] I. R. Epstein, K. Kustin, and L. J. Warshaw, "A Kinetics Study of the Oxidation of Iron (II) by Nitric Acid," vol. 729, no. li, pp. 3751–3758, 1980.
- B. M. Shabbir and R. G. Robins, "Kinetics of the dissolution of Uranium Dioxide in Nitric Acid. II*," vol. 19, pp. 52–56, 1969.
- [12] F. Mata-perez and J. F. Perez-benitol, *The Kinetic Rate Law for Autocatalytic Reactions*, vol. 64, no. 11. 1987.
- [13] Florence CHARLIER, "Réactions autocatalytiques hétérogènes Vers le dimensionnement des réacteurs industriels de dissolution du dioxyde d'uranium," 2017.
- [14] P. Marc, "Étude de réactions hétérogènes autocatalytiques Application à la dissolution du dioxyde d' uranium," Université de Lorraine, 2017.
- [15] y. T. a a Y. Ikeda a, y. Yasuike a, K. Nishimura b, S. Hasegawa b, "Kinetic study on dissolution of UO2 powders in nitric acid," vol. 224, pp. 266–272, 1995.
- [16] T. Sakurai, A. Takahashi, N. Ishikawa, and Y. Komaki, "The Composition of NO x Generated in the Dissolution of Uranium Dioxide," vol. 5450, no. x, p. 8, 2017.
- [17] J. Park and Y. Lee, "Solubility and Decomposition Kinetics of Nitrous Acid in Aqueous Solution," no. 24, pp. 6294–6302, 1988.
- [18] M. S. Rayson, J. C. Mackie, E. M. Kennedy, and B. Z. Dlugogorski, "Accurate Rate Constants for Decomposition of Aqueous Nitrous Acid," no. 2, 2012.
- [19] T. Fukasawa, Y. Ozawa, F. Kawamura, T. Fukasawa, and Y. Ozawa, "Generation and Decomposition Behavior of Nitrous Acid during Dissolution of UO 2 Pellets by Nitric Acid," vol. 5450, no. May, p. 7, 2017.
- [20] R. F. Taylor, E. W. Sharratt, and E. M. De Chazal, "Processing in limited geometry, Part III. The dissolution of uranium dioxide sintered pellets in nitric acid.," 1962.
- [21] K. Nishimura, T. Chikazawa, S. Hasegawa, Y. Ikeda, Y. Yasuike, and Y. Takashima, "Effect of Nitrous Acid on Dissolution of UO 2 Powders in Nitric Acid Optimal Conditions for Dissolving UO2," vol. 3131, p. 4, 2012.
- [22] Y. O. T. Fukasawa, "Relationship between dissolution rate of uranium dioxide pellets in nitric acid

solution and their porosity," RADIOANAL.NUCL.CHEM., 1986.

- [23] Y. Zhao and J. Chen, "Studies on the dissolution kinetics of ceramic uranium dioxide particles in nitric acid by microwave heating," vol. 373, pp. 53–58, 2008.
- [24] R. Sander, "Compilation of Henry's law constants (version 4.0) for water as solvent," pp. 4399–4981, 2015.
- [25] M. Hänchen, S. Krevor, M. Mazzotti, and K. S. Lackner, "Validation of a population balance model for olivine dissolution," vol. 62, pp. 6412–6422, 2007.
- [26] S. Carrà; and M. Morbidelli, "Modellistica matematica ed analisi dei sistemi," Istituto della enciclopedia italiana fondata da Giovanni Treccani, Ed. Roma, 2008, pp. 469–484.
- [27] W. Zhao, M. Ali, A. Buffo, and V. Alopaeus, "Population balance model and experimental validation for reactive dissolution of particle agglomerates," *Comput. Chem. Eng.*, vol. 108, pp. 240–249, 2018.
- [28] H. M. Omar and S. Rohani, "Crystal Population Balance Formulation and Solution Methods : A Review," 2017.
- [29] T. Detloff, T. Sobisch, and D. Lerche, "Particle size distribution by space or time dependent extinction profiles obtained by analytical centrifugation (concentrated systems)," vol. 174, pp. 50–55, 2007.
- [30] L. Lorenzo, "Introduzione a ScicosLab \ Scicos," pp. 1–34, 2011.
- [31] IAEA, "Country Nuclear Fuel Cycle Profiles," Tech. Rep. Ser., vol. 2, no. 425, p. 55, 2005.

10 Appendice

10.1 Il concetto di "dose"

La radioattività è invisibile, non emette suoni e passa inosservata. Per proteggersi bisogna quantificare e stimare le dosi alle quali le persone sono state esposte e valutarne i rischi. Secondo gli specialisti, ci sono tre tipi di dose di radioattività:

- L'attività o il numero di disintegrazioni per secondo, significa il numero di raggi emessi al secondo e si esprime con il Becquerel (Bq). Questa unità di misura è estremamente piccola per questo motivo si ricorre generalmente all'uso dei suoi multipli (kBq; MBq...). L'attività può essere considerata come una dose nel caso di una ingestione o di una inalazione di elementi radioattivi.
- 2. La quantità di energia depositata in un campione di materia da un elemento radioattivo o più semplicemente dose assorbita. In questo caso si ricorre al Gray (Gy) o più spesso al milligray (mGy). É l'unità di misura utilizzata dai medici quando si tratta di distruggere delle cellule cancerogene (1Gy=1J/kg). La dose assorbita non corrisponde alla totalità dell'energia depositata, infatti, una parte di radiazione è assorbita dall'aria, dagli "schermi" e dai materiali incontrati prima di arrivare al campione.
- 3. La dose biologica prende in conto gli effetti dell'irraggiamento della materia vivente. Si distingue tra dose efficace, se ci si riferisce al corpo intero o dose equivalente se ci si riferisce ad un tessuto o ad un organo in particolare. Essa si esprime in Sieverts (Sv) o più spesso con il suo sottomultiplo, il milliSievert (mSv). Sono stati riscontrati degli effetti negativi sulla salute dell'uomo quando si è sottoposti ad una dose al di là di 100mSv. Una dose mortale ha un valore di migliaia di mSv. Per misurarla generalmente si ricorre a dei dispositivi elettronici chiamati "dosicard".

10.2 Capacità degli impianti mondiali in ogni fase del ciclo del combustibile

Per dare un'idea della quantità di combustibile nucleare impiegato durante tutte le fasi del ciclo ma anche di quali e quanti sono i Paesi nel mondo che in qualche modo trattano il combustibile nucleare, si riporta la Tabella 10.1, tratta da un rapporto tecnico del Country nulcear Cycle Profiles (2005).

Successivamente, si riporta anche la Tabella 10.2 che mostra, invece, dove e quanti sono gli impianti esistenti nel mondo (fino al 2005) capaci di ritrattare il combustibile nucleare esausto.

	Deser	Estrazione	Conversione	Arricchimento	Fabbricazione del	Riprocessamento
	Paese	(t U/a)	a UF6 (t U/a)	1000 SWU/a	combustibile (t HM/a)	(t HM/a)
1	Argentina	120	62	20	150	
2	Australia	9438				
3	Belgio				435	
4	Brasile	340	40		280	
5	Canada	14890	12500		2700	
6	Cina	840	1500	1000	400	
7	Repubblica Ceca	650				
8	Francia		14350	10800	1585	1700
9	Germania			1800	650	
10	India	175			594	
11	Giappone			1050	1689	120
12	Kazakistan	5950				
13	Corea del sud				800	
14	Nabimia	4000				
15	Paesi Bassi			2500		
16	Nigeria	3800				
17	Pakistan	30		5	20	
18	Romania	300			110	
19	Russia	4200	30000	15000	2600	400
20	Sud Africa	1272				
21	Spagna				400	
22	Svezia				600	
23	Ucraina	1000				
24	Regno Unito		6000	2300	1680	2700
25	USA	1150	14000	11300	3450	
26	Uzbekistan	2300				

Tabella 10.1: Quantità di combustibile nucleare trattate dai vari Paesi del mondo durante tutto il ciclodel combustibile [31]

Tabella 10.2: Impianti di ritrattamento del combustibile nucleare [31]

	Paese	Compagnia	Impianto o posizione geografica	Anno di messa in servizio	Capacità di trattamento (t HM/a)	Tipo di combustibile
1	Francia	COGEMA	UP2-UP3 La Hague	1976, 1989	1700	LWR
2	India	DAE	Prefre-1, Tarapur	1977	-	PHWR
			Prefre-2, Kalpakkam	1996		
3	Giappone	JNC	Tokai-Mura	1977	120	LWR, ATR
4	Regno Unito	BNFL	Thorp/Sellafield	1994	1200	LWR, AGR
			B 205 Magnox	1964	1500	Magonx GCR
			RT-1	1977	400	WWER
5	Russia	Minatom	Tcheliabinsk-65			FR. Propulsion
			Mayak			Reactor

Questi dati dovrebbero farci riflettere poiché infatti, i Paesi del mondo coinvolti in almeno una delle fasi del ciclo del combustibile sono 26, quando invece solo 5 hanno optato per l'opzione del ritrattamento.

Ogni Paese ha fatto delle scelte di tipo politico, di sicurezza nazionale, ed economiche che non sono lo scopo di questa tesi e per tale motivo non saranno approfondite.

10.3 Confronto tra dissoluzioni sperimentali e dissoluzioni modellizzate

Nelle Figure 10.1; 10.2; 10.3; 10.4 si riportano per completezza i grafici rappresentanti il confronto tra l'evoluzione della concentrazione calcolata dal modello e il monitoraggio sperimentale per le prove in batch DB 10-11-12.



Figura 10.1: Confronto evoluzione di concentrazione calcolata dal modello VS reale per DB 10

I fattori correttivi utilizzati per modellizzare la dissoluzione DB10 sono dello stesso ordine di grandezza di quelli mostrati per la prova DB9, al capito 6 paragrafo 6.2, poiché la concentrazione di acido nitrico iniziale nel reattore è 3.5N.



Figura 10.2: Confronto evoluzione di concentrazione calcolata dal modello VS reale per DB 11

Al contrario, per le prove DB11 e DB12, il fattore correttivo da anteporre alla costante cinetica della reazione non catalizzata è decisamente più importante. In questo caso la concentrazione del mezzo di reazione è 2N, ma probabilmente ci sono altri parametri non conosciuti che bisognerebbe prendere in conto per modellizzare correttamente la dissoluzione sperimentale. Nel caso di DB 11, per esempio, il modello non riesce a riprodurre correttamente l'avanzamento della dissoluzione. Effettivamente questa curva ha un comportamento un po' insolito anche in relazione alle altre, poiché è l'unica a non mostrare un picco di concentrazione né tanto meno una rottura netta di pendenza tra il tempo di latenza e la reazione a velocità costante, come è già osservato nel paragrafo 6.1 di questa tesi.

Questo comportamento potrebbe essere dovuto al fatto che la temperatura di inizio dissoluzione era leggermente inferiore rispetto alle altre (52°C anziché 55°C) oppure all'incertezza della strumentazione utilizzata.

Infine, nella Figura 10.3 si osserva il confronto tra l'evoluzione della concentrazione calcolata dal modello e il monitoraggio reale della prova DB12.



Figura 10.3: Confronto evoluzione di concentrazione calcolata dal modello VS reale per DB 12

Come anticipato precedentemente, questa dissoluzione è stata condotta in un mezzo meno concentrato (2N) dunque il fattore correttivo della reazione non catalizzata è maggiore (più del doppio) rispetto alla reazione catalizzata.

11 Ringraziamenti

Voglio ringraziare in primo luogo il mio relatore di tesi, il Professore Italo Mazzarino, per essere stato sempre gentile e disponibile a fornirmi chiarimenti e suggerimenti tutte le volte che ne ho avuto bisogno, per il supporto a distanza e le brevissime attese tra una mail e l'altra.

Un enorme grazie a tutti i colleghi e agli amici con i quali ho condiviso l'ultima parte del mio percorso scolastico, per aver studiato insieme, per avermi incoraggiato a non mollare, per i sorrisi e i rimproveri, le briscole in 4 al cambio d'ora, i pranzi da Chef, le corse al parco Ruffini. Grazie a tutto il "Gruppo Pizza" per esserci sempre ritrovati durante i miei brevi week-end a Torino.

Un grazie speciale merita Lorenzo, adesso più amico che collega, che mi ha accompagnato durante tutto il percorso all'estero, da Saint Etienne ad Avignon, senza il quale non avrei mai capito (soprattutto nei primi mesi) i meccanismi (e non solo quelli) delle grandi Ecoles francesi, lo stesso che mi ha dato ospitalità quando la mia casa è stata presa d'assalto dalle cimici, e con il quale sempre più spesso ci siamo ritrovati a parlare di futuro, di lavoro, di incertezze e di paure.

Come poter non nominare le mie splendide coinquiline, Alessandra e Johanna! Siete voi che mi avete conosciuto meglio di chiunque altro, che siete riuscite ad apprezzare tutto di me, tanto i miei pregi quanto i miei difetti o ancora le mie debolezze, che mi siete rimaste vicine nei momenti di difficoltà e solo voi sapete che non sono stati pochi. Vi ringrazio per tutto, per avermi preparato da mangiare quando arrivavate a casa prima di me, per le chiacchierate in doppia prima di andare a dormire, per i viaggi condivisi, le serate latine.... Grazie! Incontrarvi è stata una delle fortune più grandi della mia vita! Spero di poter condividere tanto altro ancora insieme nonostante la lontananza e i mille impegni quotidiani.

Grazie agli zii (Zio Santo in particolare), per le chiamate serali, dove ci raccontavamo del più e del meno a volte per farci compagnia, altre per aggiornarci semplicemente.

Grazie ai cugini, soprattutto a Stefanuccio per esserci sempre, per ascoltarmi e anche rimproverarmi quando il tempo passato fra una chiamata o un messaggio senza risposta diventava un tantino troppo... Lo sai che ti voglio bene e che ti penso spesso anche se non ci sentiamo spessissimo!!!

Poi c'è Sebastian, mio fidanzato, senza il quale non sarei la persona gioiosa e allegra di sempre. Grazie per avermi motivato a fare sempre meglio, ad andare oltre i miei limiti, a non aver paura di imparare, perché il successo comporta difficoltà e grandi sacrifici. Ebbene, noi ne abbiamo fatti tanti insieme, tu più di me, ma la cosa più bella è che nonostante tutto siamo rimasti uniti. Grazie per avermi lasciata libera di fare le mie scelte da sola, per avermi trasmesso tranquillità e serenità e per essermi sempre stato accanto, senza di te non sarebbe stato lo stesso. Grazie per avermi aspettato, per essere stato sempre puntuale, per aver rispettato la promessa che ci saremmo rivisti da lì a due o massimo tre settimane! E nel frattempo, io preparavo il cuore.

Infine un immenso grazie alla mia Famiglia, che ha permesso la mia realizzazione personale, che mi ha dato non solo il sostegno economico ma soprattutto morale durante tutti questi anni. Questo primo successo lo dedico a voi. Grazie per avermi sopportato e supportato anche quando ormai sembrava non ci fosse nulla da fare, per non aver mai smesso di credere in me, per avermi educato con una mentalità aperta e libera da pregiudizi. Fondamentali sono stati i "Dai Miry, certo che va bene, non ti preoccupare e se dovesse andare male non muore nessuno!" di Papi ma anche i "Miry a che punto sei? Stai finendo? Non studiare tutto il giorno! Andiamo in giro per negozi" di Mamy. Grazie, vi voglio un bene immenso!

Grazie a Iriduccia, sorella e confidente personale. Spero di essere riuscita a farti sentire la mia presenza nonostante i lunghi periodi trascorsi lontane. Io ho sentito la tua sempre durante questi 6 anni... Ma non preoccuparti, adesso ci rifaremo... (3)

12 Remerciements

Tout d'abord, je voudrais remercier mon tuteur, Gilles BORDA sans qui ce stage n'aurait pas eu lieu, pour son aide, sa disponibilité mais surtout pour m'avoir donné toutes les explications nécessaires sur son modèle. Grace à lui je suis devenue encore plus curieuse vers l'aspect de la modélisation et de la conception, des domaines qui j'espère embrasser pour la suite de mon parcours professionnel.

Merci à mon technicien personnel, Lolò, pour ne m'avoir pas abandonné, même pas dans les moments les plus obscurs de notre manip. Je suis contente de t'avoir connu et je te remercie pour ton enseignement sur les différentes techniques de laboratoire qu'on a utilisées. Je ne les oublierai pas, promis !

Un grand merci à Eric TRONCHE, chef du LGCI, pour sa patience, son énorme disponibilité, pour les longues conversations pendant les déjeuners et au le quotidien, sur les hobbies, les voyages, les livres et aussi sur la vie. J'espère avoir la chance de te croiser de nouveau dans le schéma imprévisible de cette vie. Si jamais je deviens chef, tu peux être sûr que je te porterai comme un exemple à suivre.

Merci enfin à tous les stagiaires, les doctorants, post doc, avec qui j'ai partagé toutes les soirées à Avignon, de la bonne nourriture, les fêtes, la dance. Vous avez animé mon séjour ici et tous les jours de boulot !

Comment oublier les personnes qui sont restées proche de moi mémé étant loin. Je parle de toute la ME, merci à tous vous tous ! Chacun de vous m'a donné un souvenir de vie que j'amènerai pour toujours dans mon cœur. Merci pour avoir partagé les plaisirs de la diversité, les soirées folles à la ME, les moments de difficulté, les TP et TD idiots de quelques cours.

Cette année avec vous a été une 'expérience incroyable, riche surtout d'un point de vue personnel !

Donc, merci à la chance, de m'avoir donné la possibilité de partir, de me lancer dans le vide et de faire une expérience hyper enrichissante, merci à la vie d'être imprévisible, et à la fin, merci aussi à moi-même, pour n'avoir pas raté ce train....