



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



*Ministero dello Sviluppo Economico*

## RICERCA DI SISTEMA ELETTRICO

Rapporto sulla messa a punto del sistema di purificazione associato  
all'impianto Lifus 3 e sugli esiti delle prove funzionali in diverse  
condizioni

*A. Gessi, P. Favuzza*

RAPPORTO SULLA MESSA A PUNTO DEL SISTEMA DI PURIFICAZIONE ASSOCIATO  
ALL'IMPIANTO LIFUS 3 E SUGLI ESITI DELLE PROVE FUNZIONALI IN DIVERSE CONDIZIONI

A. Gessi, P. Favuzza (ENEA)

Novembre 2011

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico – ENEA

Area: Governo, gestione e sviluppo del sistema elettrico nazionale

Progetto: Fusione nucleare: Attività di fisica e tecnologia della fusione complementari ad ITER,  
denominate "Broader Approach"

Responsabile Progetto: Aldo Pizzuto, ENEA

**Titolo**

**Rapporto sulla messa a punto del sistema di purificazione associato all'impianto Lifus 3 e sugli esiti delle prove funzionali in diverse condizioni**

**Descrittori**

**Tipologia del documento:** Deliverable

**Collocazione contrattuale:** Accordo di programma ENEA-MSE: tema di ricerca "IFMIF"

**Argomenti trattati:** Purificazione del Litio dalle impurezze non metalliche

**Sommario**


Il presente lavoro riassume le attività di ricerca e per lo sviluppo del sistema di "trappole" per le impurezze non metalliche in Li nell'impianto Lifus6 presso ENEA Brasimone.

**Note:**

**Copia n.**

**In carico a:**

2			NOME	A.Gessi	G. Miccichè	P. Agostini
			FIRMA			
1			NOME	P.Favuzza		
			FIRMA			
0	EMISSIONE	24/11/11	NOME			
			FIRMA			
REV.	DESCRIZIONE	DATA		REDAZIONE	CONVALIDA	APPROVAZIONE


 <b>Ricerca Sistema Elettrico</b>	<b>Sigla di identificazione</b> IM-G-R-013 (Ob. B3)	<b>Rev.</b> 0	<b>Distrib.</b> R	<b>Pag.</b> 2	<b>di</b> 11
--	--	------------------	----------------------	------------------	-----------------

## Sommario

L'impianto Lifus6, successore di Lifus3 (Lithium Fusion), è una facility dedicata a tests con Litio liquido fluente, nell'ambito delle attività Broader Approach, legate allo sviluppo e studio della macchina IFMIF.


Il loop è essenzialmente suddiviso in due parti fondamentali: il circuito principale, dedicato a test di corrosione e compatibilità tra acciai RAFM e Litio fluente ad elevate temperature; il circuito ausiliario, o di purificazione, dedicato a prove di filtrazione, monitoraggio e purificazione del metallo liquido da impurezze non metalliche. Vi è una stretta connessione tra le due differenti attività sperimentali: la presenza di N, C, O, H, disciolti in Li sotto forma ionica, aumenta e promuove i meccanismi di corrosione chimica degli acciai. Per questo i requirements di IFMIF impongono che ciascuna delle specie sopra indicate non superi la concentrazione di 10 wppm. Sviluppare, testare e validare sistemi che permettano il raggiungimento di questi obiettivi ed il loro monitoraggio rappresentano lo scopo di questo lavoro.

Questo documento sintetizza il lavoro di studio e progettazione del sistema di purificazione nel suo complesso.

 <b>Ricerca Sistema Elettrico</b>	<b>Sigla di identificazione</b>	<b>Rev.</b>	<b>Distrib.</b>	<b>Pag.</b>	<b>di</b>
	IM-G-R-013 (Ob. B3)	0	R	3	11

## Indice

1. Background.....	4
2. Dati termodinamici ed osservazioni sperimentali .....	5
3. Il circuito trappole.....	8
4. Conclusioni .....	10
5. Bibliografia .....	11

 <b>Ricerca Sistema Elettrico</b>	<b>Sigla di identificazione</b>	<b>Rev.</b>	<b>Distrib.</b>	<b>Pag.</b>	<b>di</b>
	IM-G-R-013 (Ob. B3)	0	R	4	11

## 1. Background

Lo studio e la caratterizzazione scientifica di base di un opportuno sistema di filtrazione per impurezze non metalliche è stato condotto in collaborazione con la School of Chemistry della Università di Nottingham, in particolare con il Prof. Peter Hubberstey.

Per limitare le concentrazioni di impurezze in litio Liquido fluente in un loop, una serie di metodi di controllo sono stati individuati nell'ambito della suddetta collaborazione. Le impurezze di Ossigeno e di Carbonio possono essere mantenute a livelli accettabili, e quelle di Azoto e di isotopi di Idrogeno ridotte, tramite l'impiego di una trappola fredda in acciaio inossidabile, che sfrutta il basso valore di solubilità di tali elementi alla temperatura proposta (473 K). Per ridurre ulteriormente la concentrazione di Azoto è inoltre necessario utilizzare un sistema di trappola calda in Titanio, operante a 873 K, mentre, per garantire accettabili le concentrazioni degli isotopi di Idrogeno, è stata testata e validata una ulteriore trappola in Ittrio operante a 523K. Questo sistema a "3 trappole" verrà quindi implementato nel circuito ausiliario dell'impianto Lifus6.

Il sistema sarà inoltre accoppiato con un misuratore in linea della resistività elettrica del Litio, in grado di segnalare in tempo reale la variazione della concentrazione delle specie ioniche non metalliche, garantendo un feedback sul funzionamento del sistema.

## 2. Dati termodinamici ed osservazioni sperimentali

Alcuni esperimenti preliminari sull'efficienza del sistema trappole sono stati effettuati, sia su scala di laboratorio, sia sul vecchio impianto Lifus3. Essi sono riassunti nella tabella 1. Questi risultati sono coerenti con i dati termodinamici che si evincono dai dati di letteratura, sintetizzati rispettivamente in figura 1, per quanto attiene alla solubilità in Litio di C,O,H e N in funzione della temperatura (quindi al meccanismo di funzionamento della trappola fredda), in figura 2, per quanto riguarda la stabilità dei vari nitruri metallici (quindi in merito al funzionamento della trappola di Titanio) ed in figura 3, per quanto concerne la stabilità dei vari idruri metallici (quindi in relazione al funzionamento della trappola di Ittrio).

<b>Impurezza</b>	<b>Solo TF (473K)</b>	<b>Solo TH (873 K)</b>	<b>Solo TY (523 K)</b>	<b>Valori finali misurati</b>
H	63	–	4.8	4.8
C	2.0	–	–	2.0
N	1465	2.0	–	2.0
O	7.0	–	–	7.0

Tabella 1: dati sperimentali preliminari sul sistema trappole, in wppm; TF: trappola fredda; TH: trappola calda per Azoto (getter di Ti); TY: trappola per Idrogeno (getter di Y)

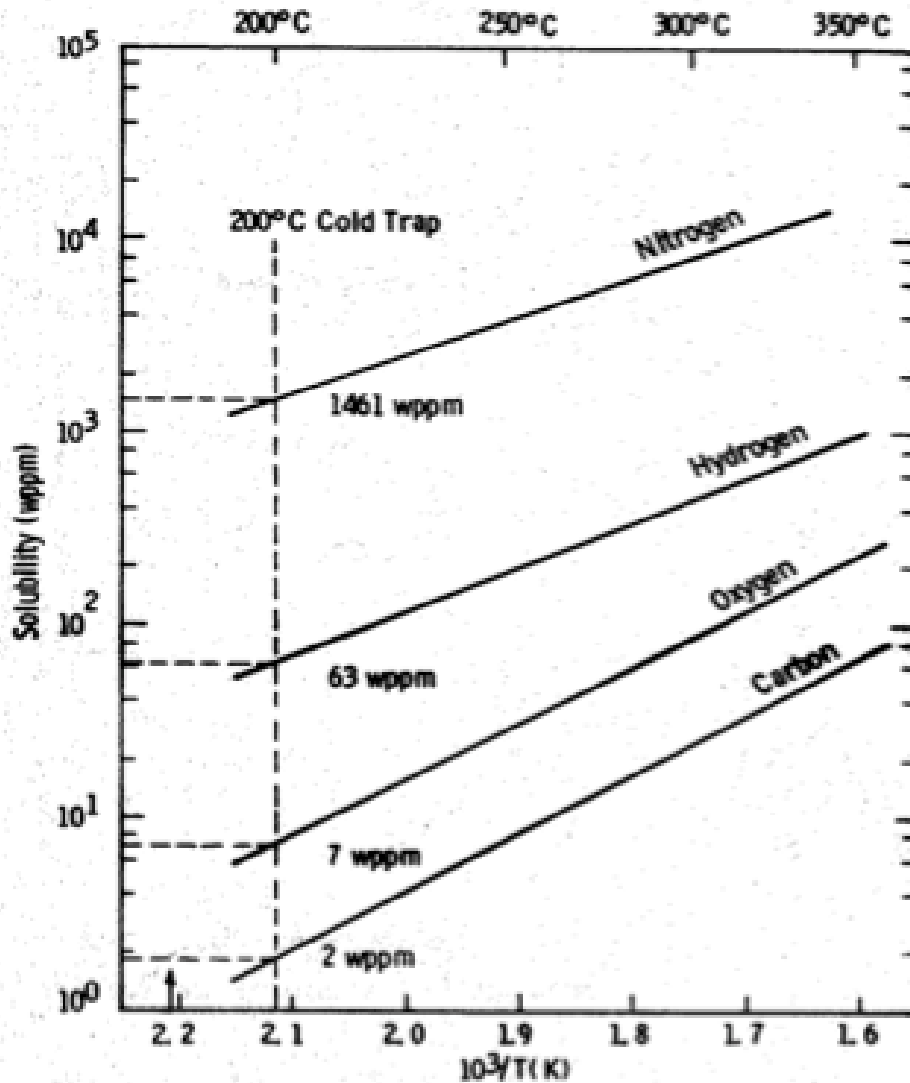


Figura 1: solubilità di elementi non metallici in Litio in funzione di T

È importante sottolineare la stretta connessione tra la necessità di purificare il Litio e il rateo di corrosione degli acciai. La presenza di Azoto, ad esempio, promuove la formazione di Nitruri misti di Azoto e Cromo, Ferro, Nichel, che, raggiunta una adeguata concentrazione, precipitano come solidi ( $\text{Li}_3\text{FeN}_2$  e similari)

Il Litio, metallo liquido in sè poco corrosivo e pessimo solvente degli elementi di lega degli acciai, diventa quindi promotore di corrosione chimica, nonchè di slags solidi attivati. Il meccanismo di corrosione diventa più pericoloso se accoppiato con quello di erosione: nel loop principale infatti, il Li ha una velocità di 16 m/s.



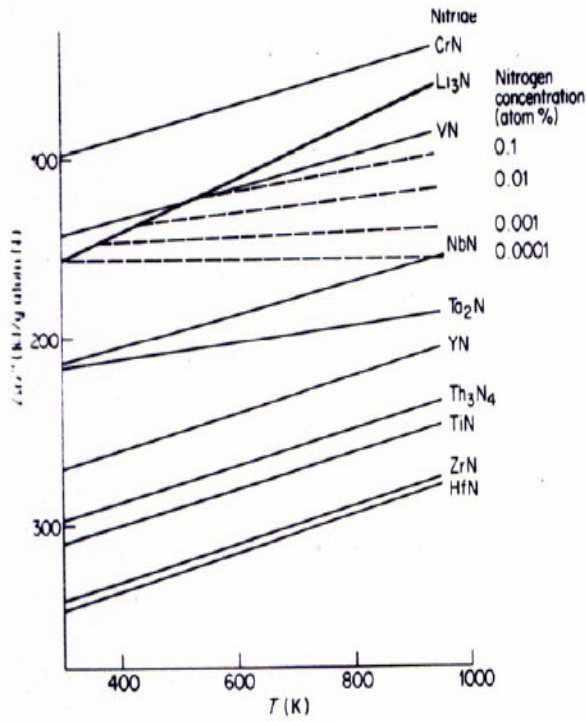


Fig. 2: Diagramma di Ellingham per i Nitruri, in funzione di T

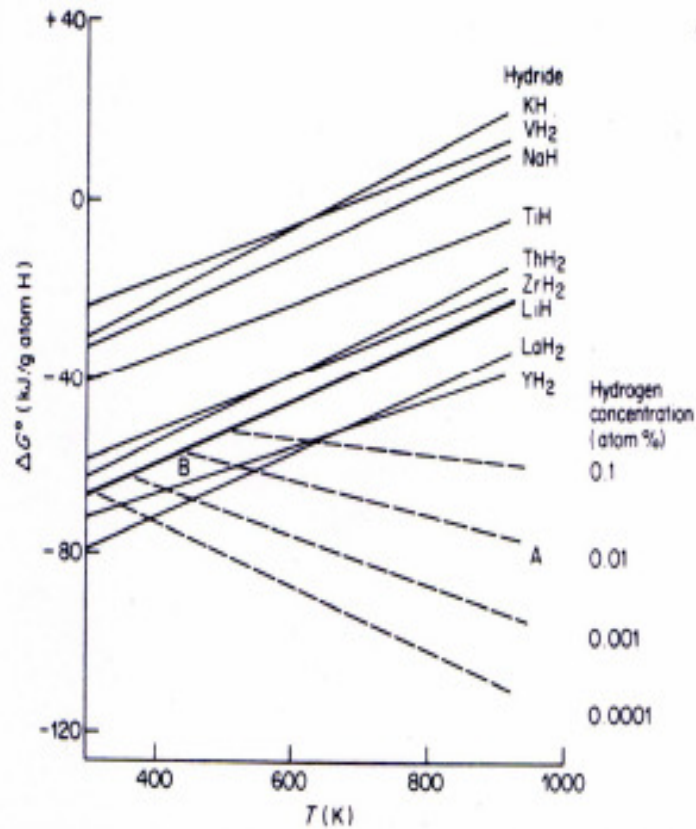


Figura 3: Diagramma di Ellingham per gli Idruri, in funzione di T

Un esempio di corrosione per formazione di nitruro misto è illustrato nella figura 4: si tratta di una micrografia su di un campione di acciaio ferritico, in cui è evidente il meccanismo di corrosione intergranulare promosso dall'Azoto in soluzione.

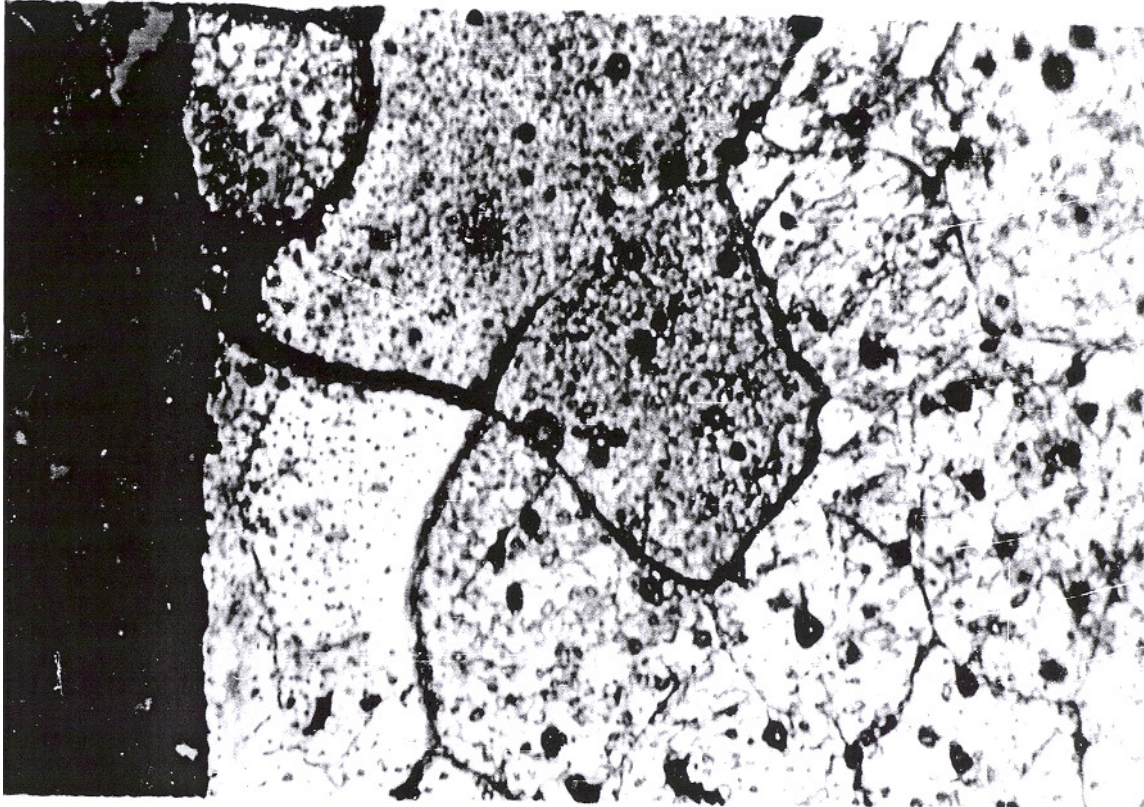


Figura 4: corrosione per formazione di  $\text{Li}_3\text{FeN}_2$

### 3. Il circuito trappole

Il circuito trappole dell'impianto Lifus6, rappresentato schematicamente in figura 5, consisterà quindi in un sistema di tre trappole, in acciaio AISI 316L, riscaldato elettricamente alla temperatura di esercizio e collegato in parallelo all'impianto principale tramite due valvole di stacco (sezionamento). La prima trappola fredda (TF – 473K) verrà riempita con una rete di acciaio a maglia larga, avente una densità apparente di circa 250-300  $\text{Kg/m}^3$ , che agirà come supporto atto a favorire la nucleazione ed il successivo accrescimento dei grani di precipitato delle varie impurezze da rimuovere. Dopo questo primo stadio di purificazione, il Litio liquido transiterà attraverso la trappola calda (TH – 873K), contenente invece un getter di Titanio sotto forma di spugna (densità apparente ~

55 Kg/m<sup>3</sup>), in grado di assorbire Azoto dal Litio formando uno strato di nitrato di Titanio sulla sua superficie (fino ad una profondità di ~ 300 micron). Infine il Litio transiterà attraverso la trappola di Ittrio (TY – 553K), contenente appunto dei piccoli estrusi di Ittrio (densità apparente ~ 54 Kg/m<sup>3</sup>) in grado di assorbire Idrogeno per formazione di uno strato superficiale di idruro di Ittrio.

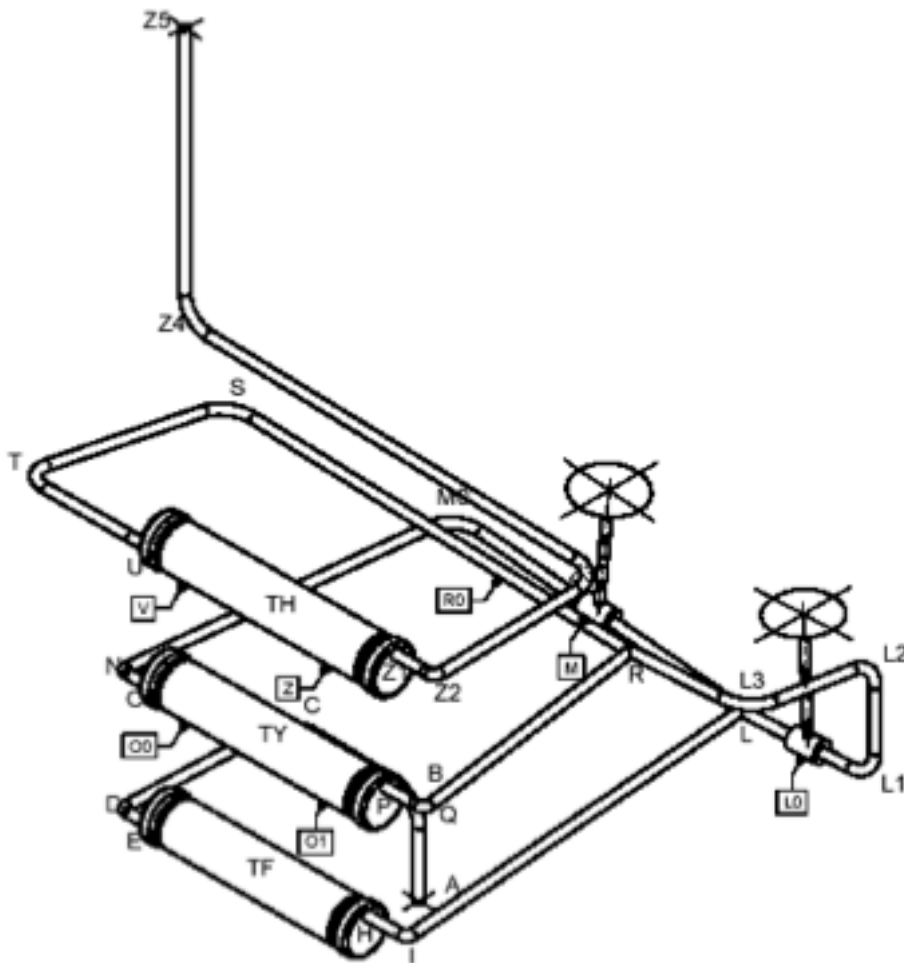



Figura 5: schema del sistema trappole. TF: trappola fredda; TY: trappola Ittrio, TH: trappola calda (Titanio)

Per quanto concerne il dimensionamento delle trappole, due sono gli aspetti da considerare. Da una parte, le quantità dei getter da impiegare nelle trappole devono essere commisurate alle quantità di impurezze ipotizzate nel Litio, a loro volta dipendenti sia dalla quantità totale di Litio circolante nel circuito, sia dal tempo di prova, tipicamente compreso tra 1000 e 8000 ore. Ovviamente, una maggiore massa di getter richiederà un maggior volume della trappola che lo accoglie.

 <b>Ricerca Sistema Elettrico</b>	<b>Sigla di identificazione</b>	<b>Rev.</b>	<b>Distrib.</b>	<b>Pag.</b>	<b>di</b>
	IM-G-R-013 (Ob. B3)	0	R	10	11


L'altro, e forse più sensibile, aspetto da considerare nel dimensionamento delle trappole è invece la portata del Litio liquido attraverso di esse. I processi che vi avvengono, legati a meccanismi di precipitazione, di assorbimento liquido-solido e di reazione chimica superficiale, si svolgono secondo cinetiche che richiedono un tempo di residenza minimo per garantire la piena efficienza della trappola stessa. Tipicamente si considera, mutuando il dato dalle esperienze condotte nel caso delle trappole per il sodio, che 5 minuti sia un tempo adeguato per garantire l'efficienza di funzionamento di ciascuna delle tre trappole. Fissato dunque un tempo di residenza pari ad almeno 5 minuti, la portata volumetrica del litio in ciascuna trappola determina di conseguenza il suo volume minimo. Per contenere il volume delle tre trappole, e dunque di tutto il circuito ausiliario di purificazione, entro valori ragionevoli, sarà pertanto opportuno impostare il valore della portata su un valore relativamente basso, riducendolo rispetto a quello del loop principale, che richiede invece, secondo le specifiche di IFMIF, elevati velocità lineari di flusso del Litio.

#### 4. Conclusioni

Il sistema di purificazione del Litio liquido del nuovo impianto Lifus6 sarà costituito da un sistema di tre trappole in serie l'una con l'altra, posto in parallelo rispetto al circuito principale. Ogni trappola avrà una sua ben definita temperatura di esercizio, ottimizzata per lo specifico processo da instaurare, e differente peraltro da quella della restante linea del circuito. La portata volumetrica del metallo liquido attraverso il circuito secondario di purificazione dovrà essere inoltre ridotta rispetto a quella del primario, per consentire tempi di residenza attraverso le trappole adeguatamente lunghi (almeno 5 minuti) e permettere di conseguenza la piena funzionalità di ciascuna di esse.

Dati termodinamici e preliminari osservazioni sperimentali hanno confermato che i processi di precipitazione e di interazione chimica con i getter delle trappole sono in grado di ridurre il contenuto relativo delle impurezze non metalliche al di sotto dei requisiti fissati dalle specifiche IFMIF.

Sistemi di monitoraggio online del contenuto di impurezze nel Litio (quali ad esempio il misuratore di resistività, oggetto di un altro specifico rapporto), insieme a misure off-line del contenuto dei non metalli sequestrati dalle tre trappole, forniranno il feedback necessario sull'efficienza del sistema.

 <b>Ricerca Sistema Elettrico</b>	<b>Sigla di identificazione</b>	<b>Rev.</b>	<b>Distrib.</b>	<b>Pag.</b>	<b>di</b>
	IM-G-R-013 (Ob. B3)	0	R	11	11

## 5. Bibliografia

- 1 R.B. Hinze, Chemical Engineering Progress Symposium Series: Nuclear Engineering Part XXI No 104, Vol. 66 p 94-106.
- 2 J.W. Mausteller, F. Tepper and S.J. Rodgers, Alkali metal handling and systems operating techniques, ANS, Gordon & Breach, 1967, pp39-76.
- 3 K.R. Kim, J.Y. Jeong, K. C. Jeong, S. W. Kwon and S.T. Hwang, *J. Industrial and Engineering Chemistry (Seoul)*, 1998, **4**, 113-121.
- 4 M.G. Down, Proc. 2<sup>nd</sup>. Int. Conf. "Liquid Metals Technology and Energy Production", Richland, Wash., 1980, Vol. 2, 14-16.
- 5 J.R. Weston, F.W. Calaway, R.M. Yonco, and V. A. Maroni, Proc. 2<sup>nd</sup>. Int. Conf. "Liquid Metals Technology and Energy Production", Richland, Wash., 1980, Vol. 2, 20-1.
- 6 M. G. Barker, P. Hubberstey, A. T. Dadd and S. A. Frankham, *J. Nucl Mater* 1983, 114 143-149
- 7 P Hubberstey and P. G. Roberts *J. Nucl Mater* 1988, 155-157 694-697
- 8 T.Sakurai, T. Yoneoka, S. Tanaka, A. Suzuki and T. Muroga, *J. Nucl. Mater.* 2002, **307-311**, 1380.
- 9 H. Nakamura et al., Present Status of the Liquid Lithium Target Facility in the International Fusion Materials Irradiation Facility (IFMIF), paper ID O-463, presented at ICFRM-11.
- 10 C.C. Addison, "*The Chemistry of the Liquid Alkali Metals*", John Wiley & Sons, London, 1984
- 11 K. Noda, M. Sugimoto, Y. Kato, H. Matsuo, K. Watanabe, T. Kikuchi, H. Usui, Y. Oyama, H. Ohno and T. Kondo, *J. Nucl. Mater.* 191-194 (1992) 1367