

Esso sarà formato da più serbatoi di fluidi di processo e lavaggio, muniti di drenaggi e sistemi di sicurezza e controllo che saranno di volta in volta collegati al componente.

Un sistema di pompaggio farà fluire i fluidi di processo attraverso il componente in singoli circuiti chiusi fino al raggiungimento dello scopo.

In questo caso il processo sarà suddiviso in diverse fasi che si susseguono fino al lavaggio finale.

In questo caso, un controllo del quantitativo di LBE, Pb od ossidi residui può essere effettuato chimicamente, a valle del processo, con una soluzione vergine per la pulizia da usare come controllo o, con metodi diretti (endoscopia) in caso di componenti dalla geometria complessa.

3.4.3. Componenti non rimovibili e ispezionabili

A differenza di quanto sopra detto, l'ispezionabilità del componente consente l'intervento umano diretto o remotizzato.

Qui, l'opzione di pulizia "a secco" è più praticabile, ed a questo scopo sono utilizzabili tecniche speciali commerciali, già sviluppate per il decommissioning di impianti nucleari, manutenzione di impianti chimici e/o petroliferi ecc. .

Esse consentono, con apposite attrezzature remotizzabili che utilizzano ad es. speciali abrasivi a base polimerica (NuVision engineering), spazzole meccaniche, oppure sistemi portatili e brandeggiabili (Pentek), di pulire le superfici metalliche al grado desiderato senza sollevare polveri e/o altri inquinanti, conformemente alle specifiche di grado nucleare ed alle normative ambientali. Ciò è realizzato tramite la contestuale aspirazione e relativo filtraggio del particolato generato dal processo di ablazione superficiale durante la pulizia.

Qualora invece si ipotizzasse l'opzione "umida", l'approccio deve essere necessariamente diverso di volta in volta a seconda delle dimensioni e della forma dei componenti. Infatti se abbiamo ad esempio a che fare con un serbatoio cilindrico verticale apribile dall'alto, può essere necessario realizzare un sistema consistente in un tubo lungo quanto il cilindro stesso collocato lungo il suo asse con ugelli laterali che spruzzano il fluido sotto pressione verso la sua superficie, e questo per aumentare l'efficacia del processo e ridurre la quantità di liquido pulente.

Ovviamente in fase progettuale è necessario quantomeno scegliere il sistema di pulizia che si pensa di utilizzare e tenerne conto nella fase realizzativa.

3.5. Considerazioni generali

Oltre alle indicazioni precedenti relative alla specifica rimozione di Pb, LBE e relativi ossidi, potremmo essere comunque in presenza di ossidazione delle superfici degli acciai impiegati e, nel caso generale anche di una contaminazione superficiale.

In letteratura e nei numerosi brevetti commerciali, utilizzati anche per il decommissioning, si utilizza un metodo comune che è suddiviso in due fasi, una che impiega una soluzione caustica ed un ossidante e la successiva di tipo acido più o meno aggressivo.

Agli albori era invalso l'utilizzo di:

- a) soluzione alcalina (NaOH 20%) + ossidante (KMnO₄ 1%) a 90 °C per 15 min.
 - b) bagno acido (HCl 2%) a 90 °C per 5-10 min.
- dove il bagno acido a seconda della tipologia di acciaio poteva anche utilizzare l'acido nitrico od il solforico.

Successivamente sono state proposte procedure simili quali:

- a) soluzione alcalina (NaOH 10%) + ossidante (KMnO₄ 5%) a 90 °C
- b) soluzione acquosa di citrato di ammonio 5% + acido citrico 2% + EDTA "Versene" 0.5% a 90 °C

oppure:

- a) soluzione alcalina (NaOH da 1 a 20%) + ossidante (KMnO₄ 3%) a 90 °C
- b) soluzione acquosa di acido ossalico 25 g/l + citrato d'ammonio 50 g/l + solfato ferrico 2 g/l e dietil tiourea 1 g/l

meno aggressive nei confronti degli acciai e più controllabili rispetto a quelle che utilizzano acidi "forti".

Tra le altre varianti possibili del metodo, sperimentate con successo, vi sono anche quelle che utilizzano come ossidante il perossido d'idrogeno, oppure che invece della tradizionale soluzione alcalina, effettuano il primo attacco in base acida.

In bibliografia sono indicati numerosi e dettagliati brevetti che descrivono con dovizia di particolari i metodi suesposti e possono essere utili per trarre spunto sulle modalità applicative dei relativi metodi di pulizia, essenziale nei casi in cui sia richiesta una efficace procedura di decontaminazione.

3.6. Gestione dei residui liquidi e solidi derivanti dalle operazioni di pulizia

I reflui liquidi finali derivanti dal drenaggio successivo alla pulizia, una volta che siano state filtrate e recuperate le soluzioni riutilizzabili, sono stoccati secondo le norme di sicurezza previste.

I prodotti di filtraggio vanno direttamente allo stoccaggio quali rifiuti solidi.

A questo punto, a seconda delle esigenze e dei costi è possibile destinare i reflui ad un trattamento esterno da parte di ditte specializzate o effettuare un pretrattamento all'interno riducendo i volumi e le tipologie di materiali da destinare allo smaltimento finale.

Ad es., una volta misurato il grado di acidità del refluo è possibile con aggiunta di soluzione acida e/o alcalina a seconda dei casi riportarlo alla neutralità e successivamente, facendo evaporare la parte acquosa (con eventuale separazione degli alcool) concentrare i sali ed il materiale in sospensione allo stato solido. Ciò consente di ridurre drasticamente i volumi in gioco. Ovviamente il residuo solido

concentrato va trattato come materiale tossico nocivo per l' elevata concentrazione di Pb e metalli pesanti.

Qualora invece si voglia recuperare il Pb od il Bi presenti in soluzione, sono disponibili diversi metodi, alcuni dei quali descritti in bibliografia, valutandone accuratamente i costi. In questo caso le soluzioni depurate del piombo vanno comunque trattate per la rimozione degli altri ossidi metallici.

Più semplice risulta il trattamento dei residui solidi dovuti alla procedura di pulizia "a secco", in quanto direttamente trattenuti dai filtri dei sistemi di depurazione. Essi possono quindi essere conferiti direttamente ad uno stoccaggio intermedio da cui vengono poi inviati all' esterno per lo smaltimento finale, essendo costituiti principalmente da polveri di lega, Pb, Bi, acciaio e suoi ossidi metallici.

3.7. Esempio concettuale di integrazione delle procedure di pulizia

Un esempio, presente in bibliografia, è quello relativo all'"LBE test facility" dell'Idaho National Laboratory. Nel documento relativo ai requisiti di progettazione, i sistemi di supporto della facility comprendono anche il sistema di pulizia (che utilizza perossido d'idrogeno ed acido acetico) ed i suoi sottosistemi di stoccaggio e trattamento dei rifiuti pericolosi. In questo caso il sistema consente di conseguire anche un ulteriore obiettivo: permettere il passaggio in sicurezza, da una configurazione di lavoro sperimentale con una lega ad un'altra, semplicemente drenando, effettuando la pulizia e ricaricando nuovamente l'impianto.

L'approccio è quindi quello di trattare il tema della pulizia in fase progettuale, in modo da rendere possibili, per tutti i componenti che lo richiedano, interventi adeguati. Inoltre ciò consente di definire in maniera trasparente i costi delle procedure richieste facendo emergere eventuali conflitti di gestione, specialmente su componenti complessi o collocati in posizioni difficili negli impianti, che in questa fase possono essere ancora affrontati e risolti.

In ogni caso, queste tematiche, probabilmente per la loro natura puramente applicativa e ormai consolidata da un punto di vista tecnico, non sono molto trattate in letteratura. Come d'altronde l'accento è sempre posto su come realizzare le facility che diano la possibilità di effettuare le necessarie prove sperimentali nelle migliori condizioni, piuttosto che come le stesse vadano messe in sicurezza e/o ripulite o dismesse; ed inoltre i costi relativi raramente fanno parte dei budget sperimentali.

Nel caso di impianti che usano Pb o LBE, i requisiti di sicurezza, sui limiti di esposizione, l' inquinamento da polveri, gas ecc. sono molto stringenti. Un approccio preventivo al cleaning può influire fortemente sul poter continuare o meno ad utilizzare un impianto sperimentale da un certo punto in poi della sua vita utile, specialmente se si tiene conto dei tempi e costi che le pulizie manuali possono richiedere.

3.8. Proposte operative a supporto di una facility di pulizia per impianti convenzionali a Pb ed LBE.

Da quanto sinora esposto, si evince che sono già disponibili e testati diversi metodi di pulizia che coprono le necessità degli impianti sperimentali convenzionali che utilizzino Pb ed LBE.

La ricerca e la sperimentazione di laboratorio dovrebbe invece soffermarsi sugli aspetti applicativi e di ottimizzazione dei singoli metodi.

Dovrebbero essere sperimentate a livello di laboratorio tutte le soluzioni indicate con i materiali effettivamente utilizzati negli impianti e le condizioni previste per la pulizia. Tutto ciò per ottimizzare le composizioni, le concentrazioni, le temperature delle soluzioni per determinarne i tempi reali di processo, in quanto una verifica in condizioni operative di tutti i parametri del caso è indispensabile prima di progettare un metodo efficace di pulizia.

Anzitutto va definito un protocollo sperimentale di utilizzo delle varie soluzioni disponibili, eventualmente applicate in successione, a seconda del tipo di impurezza da rimuovere.

Va inoltre verificata anche la modalità di interazione tra soluzione e pezzo da pulire, se ad esempio è sufficiente bagnare la sua superficie, o è necessario uno spruzzo in pressione od un' atomizzazione oppure ancora l'immersione o lo sfregamento.

Va poi certificata, per ogni tipologia di soluzione e di materiale da pulire, l'aggressività in termini di corrosione ed eventuale danneggiamento superficiale.

Acquisita questa griglia di informazioni testate e verificate, è possibile, conoscendo la tipologia, dimensioni e caratteristiche geometriche del componente, progettare con cognizione di causa un efficace sistema di pulizia.

Avendo poi a disposizione, l'intero inventario dei componenti è possibile raggrupparli in insiemi omogenei che possano essere trattati allo stesso modo.


Infine con queste informazioni è possibile quantificare i costi ed i tempi dell'intero processo, valutando tra le varie alternative disponibili qual'è la più efficace e/o conveniente.

Nella successiva Tab. 4 sono brevemente sintetizzati i vari aspetti sia positivi che negativi dei metodi sino a qui descritti.

<u>Processo</u>	<u>Vantaggi</u>	<u>Svantaggi</u>
Glicerina ed olio di silicone	6) Economicità nella rimozione dell' LBE 7) Relativa rapidità ed efficacia 8) Recupero integrale del fluido di processo mediante filtraggio	4) Utilizzabile esclusivamente in laboratorio e per piccoli componenti 5) Non rimuove Pb e Bi metallici 6) Non rimuove gli ossidi 7) Non adatta a geometrie complesse e piccole cavità 8) E' necessario lavorare in temperatura
Acidi forti diluiti: acido nitrico, cloridrico, ecc.	5) Efficacia 6) Elevata velocità di reazione 7) Adatto a qualsiasi tipo di geometria del componente 8) Rimozione degli ossidi	7) Elevata pericolosità 8) Emissione di idrogeno 9) Costo 10) Criticità dei tempi di processo 11) Alta aggressività superficiale e possibilità di corrosione 12) Soluzione a perdere da neutralizzare per lo smaltimento
a) Acidi deboli diluiti con coadiuvanti: acido acetico + perossido d'idrogeno con o senza aggiunta di alcool etilico	6) Efficacia 7) Velocità di reazione controllabile facilmente (in funzione della quantità di alcool che la rallenta)	5) Media pericolosità 6) Emissione di idrogeno 7) Costo 8) Soluzione a perdere da neutralizzare per lo


	8) Bassa aggressività superficiale 9) Adatto a qualsiasi tipo di geometria del componente	smaltimento 9) Non rimuove gli ossidi
b) Acidi deboli diluiti con coadiuvanti: acido etilendiamminotetraacetico (EDTA) + citrato di ammonio + acido ascorbico + tensioattivi	1) Efficacia nella rimozione degli ossidi 2) Scarsa pericolosità 3) Controllabilità della velocità di reazione 4) Bassa aggressività superficiale	1) Non rimuove LBE, Pb e Bi metallici 2) Soluzione a perdere da neutralizzare per lo smaltimento
Bagni di soluzione alcalina 1) e successivo attacco acido : o forte 2) o debole 3)-4): 1) $KMnO_4 + NaOH$ 2) HCl o HNO_3 3) EDTA + citrato d'ammonio + acido citrico 4) acido ossalico + citrato d'ammonio ecc.	1) Efficacia nella rimozione di Pb, Lbe ed ossidi 2) Efficacia nella decontaminazione 3) Nel caso di acidi deboli, scarsa aggressività e facilità di controllo della reazione	1) Media pericolosità 2) Emissione di idrogeno 3) Costo 4) Soluzione a perdere da neutralizzare per lo smaltimento 5) E' necessario lavorare in temperatura

Tab. 4 - Confronto tra i principali processi di pulizia dal piombo ed LBE e loro ossidi.

 Ricerca Sistema Elettrico	Sigla di identificazione	Rev.	Distrib.	Pag.	di
	NNFISS – LP3 - 021	0	L	23	25

Bibliografia

- 1) Thermal decomposition and kinetic analysis of sodium propoxides. K. Chandran et al. Journal of Nuclear Materials 374 (2008) 158-167
- 2) Developments in sodium technology. R.D. Kale et al. Current Science, Vol. 86, N° 10 marzo 2004
- 3) The status of sodium cleaning processes in the LMFBR program USA. G.R. Taylor et al. Westinghouse Advanced Reactors Division and U.S. Atomic Energy Commission, RDT internal report 29/03/1973 AEC contract AT(11-1)-3045
- 4) Sodium removal & decontamination process and decommissioning considerations for the PFBR components. M. Rajan et al. Indira Gandhi Centre for Atomic research (IGCAR) Kalpakkam – India
- 5) Sodium cleaning in Phénix steam generator modules. O. Gastaldi et al. CEA – France
- 6) Sodium removal and decontamination of components. F.H. Welch e al. , ERDA task , DOE/SF/91001-T6
- 7) Sodium removal and decontamination of components. F.H. Welch e al. , ERDA task , DOE/SF/91001- T7
- 8) Peroxide Formation and kinetics of sodium dissolution in alcohols P.Muralidaran et al. – Materials Chemistry Division – Indira Gandhi Center for Atomic Research (IGCAR) Kalpakkam – India
- 9) Short report of an accident during sodium cleanup with ethyl carbitol in a storage tank of a research facility. J. Minges et al. – FZK Karlsruhe
- 10) Information about the accident occurred near Rapsodie (13 march 1994). P. Marmonier et al. CEA, IWGFR IAEA Report 1995.
- 11) Sodium removal and decontamination of components. F.H. Welch e al. , ERDA task , DOE/SF/91001-T8
- 12) Cleaning of the equipment of residual sodium by means of water-vacuum technology. B.P. Klykov et al. – OKB Mechanical Engineering, Nizhny Novgorod, Russia
- 13) US Patent n° 4,828,760 May 9, 1989 - Method of cleaning a spent fuel assembly, Dong K. Chung et al.
- 14) Liquid sodium technology development. Kazuo Furukawa et al. – Journal of Nuclear Science and Techn., 3 (12), p. 501-515 december 1966
- 15) Sodium removal by alcohol process. S. Nakai et al. – Power reactor and nuclear fuel development corporation , Ibaraki Prefecture Japan
- 16) Synthesis and characterization of sodium alkoxides. K. Chandran et al. – Department of industrial chemistry, Algappa University, Karaikudi , India. - Bull. Mater. Sci vol. 29, n° 2, april 2006, p. 173-179, Indian Academy of Sciences.
- 17) French sodium waste storage rules. F. Baqué et al. – CEA Cadarache
- 18) Evolution of sodium technology R&D actions supporting french liquid-metal fast breeder reactors. G. Rodriguez et al. – CEA Cadarache
- 19) Fermi 1 sodium residue cleanup. L. Goodman – Fermi 1 Detroit EDISON Company , USA

 Ricerca Sistema Elettrico	Sigla di identificazione	Rev.	Distrib.	Pag.	di
	NNFISS – LP3 - 021	0	L	24	25

- 20) Decommissioning of experimental breeder REACTOR-II complex, post sodium draining. J:A: Michelbacher et al. – IDAHO National Laboratory , Idaho Falls, USA
- 21) AEA TECDOC 1289: Comparative assessment of thermophysical and thermohydraulic characteristics of lead, lead bismuth and sodium coolants for fast reactors. IAEA 06/2002
- 22) IAEA TECDOC 1569: Liquid Metal Cooled Reactors: experience in design and operation. IAEA 12/2007
- 23) IAEA Proceedings of the Technical Committee Meeting on “Sodium removal and disposal from LMFRs in normal operation and in the framework of decommissioning” CEA Cadarache 3-7 nov. 1997.
- 24) IAEA TECDOC 1633: Decommissioning of fast reactors after sodium draining. AIEA 2009
- 25) IAEA TECDOC 1534: radiocative sodium waste treatment and conditioning. AIEA 01/2007
- 26) ESG-DOE-13403: Sodium reactor experiment decommissioning final report. Department of Energy – Rockwell International.
- 27) Process selection for removal of sodium from PFBR components. Sulekh Chander et al. – Nuclear System division, Indira Gandhi Centre for Atomic Research, Kalpakkam, India.
- 28) Some techniques for sodium removal in CIAE. Yuan Waimei et al. – China Institute of Atomic Energy, Beijing, China.
- 29) Sodium cleaning and disposal methods in experimental facilities. K.K. Rajan et al. - Indira Gandhi Centre for Atomic Research, Kalpakkam, India.
- 30) Study of optimal transformation of liquid effluents resulting from the destruction of radioactive sodium by water into ultimate solid wastes. G. rodriguez et al. – CEA Cadarache
- 31) Radioactive liquid waste treatment at Superphenix plant. – C. Roux et al. in International working group on fast reactor IWFGR. Aix en Provence nov. 1997.
- 32) Handbook on lead-bismuth eutectic alloy and lead properties, material compatibility, thermal-hydraulics and technologies – ed. 2007 – OECD/NEA – ISBN 978-92-64-99002-9
- 33) Cleaning lead-bismuth eutectic on surfaces of specimens after corrosion test – Yong Dai – PSI Paul Scherrer Institut – MPR-11-DY34-002-V1 – 05.08.2010
- 34) Lead-bismuth eutectic compatibility with materials in the concept of spallation target for ADS – K. Kikuchi et al. – Tokay Research Establishment – JSME International journal Series B, Vol. 47, n° 2, 2004.
- 35) Examination of Pb-Bi cleaning tchnology – Saito Shigeru et al.– Japan Atomic Energy Res. Inst. – Nihon Kikai Gakkai Nenji Taikai Koen Ronbunshu – 2002 , vol. 4, pag. 267-8
- 36) Technology for cleaning of Pb-Bi adhering to steel – Saito Shigeru et al.– Japan Atomic Energy Res. Inst. – Nihon Kikai Gakkai Nenji Taikai Koen Ronbunshu – 2004 , pag. 45
- 37) Removal of lead contaminated dusts from hard surfaces – Roger D. Lewis et al. – St. Louis University – Environmental Science and technology – vol. 40 n° 2 – 2006
- 38) US Patent n° 5,591,270 Jan 7, 1997 – Lead oxide removal method, Thomas F. D’Muhala

 Ricerca Sistema Elettrico	Sigla di identificazione	Rev.	Distrib.	Pag.	di
	NNFISS – LP3 - 021	0	L	25	25

- 39) US Patent n° 5,678,232 Oct 14,1997 – Lead decontamination method, Thomas F. D'Muhala
- 40) US Patent n° 1,899,734 Feb 28,1933 – Removal of oxides from ferrous metal, F. Stockton
- 41) US Patent n° 3,496,017 Feb 17,1970 – Method and composition for decontamination of stainless steel surfaces, R. D. Weed
- 42) US Patent n° 3,873,362 Mar 25,1975 – Process for cleaning radioactively contaminated metal surfaces, R.G. Mihram et al.
- 43) US Patent n° 4,226,640 Oct. 7,1980 – Method for the chemical decontamination of nuclear reactor componens, Horst-Otto Bertholt
- 44) US Patent n° 4,587,043 May 6,1986 – Decontamination of metal surfaces in nuclear power reactors, A.P. Murray
- 45) US Patent n° 5,045,273 Sep 3,1991 – Method for chemical decontamination of the surface of a metal component in a nuclear reactor, Rainer Gassen et al.
- 46) US Patent n° 5,093,073 Mar. 3,1992 – Process for the decontamination of surfaces, E. Schenker
- 47) US Patent n° 4,481,040 Nov 6, 1984 – Process for the chemical dissolution of oxide deposits, I.R. Brookes et al.
- 48) Lead removal via soil washing and leaching – H.K. Lin et al. JOM Dec. 2001 p. 22-25
- 49) Removal of heavy metals from calcareous contaminated soil by edta leaching – N. Papassiopi et al. – Water, air and soil pollution 109: 1-15, 1999
- 50) Lead removal from water by use of activated alumina – G. Whitman – Dynamic Adsorbents Atlanta gA , USA, brochure
- 51) US Patent n° 3,013,909 Dec 19,1961 – Method of chemical decontamination of stainless steel nuclear facilities, G.P. Pancer et al.
- 52) Idaho National laboratory, Lead or LBE test facility, R&D Requirements etc. , Eric P. Loewen , May 2005, INL/EXT-05-00267
- 53) Idaho National laboratory, Lead coolant test facility tecnicl and functional requirements etc., Soli Khericha, Sep 2006, INL/EXT-06-11768
- 54) NuVision Engineering – Mooresville NC, USA – Sponge abrasive cleaning and decontamination services – brochure
- 55) Pentek Inc. – Decontamination products division – Coraopolis, Pennsylvania, USA - brochure