



INFN/TC-01/21
20 Dicembre 2001

**IMPRESSIONI e CONSIDERAZIONI dal WINTER MEETING 2001
DELL'AMERICAN NUCLEAR SOCIETY, RENO, NEVADA, USA:
EBR-I e "CINQUANTENARIO" DELLA PRODUZIONE di ENERGIA
ELETTRONUCLEARE, TRASMUTAZIONE di SCORIE NUCLEARI,
IMPIEGHI AVANZATI degli ACCELERATORI, REATTORI e
TRASMUTATORI a METALLI LIQUIDI, APPLICAZIONI BIOMEDICHE
ed INDUSTRIALI dei RADIONUCLIDI e delle RADIAZIONI IONIZZANTI**

Mauro Bonardi, Flavia Groppi, Hae Song Mainardi
and Danilo Barni, Paolo Michelato, Daniele Sertore

Accelerators and Applied Superconductivity Laboratory, L.A.S.A., via F.lli Cervi 201,
I-20090 Segrate, Università degli Studi and National Institute of Nuclear Physics,
Sezione INFN di Milano, via Giovanni Celoria 16, I-20133 Milano, Italy.

Abstract

In this report we review the main topics discussed during the annual Winter Meeting of the American Nuclear Society, ANS, held in Reno, Nevada, USA, on November 10-16, 2001. A brief historical review is presented of the early produced electricity by the Experimental fast Breeder Reactor-I of the Idaho National Engineering and Environmental Laboratory, INEEL, presently site of Department of Energy, DOE, USA. Some definition and neutronic parameters involved in *thermal* and *fast breeder* nuclear reactor technology are reported in some details.

The possible applications of Accelerator Driven System (ADS) technology using high-energy and high-intensity proton-accelerators for Nuclear Transmutation of rad-waste are described. Some relevant concepts regarding nuclear reactor cooling by liquid metals, like Na-K, Pb, Pb-Bi eutectic (LBE) and chemical-physical data concerned are also discussed. The use of nuclear energy could lead to an almost complete substitution of presently used fossil fuels like coal, oil and methane, with the highly echo-compatible "hydricity" coming from the use of "liquid hydrogen", as ultimate clean fuel for energy production and any kind of transportation vehicle. Some space is devoted to show that hydrogen fuel presents either less or comparable hazardness to more common gaseous fuels like methane and propane.

The Hindenburg tragedy was due to the high flammability of the envelope of the Zeppelin air-ship and not to the presence of huge amounts of hydrogen gas itself. Finally, are presented some relevant examples of *non-energetic applications of radionuclides and radioactivity* in industry, research and life sciences.

PACS: 89.30.+f

*Published by SIS-Pubblicazioni
Laboratori Nazionali di Frascati*

1 PREMESSA

Il tradizionale (annuale) Winter Meeting dell'American Nuclear Society, si è tenuto a Reno, Nevada, USA, dal 10 al 16 novembre 2001 ¹⁾. Il Convegno è stato dedicato al cinquantenario della “Nuclear Generated Electricity” mediante l'Experimental Breeder Reactor-I, **EBR-I**, della National Reactor Testing Station nell'Idaho, sede attuale del prestigioso Idaho National Engineering and Environmental Laboratory, **INEEL**, del Department of Energy, DOE, USA.

Durante il Convegno si sono tenuti due **Embedded Topical Meetings**: il primo intitolato “*Practical Implementation of Nuclear Criticality Safety*”, organizzato da Francis Alcorn (BWXT Technologies), Stephen M. Browman (ORNL), Fitz Trumble (Westinghouse), Kevin D. Kimball (NYSYS Corporation) ed il secondo “*Accelerator Applications/Accelerator Driven Transmutation Technology and Applications '01 (AccApp/ADTTA'01)*”, organizzato da Burton Richter (SLAC), Greg Van Tuyle (LANL) e L. Warrem Funk (Jefferson Lab).

I partecipanti al Convegno sono stati più di mille, con varie centinaia di relazioni ad invito, presentazioni orali, poster sessions, panels e riunioni dei vari Comitati e Divisioni. Dato il grande numero di presentazioni orali si sono tenute numerose sessioni parallele.

Durante il Convegno è stata organizzata un'imponente mostra di ditte impegnate nel settore *dell'impiego pacifico dell'energia nucleare e delle radiazioni ionizzanti* provenienti da quasi tutti i Paesi del mondo compresa l'Italia. A parte le ditte specializzate nella costruzione di impianti nucleari da ricerca e di potenza, vi erano ditte impegnate nella realizzazione di impianti di sicurezza, di monitoraggio ambientale, di rivelatori di radiazioni, nella pubblicazione di materiale tecnico/scientifico. Ricordiamo in ordine alfabetico Argonne National Laboratory, Bartlett Nuclear, Bechtel SAIC Company, BWXT Idaho-LLC, COGEMA, CPL a Progress Energy Company, CS Engineering, DOE-Office of Nuclear Energy-Science and Technology, Duratech, EXCEL Service Corporation, INEEL, Japan Nuclear Cycle Development Institute, Florida Power & Light, Framatome ANP, Kinometrics, North Atlantic Energy Service Corp-Seabrook, Nuclear Management Company, NYSYS Corporation, Vietnamese-American Scholarship Fund, Westinghouse Safety Management Solutions, nonché altre 100 associazioni e laboratori di ricerca provenienti da ogni parte del mondo.

2 EXPERIMENTAL BREEDER REACTOR-I: EBR-I

Un qualsiasi *reattore nucleare termico* dei modelli principali, quali Boiling Water Reactor (**BWR**), Pressurized Water Reactor (**PWR**), HTGR, CANDU e l'obsoleto USSR RBMK-1000, è *sempre dotato di moderatore* per termalizzare i neutroni, i quali presentano generalmente le massime sezioni d'urto di “fissione” ed anche di “cattura radiativa” a basse velocità (legge dell'inverso della velocità) e deve possedere quindi uno spettro di neutroni con energia minore di 1 eV ²⁾. I reattori di tipo BWR e PWR sono ad acqua leggera (**LWR**). I reattori PWR sono più diffusi dei BWR, in un rapporto di ca. 2:1.

Va subito precisato, che il caso dei *reattori veloci* al ²³⁹Pu è più complesso rispetto a quelli ad ²³⁵U, in quanto la sezione d'urto di tale nuclide presenta un *picco di risonanza* con

sezione d'urto pari a ca. 3150 barn a 0.296 eV ($\sigma_{\text{tot}} = 5300 \pm 100 \text{ barn}$)² p.14,3,4), molto superiore a quella di fissione termica (1 barn = 10^{-28} m^2).

Va anche precisato che nell'uranio di miscela isotopica naturale, o comunque arricchita in ^{235}U , è presente in percentuale minore - ma non trascurabile - anche l'isotopo ^{234}U , il quale non è fissile (se non con bassissima sezione d'urto), ma presenta una sezione d'urto di cattura radiativa affatto trascurabile ($\sigma_{\text{th}} = 98 \text{ barn}$)⁵⁾ che da un lato contribuisce alla formazione di altro ^{235}U , mediante la reazione nucleare: $^{234}\text{U}(n,\gamma)^{235}\text{U}$, ma che comporta un assorbimento indesiderato di neutroni da parte del combustibile (si tratta cioè di un "veleno nucleare" o "nuclear poison"). Durante le procedure di arricchimento isotopico dell'uranio naturale in ^{235}U , si ottiene infatti un arricchimento collaterale anche in ^{234}U . Nella trattazione successiva per ragioni di semplicità, tutti gli effetti e le reazioni nucleari dovute al ^{234}U non verranno presi in considerazione.

I neutroni presentano una distribuzione di energia cinetica (velocità) - in prima approssimazione - maxwelliana. I neutroni termici veri e propri (i.e: 293 K) non sono relativistici ed hanno un'energia di 0.0253 eV, come si può ricavare dall'espressione dell'energia "più probabile" $E = kT = \frac{1}{2} m_n v^2$, che corrisponde al "massimo" della distribuzione, pari ad una velocità v dei neutroni di 2200 m/s ed un'energia "media" di 0.0379 eV = $3/2 kT$, pari a 3300 m/s (dove $k = R/N_a = 1.380662 \cdot 10^{-23} \text{ J/K}$ e' la costante di Boltzmann ed m_n è la massa a riposo del neutrone = $1.6749543 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$). Peraltro, per alimentare un reattore nucleare termico, *non e' necessario utilizzare uranio arricchito* in ^{235}U . Il reattore nucleare Canadese, Canadian Deuterium Uranium, **CANDU**, da 508 MW(e), utilizza U di composizione isotopica naturale ed acqua deuterata, D_2O come moderatore²⁾.

Il reattore nucleare termico che provoco' il grave "incidente di Chernobyl", di tipo **USSR RBMK-1000** - attualmente obsoleto - era dotato di moderatore di *grafite*, materiale che si rivelo' la causa principale dell'incidente (vedi seguito), oltre a non essere dotato di strutture di contenimento del "core" del combustibile. Attualmente nella Federazione Russa sono in fase di progettazione reattori PWR di concezione avanzata, analoghi ai modelli occidentali, designati dalla OBKM (Experimental Bureau of Mechanical Engineering) con le sigle ABV-60, KLT-150, UVR-1500 e VPBER da 600 a 1800 MW(e). Tali reattori raffreddati e moderati ad acqua, vengono denominati genericamente con la sigla **VVER** e sono progettati con potenze di 440, 640, 1000, 1500 e 1800 MW(e).

L'High Temperature Gas Reactor, **HTGR**, è un reattore nucleare a gas, realizzato dalla General Atomics Company (ora GA Technologies, USA), dotato di sistema di contenimento in cemento ed impiega un moderatore di grafite ed elio come gas di raffreddamento (ne e' in funzione un esemplare a Fort St. Vrain, Colorado, USA)²⁾.

2.1 Gli albori dell'energia elettronucleare

Il **20 dicembre 1951**, mediante le turbine a vapore azionate dal *reattore nucleare veloce autofertilizzante* EBR-I, furono illuminate 4 lampadine da 200 watt. Il giorno successivo, 21 dicembre 1951, l'intero edificio che ospitava il reattore nucleare fu alimentato con una potenza di 100 kwatt elettrici^{1,6)}.

Il primo reattore nucleare a neutroni veloci “autofertilizzante”, l’EBR-I, nato da un’idea di Enrico Fermi e Walter Zinn del 1948-49, si basava sul principio che l’ ^{238}U (non fissile ad energie termiche), che costituisce la quasi totalità (ca. 97 %) dell’uranio usato per la produzione di energia in reattore nucleare termico (a parte il CANDU), si converte mediante cattura radiativa ($\sigma_{\text{th}} = 2.70$ barn) in ^{239}U ⁵⁾, il quale decade mediante due emissioni β^- successive in ^{239}Pu , secondo lo schema seguente semplificato ^{5,7-16)}:



come avevano dimostrato sperimentalmente nel gennaio 1941 i chimici nucleari Glen(n) Theodor Seaborg, Edwin Mattison Mc Millan ed Arthur Wahl, coadiuvati dallo spettroscopista nucleare Joseph W. Kennedy e dal fisico italiano Emilio Segrè, irraggiando e processando chimicamente campioni massivi di U (i.e: fino a ca. 1 kg) mediante neutroni secondari prodotti per irraggiamento di bersagli di Be con il fascio di deuteroni del Ciclotrone di Berkeley (realizzato da John J. Livingood ed Ernest Lawrence) e successivamente *termalizzati* avvolgendo l’uranio con involucri di paraffina, col metodo ideato in anni precedenti in Italia da Enrico Fermi e dai suoi collaboratori dell’Istituto di Fisica di via Panisperna (Roma).

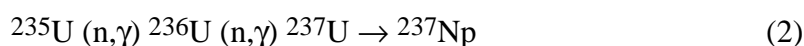
L’uranio era all’epoca un materiale estremamente difficile da reperire, non perché fosse particolarmente raro in natura ma in quanto - seppur scoperto ed isolato chimicamente da Klaproth nel lontano 1789 - aveva avuto per più di un secolo impieghi estremamente marginali e limitati alla ricerca scientifica, essenzialmente per studi sulla fosforescenza dei suoi sali, come sorgente di raggi X ed - a partire dai primi anni del ‘900 - come sorgente di ^{226}Ra , dopo la scoperta di quest’ultimo da parte dei Curie. Va ricordato che lo stesso Enrico Fermi aveva fornito al gruppo di ricercatori di Berkeley i 5 kg di U utilizzati nei numerosi esperimenti che questi compirono fra la fine del 1940 ed i primi mesi del 1941 ¹⁷⁾.

Il ^{239}Pu così prodotto, *e’ a sua volta fissile*, con una sezione d’urto di fissione ($\sigma_{\text{fiss}} = 742.5$ barn), perfino superiore a quella del ^{235}U ($\sigma_{\text{fiss}} = 582.2$ barn) ^{2,5)} e può quindi contribuire in maniera sostanziale alla produzione di ulteriore energia nucleare da fissione, *incrementando la resa globale del processo di un fattore pari a ca. 70-80* (i.e: processo detto di “breeding” o *autofertilizzazione*). In realtà, anche in un reattore nucleare termico il contributo alla formazione di energia da parte del Pu prodotto (e di altri attinoidi fissili minori, MA) si può considerare dell’ordine del 20 % ²⁾. Tuttavia il materiale fissile prodotto in reattore nucleare termico risulta globalmente inferiore rispetto a quello utilizzato e consumato. Si tratta quindi, in questo caso, di un reattore nucleare *non fertile*, caratterizzato cioè da un “fattore di conversione” $c < 1$ ^{7-15,16 p. 206)}.

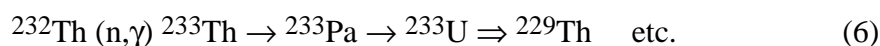
Per sua natura, un *reattore nucleare veloce autofertilizzante raffreddato a metallo liquido* (Liquid Metal Fast Breeder Reactor, **LMFBR**) “*deve*” essere *privo di moderatore* e presenta uno spettro di neutroni con un’energia media di ~ 150 keV ⁵⁾. Bisogna precisare che - come già accennato - oltre al ^{239}Pu , nei reattori nucleari veloci di potenza ad alta densita’ di flusso (es: **EBR-II** e Fast Flux Test Facility, **FFTF**, di Hanford, Washington, USA), si formano *altri attinoidi fissili* con sezioni d’urto di fissione apprezzabili, che possono

incrementare ulteriormente la resa di breeding quali l' ^{232}U ($\sigma_{\text{fiss}} = 74$ barn), l' ^{233}U ($\sigma_{\text{fiss}} = 531.1$ barn) ed il ^{236}Pu ($\sigma_{\text{fiss}} = 160$ barn) ⁵⁾ ed altri radionuclidi con emivite molto lunghe quali: ^{234}U , ^{236}U , ^{238}Pu , ^{240}Pu , ^{242}Pu e ^{241}Am (Tabelle 1, 2, 3 e 4), che peraltro possono creare notevoli problemi nel ciclo del combustibile, o perché efficienti assorbitori di neutroni per cattura (σ_{th} elevata), o perché emettitori gamma di alta energia (es: il ^{208}Tl , proveniente dal decadimento di ^{236}Pu e ^{232}U emette *fotoni gamma* da 2.6 MeV), o infine perché emettitori di *neutroni di fissione spontanea* che comportano rilevanti problemi di schermatura e radioprotezione. I problemi dovuti a tali radionuclidi risultano tanto più rilevanti, quanto maggiore è la loro concentrazione, che è crescente quanto maggiore è stato il “burnup”, del combustibile ^{2,5,7-16)}. Nel caso di combustibile riprocessato e riutilizzato sotto forma di MOX (mixed-oxide fuel, diossidi dei vari radionuclidi di U e Pu), la composizione isotopica di U e Pu giuoca un ruolo fondamentale nella progettazione e nella gestione del “core” del reattore.

Ad esempio, il radionuclide a lunga emivita ^{237}Np ($t_{1/2} = 2.14 \cdot 10^6$ a) ⁵⁾, si forma prevalentemente attraverso reazioni di cattura radiativa doppia, secondo l'eq. (2), o reazioni indotte da neutroni veloci, del tipo (3):



ed il radionuclide ^{233}U ($t_{1/2} = 2.439 \cdot 10^4$ a) mediante le reazioni (4 e 5) in reattori al $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ (Tabella 1) e la reazione (6) in reattori nucleari al ^{232}Th e misti al Th/U (**Nota:** → decadimento beta⁻ e ⇒ decadimento alfa):



peraltro, il ^{229}Th è a sua volta fissile, con una sezione d'urto apprezzabile ($\sigma_{\text{fiss}} \sim 30$ barn) ⁵⁾.

Di tale radionuclide, molto interessante dal punto di vista metrologico e per le possibili applicazioni biomediche, si riparerà nel seguito ¹⁾.

Dalla (6) risulta peraltro che i reattori nucleari al Th (^{232}Th) sono *autofertilizzanti*, data la formazione del radionuclide fissile ^{233}U . Bisogna precisare tuttavia che il ^{232}Th di per se stesso *non è fissile*, almeno con neutroni termici e quindi può raggiungere la criticalità (dal termine inglese “criticality”) solo se preventivamente irraggiato con neutroni con formazione di ^{233}U , oppure se miscelato con ^{235}U . Bisogna precisare che mentre nel caso di reattore nucleare termico il riciclo del combustibile non è indispensabile (open fuel cycle o “one-touch” cycle), lo è invece nel caso di reattore nucleare autofertilizzante (closed fuel cycle), sia di tipo veloce ad U/Pu, sia di tipo termico ad Th/U. Dei *reattori nucleari al torio* ed al Th/U non si farà ulteriore riferimento nella trattazione seguente.

TAB. 1: Schema semplificato di formazione e trasmutazione dei principali attinoidi (vedi testo) in reattore nucleare ad $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$. Per semplicità viene trascurato il contributo del ^{234}U (vedi testo). **Nota:** \downarrow decadimento β^- , \Rightarrow decadimento α , \uparrow decadimento EC.

^{235}U (n, γ)	^{236}U (n, γ)	^{237}U (n, γ)	(n,2n) ^{238}U
(n,fiss)	\uparrow	\downarrow	
	^{236}Np	(n,2n) ^{237}Np (n, γ)	^{238}Np
	\downarrow		\downarrow
	$^{236}\text{Pu} \Rightarrow$	^{232}U	$^{238}\text{Pu} \Rightarrow$ ^{234}U
	(n,fiss)	(n,fiss)	

TAB. 2: Ulteriori parametri di neutronica per ^{235}U e ^{239}Pu utilizzati come combustibile in reattore nucleare termico ²⁾. La velocità dei neutroni termici ($T = 293\text{ K}$) è di 2200 m/s.

Nota: <average> significa valore medio sull'intero spettro neutronico lento.

Parametro	uranio-235	Plutonio-239
σ_{ass} (2200 m/s)	682 barn	1019 barn
<average>	430 barn	915 barn
σ_{fiss} (2200 m/s)	584 barn	748 barn
<average>	365 barn	610 barn
η (2200 m/s)	2.07	2.11
<average>	2.07	1.90
β (frazione neutroni ritardati)	0.0065	0.0021
emivita neutroni	47 μs	27 μs

Nella Tabella 2, η rappresenta il numero medio di neutroni emessi per ogni assorbimento (ass), dove $\eta = \nu \sigma_{\text{fiss}} / \sigma_{\text{ass}}$ e ν e' il numero medio di neutroni emessi per ogni fissione (fiss). Per assorbimento si intende la somma dei fenomeni di fissione e cattura radiativa, quindi $\sigma_{\text{ass}} = \sigma_{\text{fiss}} + \sigma_{\gamma}$. L'andamento del parametro η per il ^{239}Pu , in funzione dell'energia dei neutroni fra 0.005 e 0.1 eV, può essere reperito in letteratura ² p.230, ³ p.14,4).

Il MOX, oltre alla quasi totalità del ^{238}U iniziale e di ^{235}U incombusto (ca. 1 %), contiene percentuali variabili di ^{232}U , ^{233}U , ^{234}U , ^{236}U , ^{236}Pu , ^{238}Pu , ^{239}Pu , ^{240}Pu e ^{241}Pu . Alcuni di tali radionuclidi sono fissili e contribuiscono efficacemente al BU del reattore, mentre altri sono efficienti assorbitori di neutroni e contribuiscono a diminuire la reattività del

reattore stesso (nuclear poisons). In un MOX tipico proveniente dal riprocessamento di combustibile che ha avuto un BU di 33 GWd/MTHM (Gwatt giorno per tonnellata metrica di combustibile metallico), il contenuto dei radionuclidi fissili ^{239}Pu e ^{241}Pu è dell'ordine del 70 % del Pu totale. Il MOX non presenta caratteristiche chimiche o termotecniche molto diverse dal UO_2 , tuttavia il contenuto variabile dei vari nuclidi di U e Pu influisce in maniera marcata sulla neutronica del "core", specialmente per quanto riguarda i parametri η e β (Tabella 2), pertanto il suo contenuto nel combustibile non supera mai il 30 % (i.e: solo la Francia sembra orientata verso una percentuale così elevata). Il ^{241}Pu , a sua volta fissile, presenta una sezione d'urto simile a quella del ^{239}Pu , seppur inferiore di un fattore globale di scala dell'ordine di ca. $2.3 \cdot 10^3$ p.16).

TAB. 3: Energia ottenibile (in MeV) per ogni fissione per alcuni radionuclidi fissili mediante neutroni termici (term), veloci (fast) e da 14 MeV ²⁾.

Nota: in genere, per neutroni da 14 MeV l'energia di fissione è superiore di ca. il 10 %.

Nuclide	MeV	Nuclide	MeV	Nuclide	MeV
^{233}U term	200	^{238}U fast	209	^{241}Pu term	213
fast	201	14 MeV	230	fast	214
14 MeV	225				
^{234}U fast	202			^{242}Pu fast	216
^{235}U term	203	^{239}Pu term	211	^{232}Th fast	197
fast	203	fast	212	14 MeV	217
14 MeV	228	14 MeV	238		
^{236}U fast	205	^{240}Pu fast	211	^{237}Np fast	204

Il ^{239}Pu , così come i ^{240}Pu , ^{241}Pu e ^{242}Pu presentano numerose ulteriori risonanze ad energie maggiori, fino ad oltre 50 eV ³ p.16). La sezione d'urto decresce poi rapidamente con la legge dell'inverso delle velocità fino ad energie di neutroni di ca. 1 MeV. Per energie di neutroni fino a 50 MeV, si presentano fluttuazioni, ma la sezione d'urto totale non supera mai i ca. 7.5 barn ³ p.18).

Per quanto riguarda i fenomeni di assorbimento per risonanza, bisogna ricordare che essi sono più o meno efficaci in quanto influenzati dalla temperatura del combustibile, che sposta l'energia di risonanza per effetto Doppler termico.

Le sezioni d'urto di fissione dei radionuclidi di Pu risultano massime per numeri di massa dispari (i.e: 237, 239, 241), così come quelle dei radionuclidi di U (i.e: 233, 235), in quanto tali elementi hanno numero atomico Z pari, come viene previsto peraltro dal modello a shell del nucleo atomico. L'energia ottenibile (Q) per ogni fissione, espressa in MeV, dai principali radionuclidi fissili di U, Th, Pu ed Am, è riportata in Tabella 3, per neutroni termici, veloci e da 14 MeV (da generatore di neutroni veloci) ²⁾.

TAB. 4: Catena di transuranici ottenuti in un reattore nucleare ad $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$.

Nota: \rightarrow decadimento β^- , \Rightarrow decadimento α , \leftarrow decadimento EC, sf fissione spontanea ²⁾.

U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es
235 \Rightarrow (n, γ)							
236 \Rightarrow (n, γ)							
237 \rightarrow (n, γ)	237 \Rightarrow (n, γ)						
238 \rightarrow (n, γ)	238 \rightarrow (n, γ)	238 \Rightarrow (n, γ)					
239 \rightarrow (n, γ)	239 \rightarrow (n, γ)	239 \Rightarrow (n, γ)					
240 \rightarrow (n, γ)	240 \rightarrow (n, γ)	240 \Rightarrow (n, γ)					
		241 \rightarrow (n, γ)	241 \Rightarrow (n, γ)				
		242 \Rightarrow (n, γ)	\leftarrow 242 \rightarrow (n, γ)	242 \Rightarrow (n, γ)			
		243 \rightarrow (n, γ)	243 \Rightarrow (n, γ)	243 \Rightarrow (n, γ)			
		244 \Rightarrow (n, γ)	\leftarrow 244 \rightarrow (n, γ)	244 \Rightarrow (n, γ)			
Cf Cnt'		245 \rightarrow (n, γ)	245 \rightarrow (n, γ)	245 \Rightarrow (n, γ)			
249 \Rightarrow ,sf (n, γ)		246 \rightarrow (n, γ)	246 \rightarrow (n, γ)	246 \Rightarrow (n, γ)			
250 \Rightarrow ,sf (n, γ)			247 \rightarrow (n, γ)	247 \Rightarrow (n, γ)			
251 \Rightarrow (n, γ)				248 \Rightarrow ,sf (n, γ)			
252 \Rightarrow (n, γ)	Es Cnt'			249 \rightarrow (n, γ)	249 \rightarrow (n, γ)	249 \Rightarrow (n, γ)	
253 \rightarrow (n, γ)	253 \Rightarrow (n, γ)	Fm cnt'		250 sf (n, γ)	250 \rightarrow (n, γ)	250 \Rightarrow (n, γ)	
254 sf (n, γ)	254 m,g \rightarrow (n, γ)	254 \Rightarrow (n, γ)		251 \rightarrow (n, γ)	251 \rightarrow (n, γ)	251 \Rightarrow (n, γ)	
255 \rightarrow (n, γ)	255 \rightarrow (n, γ)	255 \Rightarrow (n, γ)				252 \Rightarrow (n, γ)	
256 sf	256 m,g \rightarrow (n, γ)	256 g \Rightarrow ,sf (n, γ)				253 \rightarrow (n, γ)	253 \Rightarrow (n, γ)
	257 sf	257 \Rightarrow (n, γ)					

In Tabella 4, sono riportate – in maniera semplificata - le principali reazioni nucleari che avvengono in reattore nucleare termico; si possono quindi formare mediante cattura radiativa multipla e decadimento beta, anche radionuclidi di californio, einsteinio e per ultimo fermio (^{254}Fm , ^{255}Fm , ^{256}Fm e ^{257}Fm), elemento di numero atomico $Z = 100$. Il decadimento α e la fissione spontanea di numerosi di tali radionuclidi, contribuisce ovviamente a rendere molto più complesso tale schema semplificato. Come nota storica possiamo ricordare che l'ultimo elemento che si forma nel ciclo del combustibile nucleare per cattura neutronica, il fermio (Fm), fu dedicato allo scopritore della cattura neutronica stessa Enrico Fermi, prima che si conoscesse tale fenomeno. Per questo, gli elementi di $Z > 100$ sono spesso denominati trans-fermici.

Si noti che l' ^{238}U oltre che mediante il ben noto decadimento α , **decade anche per emissione β^-** ed con bassa probabilità (branching) mediante decadimento doppio beta ($2\beta^-$), come è evidenziato nella letteratura più recente, così come alcuni altri radionuclidi di uranio, quali ^{234}U e lo stesso ^{235}U decadono anche per emissione di cluster di Ne, Mg ed altri ^{5,8}).

L'intera storia dei primi esperimenti con EBR-I e' stata tracciata da uno dei partecipanti all'impresa, l'81-enne Leonard Koch, che diventò project manager del reattore nucleare veloce successivo, l'EBR-II, che operò allo Argonne National Laboratory (ANL, USA), raggiungendo picchi di potenza di 1 Mwatt per litro di "core" e fu decommissionato nel 1994 (<http://www.anlw.anl.gov>), avendo esaurito brillantemente il suo compito di R&D ^{1,6}).

3 SISTEMA BINARIO sodio-potassio, Na-K, e nuovi METALLI LIQUIDI. Diagrammi di stato di miscele binarie a P e T costante. Punto eutettico, punto peritettico, determinazione del punto eutettico mediante tempo di raffreddamento e curva di raffreddamento di una miscela binaria

Il metallo liquido originario di raffreddamento di EBR-I era costituito da una miscela binaria di sodio e potassio (Na-K) di composizione "eutettica", operante a temperature di regime variabili fra 250 e 350 °C. Per quanto riguarda la scelta dell'eutettico Na-K come fluido di raffreddamento del reattore nucleare EBR-I, bisogna ricordare che tale miscela e' *liquida a temperatura ambiente alla pressione di 1 atm* ed ha un comportamento – in assenza di aria od umidità – simile a quello del mercurio, oltre a possedere un'elevata conducibilità termica ed elettrica tipica dei metalli alcalini del 1° Gruppo della Tavola Periodica. Sodio e potassio sono metalli estremamente comuni e di basso costo, caratterizzati purtroppo da una densità estremamente bassa (minore di quella dell'acqua). Il sodio puro ha un punto di fusione normale di 97.8 °C ed il potassio di 63.65 °C.

Il sistema binario Na-K presenta peraltro anche un "punto di fusione incongruente" o "peritettico", che non permette l'isolamento di una fase solida di tale composizione. Un solido di questo tipo non può esistere in equilibrio col proprio liquido in quanto si decompone a temperatura inferiore al suo punto di fusione ¹⁹⁻²¹). La presenza di un punto peritettico è peraltro di scarsa rilevanza in quanto non pregiudica le prestazioni del sistema Na-K.

3.1 Regola delle Fasi di Gibbs

Per trattare il comportamento di sistemi multifasici liquido-solido, e' necessario fare alcune premesse. In una miscela formata da C componenti e da F fasi, nella quale avvengono R reazioni chimiche, le Regola delle Fasi di Gibbs¹⁹⁻²¹⁾, afferma che il “numero di gradi di libertà” o *varianza* V (numero di variabili termodinamiche indipendenti, cioè che possono essere modificate contemporaneamente) è data dalla relazione (7):

$$V = [C - R] - F + 2 \quad (7)$$

Il diagramma di stato di un sistema a due componenti ($C=2$) con $R=0$ deve essere rappresentato quindi in tre dimensioni (P , T , composizione espressa in frazione molare). Da tale diagramma possono esser ottenute delle sezioni della T in funzione della composizione a P costante, oppure della P in funzione della composizione a T costante.

Nella Figura 1 è riportato il diagramma di fase (a pressione P costante) di una miscela binaria ($C=2$) formata da due componenti A e B , fra i quali non avvengono reazioni chimiche ($R=0$) e che danno luogo ad una “miscela eutettica” di composizione E , con “punto di fusione minimo” a temperatura T_E . Nel punto “eutettico” la temperatura di fusione della miscela (T_E) è inferiore rispetto a quella dei singoli componenti puri (T_A e T_B) (dal greco eutettico significa infatti “fusione facile”). In tale punto il sistema è trifasico ($F=3$), perché coesistono una fase liquida ($A + B$) e due fasi solide A e B , quindi è monovariante ($V=1$). Conseguentemente, fissata la pressione P , risulta determinata univocamente la temperatura di fusione (o viceversa). E' importante rilevare che nel punto eutettico di un sistema binario, *non si ha la formazione di una specie chimica vera e propria di composizione E , ma semplicemente una “soluzione solida” - talvolta denominata “conglomerato” - delle due fasi solide A e B .* In tal caso, osservando con un semplice microscopio ottico tale miscela eutettica, si possono identificare infatti cristalli omogenei delle due fasi A e B , ben distinti fra loro. *Esistono peraltro casi in cui due solidi formano una soluzione liquida “continua” (a miscelazione completa) priva di punti eutettici, almeno in un certo intervallo di composizione. Di tali sistemi non parleremo nel seguito.* Bisogna precisare inoltre che secondo la regola delle fasi di Gibbs, per componenti non si devono intendere necessariamente degli elementi puri, ma più in generale delle specie chimiche di composizione ben definita. Se il numero di componenti C risulta maggiore di 2, la rappresentazione grafica dei diagrammi di stato risulta più complessa. Per *sistemi ternari* ($C=3$) non reagenti ($R=0$), il sistema è descritto da superfici giacenti in un prisma retto a P (o T costante), a base triangolare equilatera. Le sezioni *orizzontali* di tale prisma sono diagrammi ternari a P costante sui quali le isoterme sono rappresentate come curve di livello (o viceversa le isobare in diagrammi a T costante)^{21 p. 194-195}. I diagrammi ternari sono quindi dei triangoli equilateri sui cui lati sono riportate *in senso orario* le composizioni dei componenti in frazione molare (da 0 a 1: metodo di Roozeboom), oppure le frazioni molari dei vari componenti vengono fatte corrispondere ai segmenti che congiungono perpendicolarmente il punto considerato nel diagramma con i lati del triangolo (in questa rappresentazione, la somma di tali segmenti - e quindi l'altezza del triangolo - deve essere uguale ad 1: metodo di Gibbs).

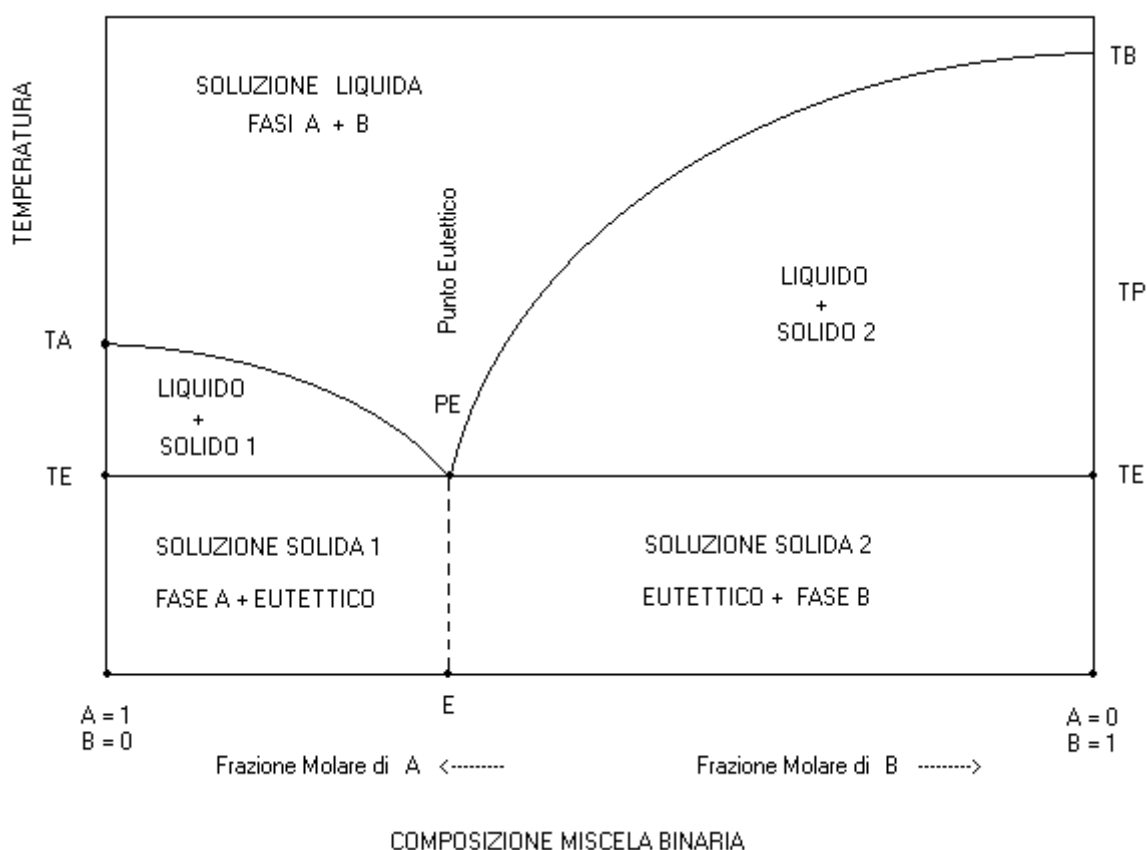


FIG. 1: Diagramma di stato liquido-solido, a pressione P costante, di un tipico sistema binario dotato di un punto eutettico (PE) a “punto di fusione minimo”. Il diagramma riporta la temperatura di fusione in funzione della frazione molare dei componenti A e B. Nel sistema non si verificano reazioni chimiche e non si formano quindi composti intermetallici.

Per la “determinazione sperimentale” del punto eutettico di una miscela binaria, se ne determinano le “curve di raffreddamento” per varie composizioni, mantenendo costante la massa totale dei componenti e misurando i “punti di arresto” del raffreddamento, cioè i punti nei quali la *temperatura del sistema rimane costante* durante la transizione di fase liquido-solido (inizio della solidificazione). A parità di massa della soluzione di partenza, il “tempo di arresto” sarà *massimo* in corrispondenza della composizione eutettica E, in quanto sarà massima la massa di liquido che deve solidificare (a composizione costante). Nelle “curve di raffreddamento”, i “pianerottoli” che corrispondono ad una transizione di fase a composizione costante e quindi T costante, diventano di “durata” tanto maggiore, tanto più ci si avvicina alla composizione eutettica E, sia partendo dalla fase A in eccesso, sia partendo dalla fase B in eccesso.

E’ possibile a questo punto costruire un grafico che riporta il “tempo di raffreddamento”, o “tempo d’arresto eutettico” in funzione della composizione della miscela, del tipo rappresentato nella Figura 2 (triangolo di Tammann).

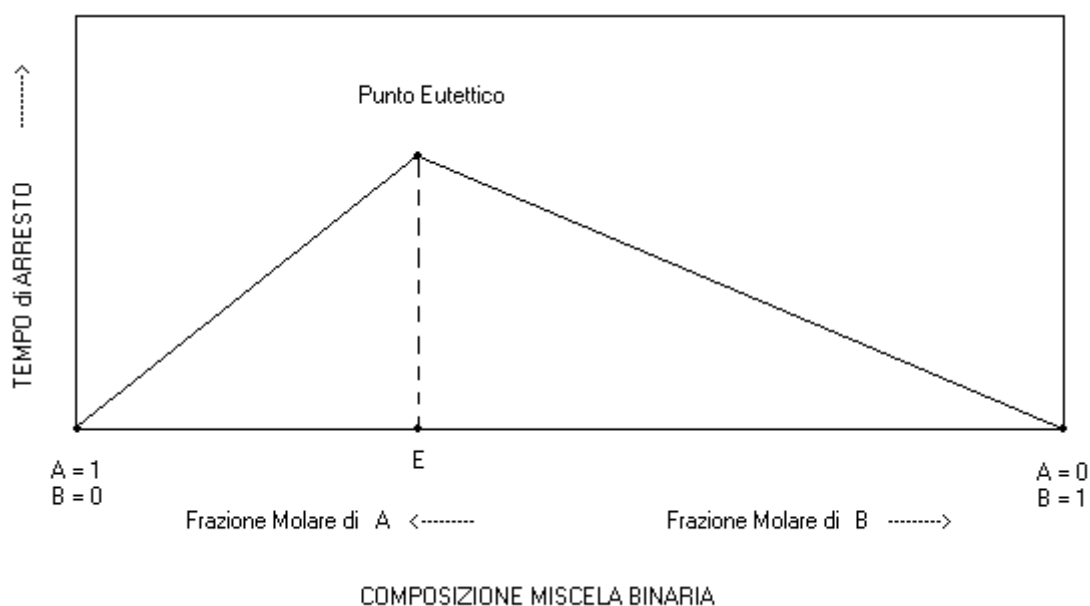


FIG. 2: Diagramma di “arresto eutettico” a pressione P costante di un sistema binario con un singolo punto eutettico, quale quello rappresentato in Figura 1. Il punto di composizione eutettica E , a “punto di fusione minimo”, presenta il massimo tempo di raffreddamento del liquido (a parità di massa iniziale), durante la transizione liquido-solido (solidificazione).

Nel caso non avvengono reazioni chimiche ($R=0$, come nel caso del sistema Na-K), nel punto eutettico del diagramma di fase T in funzione della composizione a P costante (oppure P in funzione della composizione a T costante) “coesistono tre fasi” (Na solido, K solido e Na-K liquido) e quindi per la “Regola delle Fasi” (7), il “numero di gradi di libertà” o varianza” V del sistema risulta unitario: $V = 2 - 2 + 2 = 1$. Ciò significa che fissando la pressione P , il sistema risulta “invariante” rispetto alla temperatura T_E (temperatura eutettica) e la temperatura non può variare durante la solidificazione, se non con la scomparsa di almeno una delle fasi, cioè quella a “potenziale chimico maggiore”, ossia la soluzione liquida di composizione eutettica, come è riportato ad esempio nelle Figure 1 e 3^{19,20}).

La Figura 3, rappresenta ad esempio schematicamente il diagramma binario ($C=2$) del sistema silice-allumina ($\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$), nel quale le fasi solide sono *crystalite* (solido 1), *crystalite + mullite* (solido 1 + solido 2), *mullite* (solido 2) e *mullite + corindone* (solido 3).

Il composto binario *mullite* ha formula minima $3 \text{Al}_2\text{O}_3 \bullet 2 \text{SiO}_2$ e presenta anche un “punto di fusione incongruente”, detto “peritettico” (TP). Il termine “incongruente” significa che non esiste una specie chimica ben definita solida all’equilibrio col proprio liquido, bensì il solido si decompone all’inizio della solidificazione. A temperature ancora inferiori rispetto a T_E , si forma un’ulteriore fase solida (non rappresentata nello schema) costituita da *tridimite + mullite*^{20 p.406}).

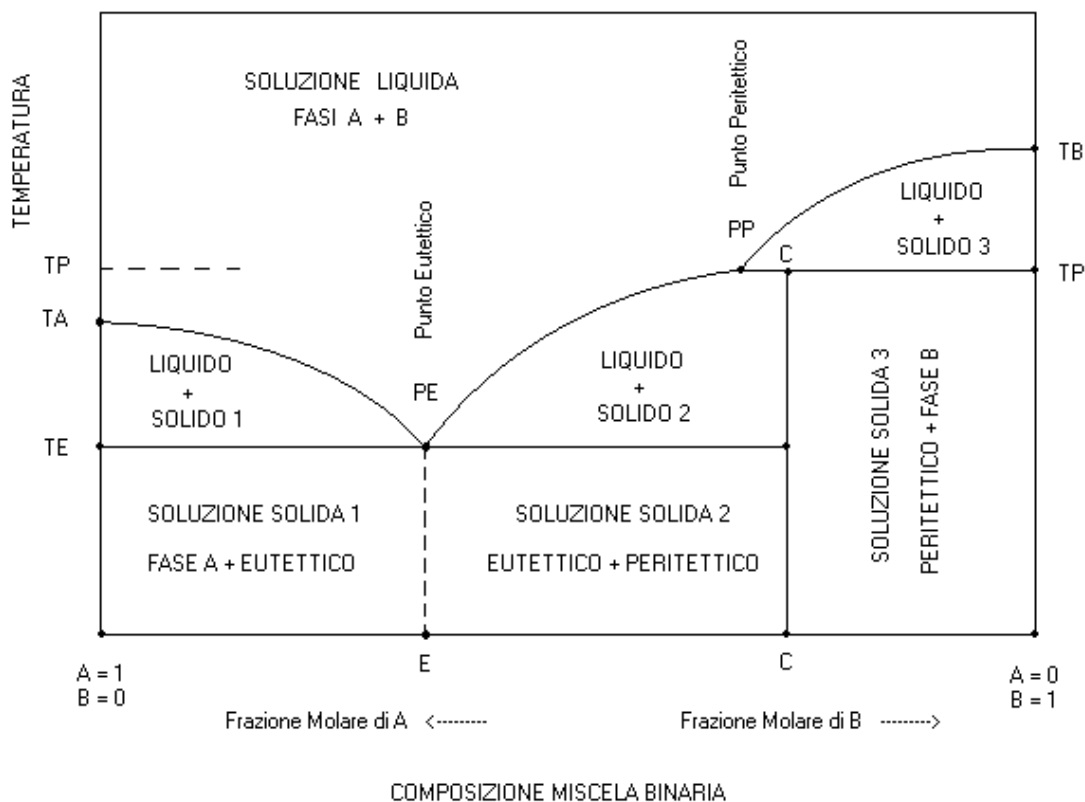


FIG. 3: Diagramma di stato, a pressione P costante, di un tipico sistema binario dotato di un punto eutettico (PE) a “punto di fusione minimo” e di un punto peritettico (PP) a “punto di fusione incongruente”. Il diagramma riporta la temperatura di fusione in funzione della frazione molare dei componenti A e B. La miscela di composizione C non corrisponde all’esistenza di un reale composto intermetallico (vedi Figure 4 e 5). I punti PE e PP sono monovarianti. Questo diagramma è tipico dei sistemi binari Na-K (nel quale il PP è a destra rispetto al PE) e Pb-Bi (nel quale il PP è a sinistra rispetto al PE).

Il sistema Na-K quindi non è descritto accuratamente dalle Figure 1 e 2, in quanto possiede anche un punto “peritettico”. Un diagramma semplificato temperatura-composizione di un sistema binario (a pressione costante) dotato di un punto eutettico (PE) ed un punto peritettico (PP) è riportato appunto in Figura 3. La composizione è data - come d’uso - in funzione della frazione molare χ dei due componenti la miscela, con il vincolo che $\chi_1 + \chi_2 = 1$. Sia nel punto PE che nel punto PP il sistema è monovariante ($V = 1$), quindi fissando la pressione, la temperatura rimane determinata. I sistemi di questo tipo più noti (rappresentati schematicamente in Figura 3) sono appunto il sistema Na-K ed il sistema Pb-Bi, del quale si parlerà del seguito in maggiore dettaglio.

Si noti che non necessariamente la composizione del punto peritettico (PP) coincide con la composizione della fase C, in quanto si può supporre che la composizione C corrisponda alla presenza di un massimo “virtuale” nella curva PE-PP, analogo a quello che si riscontra

nella Figura 4, tipica di un sistema binario, che dia luogo alla formazione di una “specie chimica” o di un “composto intermetallico” di composizione stechiometrica ben definita C, con un punto di fusione “massimo relativo” (TC) e due punti eutettici PE1 e PE2, entrambi a “punto di fusione minimo”.

Il punto di fusione del “composto intermetallico” C presenta un “massimo relativo” nel diagramma di stato ed il suo punto di fusione è “congruente”, cioè il “composto solido” esiste in equilibrio col proprio liquido e con una composizione stechiometrica definita ! Quando si verifica una situazione di questo tipo, la specie di composizione C presenta normalmente un rapporto molare fra i componenti esprimibile mediante numeri interi semplici, come avviene nei comuni composti chimici, che seguono le leggi delle proporzioni definite e multiple di Dalton (i.e: daltonidi). In questo caso l’andamento delle “curve di raffreddamento” della miscela in funzione della composizione, permette di determinare la composizione delle due miscele di composizione eutettica con “punti di fusione minimi” TE1 e TE2, come è rappresentato nella Figura 5.

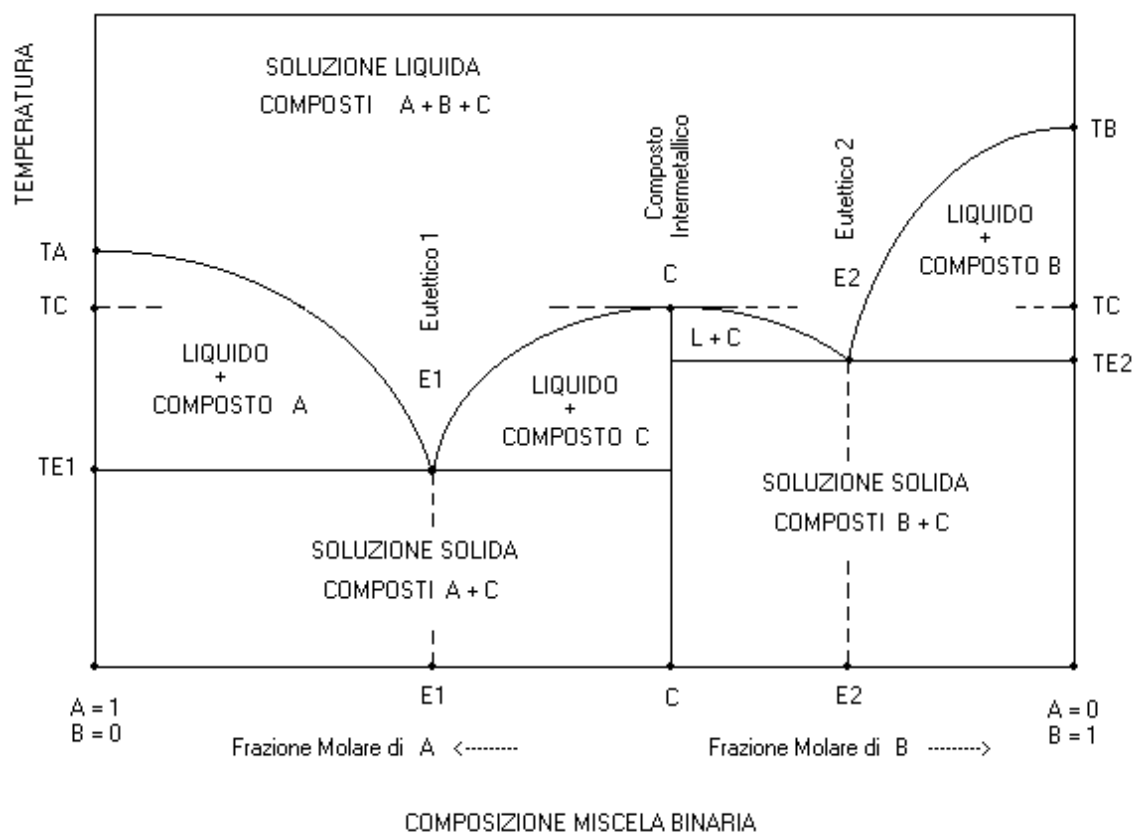


FIG. 4: Diagramma di stato a pressione P costante di un tipico sistema binario dotato di due punti eutettici (PE1 e PE2), dovuti al fatto che si ha la formazione di un “composto intermetallico” di composizione C. I punti PE1 e PE2 sono monovarianti. Il diagramma riporta la temperatura di fusione in funzione della frazione molare dei componenti A e B.

La situazione rappresentata in Figura 4 si può spiegare facilmente supponendo che il sistema sia costituito da due sottosistemi binari: il sistema A-C ed il sistema C-B, per ognuno dei quali il diagramma di stato ed il grafico di “arresto eutettico” sono del tipo rappresentato nelle Figure 1 e 2. Bisogna peraltro notare come il composto C possa presentare una temperatura di fusione T_C minore, superiore od intermedia rispetto a T_A e T_B . In genere, tanto più marcato risulta il massimo di composizione C rispetto ai minimi relativi di composizione E1 ed E2, tanto più stabile risulta essere il composto stesso.

Esistono diagrammi binari con formazione di più di un composto intermetallico, così come esistono sistemi complessi dotati di più punti eutettici e peritettici. Punti peritettici a “punto di fusione incongruente” si incontrano spesso in metallurgia e siderurgia degli acciai in particolare. Tipico è il caso del sistema multifasico ferro-ossigeno-carbonio, del quale si parlerà brevemente nel seguito ²¹ p. 240-244).

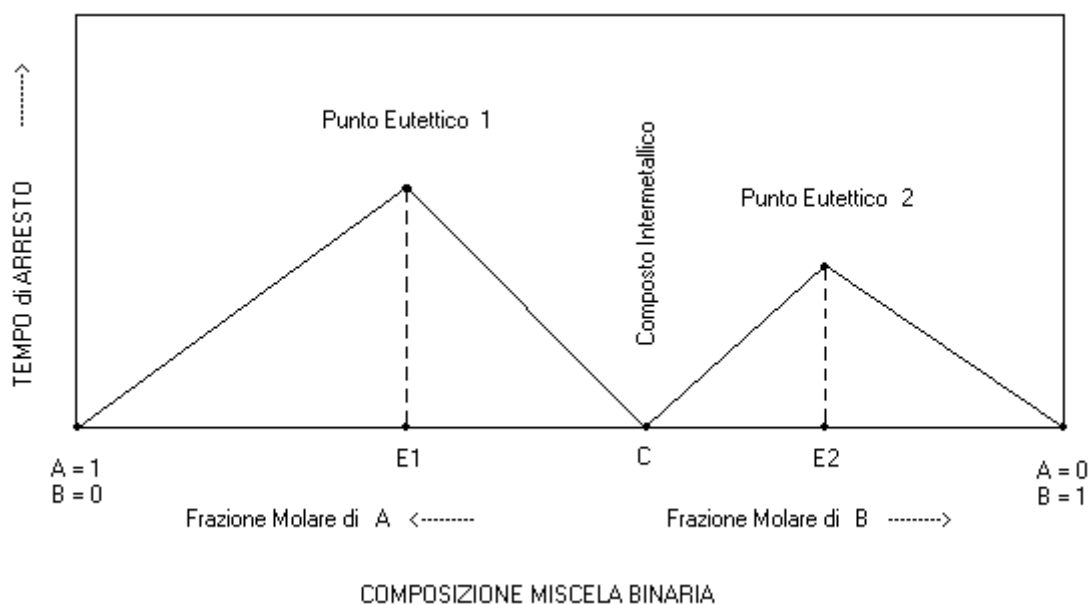


FIG. 5: Diagramma di “arresto eutettico” di un sistema binario con “due punti eutettici”, E1 ed E2, ognuno dei quali e’ rappresentabile con le Figure 1 e 2. I punti di composizione eutettica E1 ed E2, a “punto di fusione minimo”, presentano due massimi nel tempo di raffreddamento del liquido (a parità di massa), durante la transizione liquido-solido (solidificazione) delle due miscele binarie A-C e C-B.

Sappiamo che tutti i *reattori veloci di potenza della prima generazione* (es: PHENIX e SUPERPHENIX) furono dotati di sistemi di raffreddamento al Na-K oppure al Na, che si sono rivelati successivamente la *componente più a rischio di questo tipo di impianti*. Na e K liquidi sono ottimi fluidi di raffreddamento, data la loro elevata conducibilità termica, inoltre tali metalli non presentano eccessivi problemi di corrosione nei confronti dei principali

materiali strutturali. Tuttavia, data l'energia di prima ionizzazione estremamente bassa, tipica dei metalli del I Gruppo della Tavola Periodica degli elementi (5.139 eV per il Na e 4.341 eV per il K), reagiscono in maniera violenta con molti materiali e con acqua ed ossigeno in particolare.

Si può intuire l'estrema pericolosità di un impianto contenente *qualche migliaio di tonnellate* di Na-K, o Na liquido in circolazione forzata ad elevata temperatura (4300 m³ nell'SPX). Ciò ha comportato la chiusura precauzionale nel 1996(8) del reattore nucleare francese-belga-italiano *autofertilizzante a neutroni veloci* SUPERPHENIX (SPX) raffreddato al Na, installato a Creys-Malville in Francia, nella regione dell'Isere, 50 km ad Est di Lyon, a poche decine di chilometri dal confine italiano e svizzero. La chiusura avvenne, su pressione dell'opinione pubblica, dopo *alcuni incidenti di tipo meccanico* avvenuti proprio nel circuito primario di raffreddamento al sodio, che ha subito una fessurazione, senza peraltro che avvenisse alcuna fuoriuscita di radioattività. Questo episodio non deve comunque farci dimenticare che il SUPERPHENIX (SPX) *ha rifornito per un periodo dal 1985 al 1996(8) anche il nostro Paese di energia elettronucleare*, con una potenza installata di 1200 Mwatt elettrici, MW(e) nominali, raggiunti complessivamente per ca. 1 anno ed ha raggiunto mediamente dai 200 ai 600 MW(e). Dal 1985 al 1998 ha prodotto - pur operando in maniera discontinua ed a basso regime - 8.2 TWh di energia elettrica (8.2 miliardi di kWh !). Il PHENIX è tuttora in esercizio.

4 RISCHI, BENEFICI, COSTI, AMBIENTE, SALUTE

L'Italia sopprime da almeno 15 anni al proprio fabbisogno di energia elettrica, importando dal 18 al 20 % di *energia elettronucleare* dai Paesi confinanti e dalla Francia in particolare. L'Italia peraltro ha dato a suo tempo un contributo significativo (partecipazione ENEL 33 %) alla realizzazione del SPX, che è installato a poche decine di chilometri dal confine italiano. In Italia 1 kWh elettrico costa oggi (2001) ca. il doppio rispetto alla media europea e ca. tre volte rispetto alla Francia, Paese che produce più del 85-90 % della propria energia elettrica mediante Centrali Nucleari di Potenza ed è quindi in grado di esportarla nei Paesi confinanti con un notevole bilancio attivo e tornaconto di tipo economico e – ciò che più conta - *strategico*. Dal punto di vista "globale", l'Italia dipende dall'estero per più dell'80 % del proprio fabbisogno energetico, che ha corrisposto ad un esborso, nel solo anno 2000, di ca. 54 mila miliardi di Lire, cioè 28 milioni di EURO, cifra che è destinata ad aumentare dato l'incessante aumento dei consumi (ca. 6 % all'anno) e del costo delle materie prime.

In tutta la propria storia, l'industria nucleare ha provocato in tutto il mondo molte meno vittime rispetto a quelle causate da tutte le altre fonti di potenza per la produzione di energia, comprese le fonti *energetiche dette alternative o rinnovabili*: idrica, eolica, solare, da biomasse, geotermica ²³). Nella stima sono contemplate anche le vittime indotte *a lungo termine* dall'esposizione a radiazioni ionizzanti naturali e di origine antropica ^{2,22,23}), che sono state valutate con ragionevole accuratezza dal rapporto UNSCEAR 2000 delle Nazioni Unite. Limitandoci alla sola Italia, le vittime del disastro idroelettrico del Gleno (1923) sono state 600 e quelle vittime del disastro del Vajont (1963) ca. 2600-3000, senza considerare

l'immenso impatto idrogeologico che la costruzione di tali bacini idroelettrici ha comportato sugli ecosistemi (fauna, flora, attività umane) ed il non trascurabile danno paesaggistico ^{2,22}).

Oggi giorno sono in esercizio nel mondo ca. 480 Reattori Nucleari di Potenza dei quali 145 in Europa, mentre altri 20 sono in costruzione. L'energia elettronucleare soddisfa il 18 % del fabbisogno elettrico mondiale, il 25 % nei paesi dell'OCSE ed il 35 % in Europa (2001). Numerosi altri sono in fase ammodernamento o progettazione. Paesi nordeuropei ad elevato consumo energetico pro-capite (la Svezia è al secondo posto al mondo dopo gli USA come densità di energia impegnata per abitante), non hanno mai interrotto la produzione di energia elettronucleare ed è facile prevedere che in tempi brevi la Finlandia potenzierà i propri impianti portandoli dall'attuale numero di 4 ad almeno 5. Argentina, Brasile, Canada, Corea del Sud, Giappone, Inghilterra, Spagna e Sud Africa stanno procedendo rapidamente nella stessa direzione.

Peraltro, bisogna rilevare come la moratoria alla costruzione di nuovi impianti adottata prudenzialmente da molti Paesi, sia stata di estrema utilità anche se estremamente costosa dal punto di vista ambientale e per la salute umana, in quanto - ad esempio negli USA - la produttività (Fattore di Capacità, vedi capitoli seguenti) degli impianti esistenti è stata aumentata di ca. l'8 % all'anno negli ultimi 15 anni, rappresentando attualmente (2001) ca. il 20 % dell'energia elettrica totale. L'energia elettronucleare attualmente prodotta solo negli USA, evita l'immissione nell'ambiente di ca. 180-200 milioni di tonnellate all'anno di carbone (ed ovviamente la proporzionale quantità di ossidi di zolfo ed azoto). Le problematiche sollevate dagli incidenti di Three Mile Island e Chernobyl - gli unici dotati di una significativa rilevanza dal punto di vista tecnologico ed ambientale - ha stimolato lo studio di soluzioni alternative e tecnologicamente avanzate, abbassando al contempo i costi di esercizio degli impianti stessi, che dagli attuali 1500 USD per kW(e) installato per impianti di III generazione, potrebbero scendere a 1000 USD con impianti di IV generazione, cioè a costi competitivi con gli attuali costi del kW(e) da metano, da olio combustibile o da cicli combinati. Tali costi non tengono ovviamente conto dell'elevatissimo impatto ambientale di queste ultime tecnologie, che incide comunque in ultima analisi sui costi globali. Ad esempio, è stata ormai dimostrata con grande precisione la correlazione fra l'aumento di concentrazione di biossido di carbonio nell'atmosfera negli ultimi 200 anni ed i numero di eventi di "acqua alta" nella città di Venezia. Tali eventi, oltre ai danni oggettivi al patrimonio artistico, all'economia ed alla abitabilità di tale città, comporteranno inevitabilmente ed in tempi ormai non più procrastinabili, costosi interventi di bonifica e prevenzione con l'erezione di barriere antimarea, seguendo metodiche già adottate con grande successo in altre città del Nord Europa (Olanda, Belgio, Danimarca).

Al fine di normalizzare i costi e paragonare l'impatto energetico delle varie fonti di energia, recentemente è stato introdotto il concetto di "emergy" (nonche' transformity, emergy storage, empower, mass emergy, empower density, work and emdollars) per evidenziare l'emergenza energetica alla quale il pianeta Terra è sottoposto in conseguenza del tremendo aumento di domanda, che aumenterà almeno del 50 % entro il 2020, con un prevedibile raddoppio entro il 2050. A tal fine, è stata introdotta da Odum (1988) una insolita unità di misura, il "solar eMergy joule" o sej, per descrivere la produzione, la trasformazione ed il

consumo di energia da varie fonti. La qualità di una metodica per la produzione di “energia”, può essere descritta quindi da un parametro adimensionale (in sej/joule) denominato “trasformita” (transformity), che in pratica risulta unitario per un ipotetica fonte di energia illimitata basata sull’energia del sole e superiore in tutti gli altri casi.

5 REATTORI di NUOVA GENERAZIONE: un accenno

Fra i reattori *III generazione a sicurezza intrinseca (o inerente)*, che hanno già avuto la licenza dall’US Nuclear Regulatory Commission, NRC, ricordiamo l’Advanced Boiling Water Reactor (**ABWR**) della General Electric (1997), il **System 80+** della A-Brown Boveri CENP da 1400 MW(e) (1997) e l’**AP600** della Westinghouse da 600 MW(e) (1998), l’European Pressurized water Reactor (EPR) della Framatom/Siemens da 1525 MW(e), il Gas Turbine Modular Helium Reactor (**GT-MHR**) della General Atomics da 600 MW termici, MW(t) e 286 MW(e), a raffreddamento ad elio, disegnato per operare a temperature fino a 1600 °C^{1,2}). Fra i reattori veloci di nuova concezione, si possono ricordare il PIUS, il IFR ed il PRISM.

In Giappone i primi due ABWR da 1315 MW(elettrici) della TEPCO (Kashiwazaki Karikawa-6, KK-6 e -7, KK-7) sono entrati in funzione rispettivamente nel 1996 e 1997, a 220 km da Tokyo. Sempre in Giappone è in costruzione varie unità di tipo Advanced Pressurized Water Reactor (**APWR**) da 1538 MW(e) (Tsuruga-3 e -4), disegnati per una produzione ed un consumo più efficiente di ²³⁹Pu. Tali unità di potenza superiore a 1000 MW(e) risultano in controtendenza rispetto ai progetti europei ed USA orientati su filiere di reattori di potenza inferiore (100, 350, 600 MW).

I reattori di IV generazione, si basano su una politica lanciata nel 1999 dal DOE, USA, che consiste nel contenere tutte le componenti principali del reattore in un unico involucro di dimensioni relativamente ridotte. Fra tali impianti che entreranno in funzione nei prossimi 20 anni, va citato l’IRIS progettato dalla Westinghouse Electric con significativo contributo tecnologico italiano, nel quale sia il generatore di vapore, sia le barre di controllo e gli attuatori delle stesse sono rinchiusi all’interno di un unico contenitore di acciaio.

Vanno ricordati infine i reattori ad alta temperatura di IV generazione, raffreddati a gas (elio o biossido di carbonio) *a letto di sfere* (Pebble Bed Reactors, **PBR**), studiati prevalentemente in Germania, Cina, USA e Sud Africa. In tali reattori il combustibile è costituito da migliaia di piccole sfere di UO₂ (diametro ca. 1 mm) incapsulate in vari strati di grafite di varia porosità e granulometria (grafite macroporosa e grafite pirolitica) e carburo di silicio come strato più esterno dotato di elevata durezza e resistenza meccanica, a loro volta incapsulate in sfere di grafite di dimensioni maggiori (diametro 50–60 mm). Le barre di controllo sono immerse direttamente nel bagno di ca. 350.000 sfere di combustibile, le quali sono mescolate con ca. 100.000 sfere di grafite senza combustibile (moderatore). Un esemplare di potenza entrerà in funzione in Sud Africa entro il 2006. L’elevata temperatura (e pressione) di esercizio di tali reattori (ca. 850-900 °C, 220-250 atm) potrebbe rendere efficiente la produzione di idrogeno mediante pirolisi catalitica di vapore d’acqua supercritico (vedi capitolo seguente). Infatti a temperature superiori alla temperatura critica (T_c = 374 °C

o 647.3 K, $P_c = 278$ atm) il vapore d'acqua si comporta come un sistema gassoso monofasico, evitando problemi di formazione fra due fasi liquido/vapore e di condensazione per decompressione.

Per quanto riguarda i fluidi di raffreddamento non acquosi (Na, Pb, eutettico Pb-Bi, elio e diossido di carbonio), va precisato che mentre i metalli liquidi sono in genere meno corrosivi dell'acqua nei confronti dei materiali strutturali, il Na - a differenza di Pb e Bi - reagisce violentemente con l'acqua stessa ed ha una densità molto inferiore (maggiori volumi in gioco) rispetto agli altri metalli. I reattori a metalli liquidi, data l'elevata capacità termica, densità e punto di ebollizione degli stessi, sono stati ideati per provocare un rapido (decine di minuti) raffreddamento "passivo" del nocciolo del reattore in caso di incidente, fusione o qualsiasi malfunzionamento.

Un inconveniente dei reattori a gas a raffreddamento ad He, che è doveroso citare, consiste nell'attivazione del ^3He mediante reazioni (n,p) con formazione di ^3T radioattivo (trizio), con una sezione d'urto termica affatto trascurabile di 5330 barn, il cui contributo è comunque circoscritto dalla percentuale isotopica naturale di ^3He estremamente bassa (0.000137 %) ⁵).

Dopo la rievocazione storica della produzione di energia elettronucleare, le varie sessioni del meeting hanno riguardato problemi energetici e tecnologici di rilevanza planetaria di grande attualità, che verranno citati nel seguito.

6 HYDRYCITY e l'assoluzione dell'idrogeno dalla tragedia dell'Hindenburg

La proposta ²⁴), peraltro *non nuova*, consiste nell'utilizzo di energia nucleare per la *produzione di idrogeno liquido* (hydrycity), con l'ambizione di ridurre drasticamente l'immissione nell'atmosfera di *diossido di carbonio* prodotto dalla combustione di *combustibili fossili pesanti* (carbone e olio combustibile) entro il 2030 e di ridurla al 2-5 % del valore attuale entro il 2050, al fine di raggiungere ed oltrepassare gli obiettivi prefissati nella riduzione di questo altri "gas serra" (come i CFC ed i HCFC) nell'atmosfera da parte dei Paesi industrializzati, come auspicato (ma non completamente ratificato da tutti i Paesi) nei vertici mondiali succedutisi nel tempo a Vienna (1985), Montreal (1993) e Kyoto (1997). L'obiettivo minimale auspicato consiste nel raggiungere entro il 2050 una ripartizione fra le varie fonti di energia così riassumibile: 70 % nucleare/rinnovabile, 20 % gas/olio combustibile e 5 % carbone, con una tendenza opposta a quella attualmente perseguita da molti Paesi e dell'Italia in particolare.

Secondo le previsioni, i reattori nucleari della nuova generazione, a sicurezza intrinseca o inerente (passivi), dovrebbero produrre a regime ca. il 50 % di energia elettrica e ca. il 50 % di *idricita'* da utilizzarsi in tutti i veicoli da trasporto e per l'alimentazione di generatori casalinghi di energia elettrica. Per esempio, la Ballard Power Systems, Inc., British Columbia, Canada, ha già brevettato autobus, automobili, motocicli, biciclette, monopattini, generatori casalinghi di energia elettrica da 25 a 250 kwatt, dotati di *celle a combustibile idrogeno* e perfino *stazioni di servizio* per il rifornimento di *idrogeno liquido*. Il prezzo di tali impianti e'

dichiarato essere già' competitivo rispetto a quelli basati su combustibili convenzionali. Le celle ad idrogeno hanno già' raggiunto dimensioni e miniaturizzazioni paragonabili a quelle di un chip da personal computer. Per approfondire maggiormente l'argomento, e' sufficiente consultare i siti web e di posta elettronica della National Hydrogen Association, USA, free email: nha@ttcorp.com, <http://www.HydrogenUS.com/Advocate/ad11vanc.htm> , oppure <http://www.HydrogenUS.com>.

Le stime economiche compiute – necessariamente approssimative - sono le seguenti: per produrre da energia elettrica 1 kg di idrogeno sono necessari 50 kWh, mentre per operare una centrale elettrica ad idrogeno da 100 MW, sono necessarie ogni giorno 52 tonnellate di idrogeno e 416 tonnellate di ossigeno (ipotizzando un rendimento globale della doppia conversione dell'ordine del 93 %). Il prezzo per kW installato e' di 250-350 US\$. Come *sottoprodotti di grande interesse strategico* si hanno 15 ton/anno di *acqua pesante*, D₂O, arricchita al 99.8 % (grado nucleare), per 100 MW installati e 416 ton/giorno di *ossigeno liquido*, composto di estremo interesse nell'industria siderurgica. Una trattazione approfondita dei costi e delle prospettive d'impiego dell'idrogeno, rispetto ad altri combustibile è stata pubblicata a latere degli atti del Convegno di Reno ²⁴).

6.1 Impieghi NON energetici dell'idrogeno

L'idrogeno puo' essere usato per la *desolforazione del gasolio e del carbone*, nel caso in cui sia proprio indispensabile l'utilizzo di tali materiali, nell'industria delle materie plastiche e dei farmaci, nell'agricoltura, nella produzione di metanolo, di idrocarburi mediante il processo Fisher-Tropsch, nella chimica fine, nell'industria elettronica, per la produzione di polimeri organici semiconduttivi, elastomeri, coloranti, materiali compositi ed in generale nella idrogenazione mediante catalisi eterogenea. Sono state ideate anche linee di trasmissione superconduttive sotto vuoto a MgB₂ (superconduttore "caldo") raffreddate ad idrogeno liquido a 25 K.

Tale impiego ridurrebbe al minimo la combustione in aria del carbone e degli idrocarburi pesanti che – seppur nota fin dagli albori dell'umanità - è la principale fonte di inquinamento ambientale di origine antropica ²⁵). Tale inquinamento non è dovuto soltanto ad immissione nell'ambiente di diossido di carbonio (CO₂), che è un gas relativamente innocuo per la vita e la biosfera – a parte l'innalzamento della temperatura ambientale – ma anche di metano (gas serra molto più efficiente dello stesso diossido di carbonio, come si può ricavare dalla Tabella 5) ²⁵), monossido di carbonio (CO), ossidi di azoto (NO_x) ed ossidi di zolfo (SO_x).

Bisogna ricordare che gli ossidi di azoto e zolfo, danno luogo alla formazione nell'atmosfera ed in presenza di umidità ad acido nitrico e solforico, che sono i responsabili principali del fenomeno delle "piogge acide". Le piogge acide, oltre a comportare la corrosione e la dissoluzione di svariati materiali quali il marmo o calcare (carbonato di calcio, col quale sono realizzati molti edifici, monumenti ed opere d'arte), provocano anche una modificazione della composizione dei suoli. Infatti, mentre i nitrati di tutti gli elementi chimici (compreso calcio e magnesio) sono estremamente solubili in acqua, i solfati di quasi

tutti i metalli (esclusi i metalli del 1° Gruppo e pochi altri), sono poco solubili o estremamente insolubili. Ne consegue che i terreni contenenti ad esempio calcio sotto forma di carbonato, vedono modificata la loro composizione in funzione del contenuto di acido nitrico, oppure di acido solforico delle piogge. Nel primo caso il calcare si scioglie ed il calcio viene quindi dilavato dalle acque, nel secondo caso il calcare si trasforma in solfato di calcio (gesso), che spesso non è adatto alla crescita di alcune specie di piante (fenomeni di deforestazione dovuti a questo fenomeno si sono osservati nella Foresta Nera in Germania e nella Foresta Siberiana).

È importante rimarcare che l'impiego del "metano" non elimini affatto le immissioni nell'ambiente di "gas serra" e le "piogge acide", in quanto la combustione avviene in aria ad alta temperatura, con ossidazione dell'azoto atmosferico ad NO_x e formazione di ossidi di carbonio (CO₂ e CO). L'immissione di CO risulta trascurabile solo in condizioni di perfetto funzionamento del bruciatore. Le immissioni di SO_x viceversa vengono abbattute in maniera quasi totale.

TAB. 5: Relative Warming Effect per molecola (RWE), dell'atmosfera da parte di alcuni prodotti di combustione, metano e Cloro Fuoro Carburi, CFC ²⁵).

Nota: * frazione non assorbita da oceani e biomasse, ** inclusi effetti indiretti.

Gas	Abbondanza Media	Rateo di Aumento	Tempo di Residenza	RWE Istantaneo	RWE a 100 anni
CO ₂	365 ppm	0.4 %	50-200 *	1	1
CH ₄	1.72 ppm	0.5 %	12	21	9 **
N ₂ O	312 ppb	0.3 %	120	206	320
CFC-11	0.27 ppb	0 %	50	12400	12500
Halon-1301	0.002 ppb	7 %	65	16000	19000
HCFC-22	0.11 ppb	5 %	12	11000	3300

A questi gas prodotti di combustione, si devono aggiungere i co-prodotti di foto-attivazione solare quali ozono (O₃, gas lacrimogeno, generatore di radicali liberi e cancerogeno), aldeide formica (metanale, HCOH, gas lacrimogeno e cancerogeno), ossido nitroso (N₂O, monossido di diazoto, gas narcotico e gas serra estremamente efficiente, vedi Tabella 5). Gli idrocarburi pesanti ed il carbone sono inoltre fonte di idrocarburi aromatici policiclici ad anelli condensati (IPA o PAH), molti dei quali sono sicuramente cancerogeni come il ben noto benzo[a]pirene, od almeno teratogeni (cioè inducono malformazioni nella prole). L'effetto globale è infine influenzato fortemente dall'immissione nell'atmosfera di composti di per se' non tossici, quali i clorofluorocarburi (CFC) e gli idroclorofluorocarburi (HCFC), il cui RWE è estremamente elevato (Tabella 5).

TAB. 6: Quantità annue (indicative) delle principali scorie (esclusi U e Th !) prodotte da un impianto a combustibili fossili pesanti (carbone, olio combustibile) da 1000 MW elettrici ⁵⁾.

Le ceneri pesanti e leggere sono denominate bottom e fly ash rispettivamente.

Nota: tutti i consumi e le quantità di scorie prodotte sono espressi in tonnellate.

Combustibile	CARBONE	OLIO COMBUSTIBILE
Consumo annuale	2.300.000	1.500.000
Consumo giornaliero	6.300	4.125
Scorie prodotte		
Bottom ash trattenuto	50.000	
Fly ash trattenuto	248.000	
Zolfo trattenuto	46.000	
Scorie nell'atmosfera		
CO ₂	6.000.000	4.500.000
NO _x	27.000	22.000
SO ₂	24.000	21.000
Fly ash	1.000	150
CO	1.000	7.500
Hg, mercurio	5	Tracce
As, arsenico	5	Tracce
Ni, nichel	5	Tracce
Be, berillio	0.4	Tracce
Pb, piombo	0.2	Tracce
Cd, cadmio	0.001	Tracce
U, uranio	Varie stime	
Th, torio	Varie stime	

La combustione di carbone, petrolio, biomasse e residui solidi urbani (RSU) introduce negli eco-sistemi composti aromatici clorurati, quali l'esaclorobenzene (perclorobenzene), i policlorofenoli, quali in particolare il pentaclorofenolo (PCP), che per condensazione danno luogo alla formazione di dibenzofurani e diossine policlorurate (PCDF e PCDD), quali la ben nota 2,3,7,8-tetraclorodibenzodiossina, o tetraclorodibenzo-*p*-diossina (2,3,7,8-TCDD), la 1,2,3,4,6,7,8,9-ottaclorodibenzodiossina o semplicemente ottacloclobenzodiossina, perclorodibenzodiossina (OCDD) e tante altre.

Molti di questi prodotti di combustione, più altri composti aromatici clorurati di origine sintetica quali gli insetticidi (es: DDT), gli erbicidi (es: Endrin), i policlorodifenili (PCB), sono estremamente stabili nell'ambiente e vengono suddivisi in 12 classi principali, chiamate POP o Persistent Organic Pollutants, talvolta denominate "i famigerati 12", recentemente messi al bando dall'Organizzazione Mondiale della Sanità e dalla Comunità Europea.

Il numero di *tumori polmonari, i casi di asma (specialmente infantile) ed altre patologie polmonari e cardiovascolari causati dalla combustione, provocano* ogni anno centinaia di migliaia di vittime su scala planetaria (non meno di 3500 in Italia secondo stime 2001 del Ministero della Sanità). Gli effetti sulla salute degli ecosistemi e sulla specie umana, sono molto più consistenti (di molti ordini di grandezza) di quelli dovuti agli “incidenti radiologici” di origine nucleare quali ad esempio: Three Mile Island (USA) e Chernobyl (ex: URRS) e le perdite radioattive avvenute negli impianti di riprocessamento del combustibile di BNLF-Sellafield Site (Inghilterra) e gli incendi avvenuti negli impianti dell’Idaho DOE ed Hanford nel 2000, USA¹⁾. D’altronde, in seguito a questo evento e per gli elevati costi di gestione in condizioni di funzionamento a basso regime, il FFTF di Hanford è stato posto definitivamente in standby il 19/12/2001, concludendo la fase di test di questo tipo di impianti.

Il già citato Premio Nobel per la Chimica 1951 Glenn Theodor Seaborg (Soebjerg), scopritore dei primi 5 elementi transuranici, ha dichiarato recentemente ^{25 pp.288-289} :

1. La convinzione che il plutonio sia la “sostanza più tossica conosciuta dall’uomo” è falsa ! Molte sostanze biologiche come il Bacillo Botulino, sono di molti ordini di grandezza più tossiche a breve termine. Da ca. 50 lavoratori esposti professionalmente a contaminazione da plutonio, seguiti dal punto di vista clinico per ca. 50 anni, solo uno ha contratto un tumore osseo.
2. Le acque contaminate da radioisotopi possono essere efficientemente decontaminate mediante impiego di resine a scambio ionico. Tale processo avviene naturalmente anche in certe rocce naturali.
3. La Yukka Mountain nel Nevada è un sito geologicamente sicuro per lo stoccaggio delle scorie nucleari. L’NRC degli USA sta attualmente prendendo questa decisione. I calcoli hanno dimostrato che la stessa quantità di elettricità prodotta mediante combustione di carbone provoca un numero di vittime 10.000 volte maggiore rispetto a quella prodotta con metodi nucleari (vedi anche Tabelle 6 e 7). Si prevede che entro l’estate 2002, il Governo USA approverà l’utilizzo della Yukka Mountain come repository nazionale, per un periodo di almeno 70 anni (nota degli autori).

Seaborg, il più giovane Premio Nobel per la Chimica della storia (ottenne il riconoscimento a soli 39 anni !) è deceduto il 25 febbraio 1999, *in seguito ad un infarto* avvenuto mentre partecipava attivamente al Convegno dell’American Chemical Society a Boston, nell’agosto 1998 ^{17,18}). Aveva *maneggiato plutonio e transuranici per tutta la sua vita* di Chimico Nucleare. Aveva iniziato la sua carriera di Chimico Nucleare giovanissimo (aveva appena ottenuta la graduation a UCLA), grazie alla collaborazione con il Fisico Jack Livingood, che gli forniva materiali irraggiati col Ciclotrone di Berkeley. Era diventato assistente del più famoso chimico-fisico dell’epoca, il 62-enne Gilbert Newton Lewis. Aveva avuto la soddisfazione di vedere curata con successo la madre da una grave forma di ipertiroidismo mediante *impiego del prodotto di fissione* ¹³¹I, radionuclide che preparò personalmente mediante irraggiamento di tellurio con deuteroni e neutroni secondari. Partecipò ai primi studi per l’impiego in radiodiagnostica medica del *prodotto di fissione* ^{99m}Tc e del prodotto di attivazione ⁶⁰Co. Collaborò alla scoperta di almeno 100 nuovi radionuclidi. Le sue ultime pubblicazioni scientifiche risalgono alla fine degli anni ’90. Fino

al momento dell'infarto avvenuto ad 86 anni, si recava regolarmente ogni giorno in ufficio. Aveva proposto di assegnare il nome di fermio, Fm, all'elemento chimico di $Z=100$, in onore all'amico e collaboratore Enrico Fermi, che scomparve prematuramente nel 1954 prima che tale attribuzione venisse accettata ufficialmente ¹⁷⁾. In compenso, a Seaborg – ulteriore unico caso nella storia – è stato dedicato prima della scomparsa il nome di un elemento chimico trans-fermico, il seaborgio, Sg, di numero atomico 106. Come già ricordato il termine trans-fermico si applica agli elementi di $Z > 100$, che non si formano per attivazione nel ciclo del combustibile nucleare mediante reazioni di cattura neutronica multipla e decadimento beta, come evidenziato anche in Tabella 4 ^{2,5)}. Tali elementi sono stati tutti sintetizzati mediante impiego di ioni veloci accelerati in Ciclotrone o LINAC e date le emivite estremamente brevi presentano una scarsa utilità pratica, sono stati quindi sintetizzati per finalità di ricerca di base, per la ricerca della cosiddetta Isola degli Elementi Ultrapesanti o SHE (Super Heavy Elements) e per confermare la validità dei modelli più recenti sulla struttura del nucleo atomico ^{16,18)}.

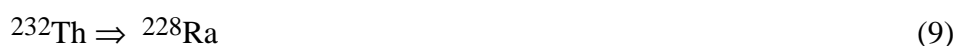
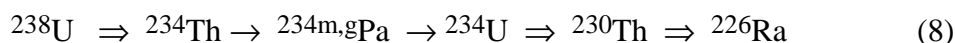
TAB. 7: Tipologie e quantità annue indicative (in tonnellate) dei principali effluenti da una centrale di potenza da 1000 MW elettrici alimentata con vari combustibili ⁵⁾.

Note: # ricambio annuo (tonnellate) di un terzo del “core”, @ rimozione 97.5 %.

Nota: l'uso dell'unità di misura curie, 1 Ci = $3.7 \cdot 10^{10}$ Bq, e' prorogato fino al 2009.

Tipo di combustibile	CARBONE	OLIO COMBUSTIBILE	GAS METANO	NUCLEARE DA URANIO
Consumo annuo	2.300.000	1.500.000	1.8 miliardi m ³ S.T.P.	30 #
Rilascio annuo				
Sox	140.000	53.000	14	0
Nox	20.860	21.769	12.245	0
CO	522	9	0	0
Idrocarburi	209	667	0	0
Aldeidi	54	118	32	0
Fly ash @	4.490	726	454	0
Rilascio annuo Radionuclidi (Ci)				
²²⁶ Ra	0.0172	0.00015	0	0
²²⁸ Ra	0.0108	0.00035	0	0
⁸⁵ Kr + ¹³³ Xe	0	0	0	
Gas Nobili PWR				600
Gas Nobili BWR				1.110.000
¹³¹ I (PWR)				0
¹³¹ I (BWR)				0.85

Nella Tabella 7, in particolare, è mostrato come la combustione di carbone ed olio combustibile introduca nell'ambiente radionuclidi come ^{226}Ra e ^{228}Ra , provenienti rispettivamente dalle catene radioattive naturali ($4n+2$) dell' ^{238}U e $4n$ del ^{232}Th , secondo gli schemi (8 e 9):



Anche gli elementi radioattivi naturali U e Th sono presenti in quantitativi apprezzabili ed estremamente variabili nei combustibili fossili e si *concentrano durante la combustione* nelle varie frazioni di scarto (compresa la frazione volatile immessa nell'atmosfera). Bisogna tuttavia rilevare che la elevata tossicità di U (ed anche Th) è di origine essenzialmente chimica - tipica della maggior parte dei metalli pesanti - mentre dal punto di vista radiologico è assolutamente trascurabile. Al contrario, la breve emivita e quindi l'elevata attività specifica di molti dei discendenti radioattivi di tali elementi naturali, rende tali discendenti (radionuclidi di Rn, At, Po, Bi, Pb, Tl) estremamente rilevanti dal punto di vista radiotossicologico (vedi ICRP 60).

D'altronde, le eqq. (8 e 9) non permettono il calcolo diretto delle quantità di U e Th immesse nell'atmosfera in quanto, anche assumendo che nel combustibile fossile sia stato raggiunto l'equilibrio secolare, il trasporto e la distribuzione del Ra nelle varie tipologie di scorie non deve ritenersi assolutamente rappresentativo di quello di altri radioelementi appartenenti alle catene naturali presenti nel combustibile stesso.

6.2 La pericolosità dell'IDROGENO e del METANO a confronto

Per la verità, l'idrogeno gassoso è particolarmente *subdolo*, in quanto inodore, incolore, insapore, solubile in acqua, in numerosi materiali e metalli e nei tessuti organici, ma in compenso privo di tossicità per gli organismi viventi. Si tratta di un gas leggero (di bassissima densità, inferiore di un fattore 2 rispetto a quella del He), di difficile rilevazione nell'ambiente ed anche negli ambienti chiusi. Il suo stoccaggio in bombole allo stato compresso e la sua distribuzione possono essere compiuti solo in locali particolari (antideflagranti e con soffitto scoperchiabile in caso di esplosione). Quindi qualsiasi utilizzatore di gas compressi, tende a stupirsi all'idea che tale gas - il "più temibile" che si conosca - possa essere prodotto, stoccato e trasportato allo *stato liquido* all'interno di condutture o serbatoi criogenici, come si fa oggi col metano (il metano viene attualmente trasportato allo stato liquido da alcuni Paesi produttori molto distanti dall'Italia, per ridurre i volumi e quindi i costi di trasporto).

Della pericolosità dell'idrogeno, non risulta affatto convinto Addison Bain (ex: ingegnere della NASA), il quale ha citato come esempio il fatto che i due incidenti più eclatanti nella storia dell'impiego su larga scala dell'idrogeno (le tragedie del dirigibile Zeppelin-Hindenburg, 6 maggio 1937 e dello Shuttle-Challenger della NASA, 28 gennaio 1986) hanno provocato molte meno vittime degli incidenti causati dall'uso di altri

combustibili (GPL, propano, butano) e del metano in particolare ²⁴). E' opportuno ricordare che, solo in Italia, gli incidenti dovuti all'impiego domestico di metano e gas combustibili, provocano da 160 a 180 vittime ogni anno, senza contare i feriti ed i danni materiali. Per la verita', si dimentica che anche *l'ossigeno liquido*, di ampio impiego nell'industria siderurgica per la decarbonatazione del ferro e la produzione degli acciai, viene distribuito da decenni mediante condutture sotterranee dagli impianti di liquefazione dell'aria alle acciaierie, senza conseguenze ambientali od incidenti significativi.

Una ricostruzione storica del *disastro dell'Hindenburg*, nel quale dopo 60 viaggi transoceanici perirono "soltanto" 36 persone fra le quali 23 passeggeri ed un addetto al personale di terra (nel disastro del Challenger le vittime furono 7), fu dovuta ad una importante concausa: la presenza di scariche elettriche a corona attorno all'aeromobile, dovute alle condizioni atmosferiche e quel che più conta l'elevata infiammabilita' del *materiale dell'involucro* con cui il dirigibile stesso era stato realizzato. Si trattava di un materiale costituito da un substrato di "cotone" impregnato con "acetato butirrato di cellulosa caricato con alluminio" (l'alluminio non ossidato o passivato e' piroforico in condizioni opportune !).

Bain, ironizzando sulla fallacia della tecnologia tedesca dell'epoca, ha incendiato con un fiammifero di fronte a qualche centinaio di congressisti, un frammento originale dello scafo dell'Hindenburg dopo averlo cosperso d'acqua con uno spruzzatore. Le conclusioni di Bain, gia' presentate all'*8th Annual U.S. Hydrogen Meeting* della National Hydrogen Association, sono state riportate nel 1997 sull'edizione di maggio dello *Air and Space* magazine del prestigioso Smithsonian Institution di Washington, D.C., USA. Lo Zeppelin Archive di Friederichshafen (Germania) ha alla fine confermato la teoria di Bain, in quanto l'ingegnere elettrico della Zeppelin, Otto Beyersdorff, ha scritto sull'incidente, il 28 giugno 1937 dopo poco più di un mese dalla tragedia: "*La reale causa dell'incendio fu l'estremamente facile infiammabilita' del materiale di copertura dello Zeppelin e fu causata da scariche di origine elettrostatica*". Durante l'incidente *non avvennero esplosioni di alcun tipo*, ma si verifico' un colossale incendio dell'involucro del dirigibile, come hanno affermato i numerosi testimoni e dimostrato le riprese cinematografiche dell'evento.

Bain e numerosi altri intervenuti hanno valutato che se gli *aerei di linea* fossero alimentati ad idrogeno liquido, anziche' a kerosene, l'attacco terroristico come quello avvenuto l'11 settembre 2001 alle Twin Towers di New York, avrebbe provocato un numero estremamente inferiore di vittime e danni materiali.

Si possono aggiungere come ulteriori aspetti favorevoli all'idrogeno: che la densita' dell'idrogeno liquido e' 7/8 volte inferiore rispetto a quella di metano e propano liquidi, la sua temperatura minima di auto-accensione e' uguale a quella del metano e inaspettatamente addirittura superiore a quella del propano, sia in aria, sia in ossigeno. Nettamente a sfavore dell'uso dell'idrogeno: la sua velocita' di deflagrazione (velocita' di fiamma) molto elevata e la minima energia di auto-accensione, dieci volte inferiore rispetto a quella degli altri idrocarburi ²⁶).

TAB. 9: Compatibilita' con i materiali di alcuni aeriformi combustibili ²⁶⁾.
Miscellanea di dati e informazioni.

Aeriforme Gas o vapore	Idrogeno H ₂	Metano CH ₄	Propano C ₃ H ₈
Materiali tecnologici incompatibili	titanio, Cu, Fe, Co e loro leghe, Au in lega zirconia magnesia	Mullite Magnesite Fosterite Carburo/Nitruro Si Polistirene Etilcellulosa Poliisobutene Nitrocellulosa Gomma naturale Gomma siliconica Buna S	Mullite Silice Magnesite Fosterite Argilla clay Zircono Carburo/Nitruro Si Polistirene Etilcellulosa Poliisobutene Nitrocellulosa Gomma naturale Gomma siliconica Buna S
Materiali tecnologici compatibili	Al, Mg e loro leghe Au, Ni, Inconel Monel Allumina Carburo di Si Nitruro di Si	Metalli vari Allumina, Zirconia Silice carburo/nitruro Si Acetato butirrato di cellulosa Poliammidi Poliuretani Resine epossidiche Polimeri acetalici Resine fenoliche PVC, PCFC, PVDF, Teflon Neoprene Buna N	Metalli vari Mullite, Allumina Zircono, Zirconia Silice carburo/Nitruro Si Acetato butirrato di cellulosa Poliammidi Poliuretani Resine epossidiche Polimeri acetalici Resine fenoliche PVC, PCFC PVDF, Teflon Neoprene Buna N
Tossicita' sull'uomo	nulla	nulla	Narcotico SNC Ebrezza, Coma
Stabilita' termica	Molto elevata	> 700 ° C etene / etino	etene / metano propene / H ₂

TAB. 8: Principali proprietà chimico fisiche di alcuni aeriformi combustibili ²⁶⁾.

Note: * auto-infiammabilità, 1 atm = 101.325 Pa, 1 cal = 4.184 J.

Aeriforme		Idrogeno, H₂	Metano, CH₄	Propano, C₃H₈	
Densità	S.T.P. 298 K, 1 atm	0.08989 kg/m ³	0.7174 kg/m ³	2.005 kg/m ³	
	Punto triplo K, atm, kJ/kg	13.947 0.072 58.20	90.68 0.117 58.681	85.47 3.310 ⁻⁹ 94.98	
Punto critico K, atm, kg/m ³		33.24 12.98 30.09	190.53 45.96 162.8	369.82 42.50 217	
		Punto ebollizione Normale P = 1 atm	20.384 K	111.63 K	231.105 K
		Densità liquido	70.973 kg/m ³	422.62 kg/m ³	582 kg/m ³
	Calore latente evaporazione	454 kJ/kg	510 J/kg	426 kJ/kg	
	Densità gas	1.312 kg/m ³	1.819 kg/m ³	2.423 kg/m ³	
	Volume liberato 1 litro di liquido a 15 °C e 1 atm	843.9 litri	630 litri	311 litri	
	in aria 20 °C 1 atm	Limite di infiammabilità	min 4 % max 74.5 %	min 5 % max 15 %	min 2.2 % max 9.5 %
	Temp. Minima auto-fiamma*	843 K	853 K	753 K	
	Energia minima auto-fiamma*	0.02 mJ	0.28 mJ	0.25 mJ	
	Combustione stechiometrica	1703 K	2230 K	2253 K	
	Velocità deflagrazione	2.65 m/s	0.4 m/s	0.51 m/s	
in ossigeno 20 °C 1 atm	Limite di infiammabilità	min 4 % max 94 %	min 5 % max 60 %	min 2.3 % max 45 %	
	Temp. Min auto-fiamma*	833 K	828 K	743 K	
	Combustione stechiometrica	3103 K	3083 K	3093 K	
	Velocità deflagrazione	14.36 m/s	3.90 m/s	3.31 m/s	
	Potere calorico KJ/m ³	min 10753 max 12761	min 35857 max 39874	min 101880 max 93638	

6.3 Metodi per produrre “hydricity” mediante energia nucleare

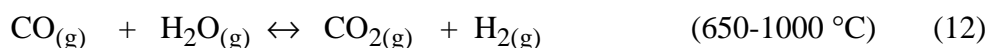
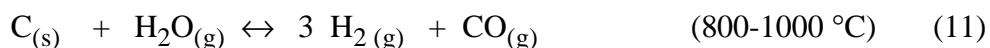
Si possono tutti ricondurre a tre categorie principali:

6.3.1 “Elettrolisi dell’acqua”, metodo estremamente “pulito”, noto a qualsiasi chimico dilettante, ma che richiede l’impiego di energia elettrica per la sua esecuzione. E’ evidente che per produrre tale energia elettrica, nel Convegno dell’ANS si è proposto l’impiego di reattori nucleari. Come figura di merito, si propone che a regime (2050) ca. il 50 % dell’energia elettronucleare venga utilizzata per produrre idricità.

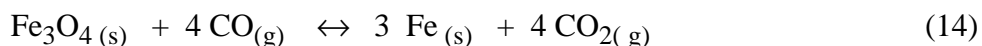
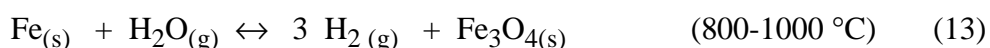
6.3.2 “Steam-reforming” del metano e di idrocarburi leggeri con formazione di idrogeno e monossido di carbonio, compiuto tradizionalmente a temperature medio-alte su catalizzatori a base di nichel su supporto di allumina, secondo la reazione (10). Questo metodo evidentemente non elimina la combustione del metano ma ne limita quantomeno le conseguenze immediate (emissione di CO₂, etc., Tabella 7):



Meno interessante risulta la tradizionale reazione del vapore d’acqua surriscaldato su carbone (o grafite) ad alta temperatura con formazione del “gas d’acqua” o “syngas”, eqq. (11 e 12) (ricordiamo che tale reazione chimica provocò il disastro di Chernobyl !), che peraltro non elimina il problema dell’impiego del carbone e lo smaltimento delle scorie tossiche che ne derivano:



Idrogeno di maggiore purezza si potrebbe ottenere mediante ossidazione di ferro rovente, con vapore d’acqua surriscaldato, secondo l’equazione (13). Il ferro verrebbe recuperato mediante riduzione del Fe₃O₄ (ematite) con “gas d’acqua”, secondo la (14):



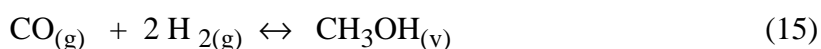
6.3.3 “Cracking termico” (o pirolisi) dell’acqua o del metano in presenza di catalizzatori metallici o loro ossidi, nel circuito secondario di reattori nucleari ad alta temperatura (HTGR). Delle tre ipotesi sembra essere la meno praticabile, in quanto molti ritengono che i reattori nucleari ad alta temperatura siano intrinsecamente instabili e pericolosi. Tuttavia, tale tecnologia e’ in fase di studio in numerosi Paesi del mondo. Nel caso di cracking di metano a contatto con Pb fuso, si raggiungerebbero rese di conversione del 25 % a 900 °C, ottenendo

però carbone come sottoprodotto. Il carbone verrebbe separato facilmente dal metallo fuso data la densità molto più bassa ²⁴⁾.

Bisogna ricordare che tutte le metodiche proposte escludono la possibilità di contaminazione radioattiva dei prodotti, in quanto i reagenti non vengono mai posti a contatto con i circuiti di raffreddamento e controllo primari del reattore nucleare stesso.

6.4 Produzione di metanolo per celle a combustibile

Di estremo interesse risulta l'eventuale successiva conversione del *monossido di carbonio*, anziché a diossido di carbonio, eq. (12), a *metanolo* composto a sua volta adatto alla realizzazione di "celle a combustibile", eq. (15):



Si parla infatti ormai in maniera concreta di poter utilizzare il *metanolo - che e' liquido a temperatura ambiente* - per la ricarica di apparecchiature elettroniche e per le comunicazioni come PC, telefoni cellulari, calcolatori tascabili, etc. ²⁷⁾. Il metanolo - a differenza degli idrocarburi liquidi leggeri (es: butano) è un composto organico estremamente tossico per ingestione ed inalazione e perfino per semplice contatto con la pelle nella quale è estremamente solubile, tuttavia - essendo un composto fortemente polare - presenta il vantaggio di essere solubile in acqua in tutte le proporzioni e di avere una pressione di vapore molto inferiore rispetto agli idrocarburi più utilizzati (p.e. normale 64.7 °C).

Gli incendi dovuti a metanolo sono controllabili più facilmente di quelli dovuti agli idrocarburi, mediante impiego di acqua, anziché di liquidi e composti schiumogeni, che presentano a loro volta grossi problemi di impatto ambientale. Globalmente quindi, il metanolo deve ritenersi un composto più sicuro e gestibile rispetto agli idrocarburi liquidi leggeri convenzionali.

7 NUCLEAR TRANSMUTATION: NTR

Questa metodica, scaturita da un'idea di Carlo Rubbia alla fine degli anni '90 del '900, consiste nell'irraggiamento dei residui radioattivi (scorie) dell'industria nucleare (rad-waste), *diminuendone il tempo di dimezzamento* con un eventuale recupero di energia di fissione. Questa trattazione richiede alcune considerazioni preliminari.

Taluni sostengono come enfatizzare eccessivamente il problema delle scorie dell'industria nucleare (rad-waste), tenda a distogliere l'attenzione dell'opinione pubblica dai principali problemi riguardanti l'inquinamento ambientale e lo smaltimento delle scorie prodotte dalle altre attività umane. In ogni caso, il problema dei rad-waste dell'industria nucleare è stato affrontato e viene studiato seriamente in ogni parte del mondo ^{1,2)}.

Fino a pochi anni orsono, secondo alcuni (es: negli USA gli impianti di riprocessamento del combustibile per usi civili costruiti nei primi anni '50 del '900 sono stati chiusi dall'NRC

alla fine degli anni '70, i.e: 1977), il riprocessamento (partitioning e recycling) del combustibile esausto con l'eliminazione dei prodotti di fissione ed attivazione dei materiali strutturali (prevalentemente Zr) e degli attinoidi minori (MA) con recupero e riciclo di radionuclidi fissili di U e Pu sotto forma di MOX, era considerato economicamente e tecnicamente svantaggioso rispetto allo stoccaggio in depositi naturali.

Gli impianti di partizione *chimica umida*, in ambiente acido acquoso (nitrico/fluoridrico) e di estrazione con solventi organici (es: processo PUREX, Pu-U-Recovery-Extraction, sviluppato in USA), *chimica secca* (con idrogeno e fluoruro di idrogeno) o *pirochimica* (elettrolisi o "electro-refining" del combustibile esausto in sali fusi a ca. 500 °C miscelati a cadmio ad alta temperatura, sviluppato all'Argonne National Laboratory, ANL, USA) erano *inoltre* considerati potenziali fonti incontrollabili di materiale fissile (obiettivi sensibili) e quindi potenziale fonte di "proliferazione" nucleare e rischi di terrosismo o sabotaggio. Il processo pirochimico avrebbe l'ulteriore vantaggio di riunire U, Pu e MA in un'unica frazione altamente radioattiva "proliferation-resistant" e di ridurre quindi il quantitativo di high-level waste (HLW).

In Europa (Belgio, Francia, Inghilterra, etc.), in Giappone e nei Paesi della Federazione Russa, viceversa sono in funzione già da quasi mezzo secolo impianti di partitioning e recycling del combustibile esausto, quasi tutti basati su varianti minori del processo PUREX (es: APEX, BUTEX, CIVEX, REDOX, SAFAR, UREX). Rispetto al processo PUREX che utilizza il TBP (tributilfosfato o triestere butilico dell'acido fosforico) per l'estrazione liquido/liquido di U e Pu, gli altri processi differiscono prevalentemente per l'impiego di complessati organici di tipo diverso. Inoltre alcuni di tali processi definiti "proliferation-resistant", utilizzano la tecnica dello "spiking" del MOX con emettitori gamma di alta energia (come i FP od il ^{208}Tl) od alfa ad alta attività specifica come il ^{238}Pu , per rendere il MOX meno maneggiabile ed inutilizzabile a scopi di "proliferazione o sabotaggio". Un MOX contenente ca. il 5 % di ^{238}Pu avrebbe temperature pari a 800 – 900 °C e sarebbe quindi inutilizzabile miscelato con gli esplosivi più potenti, che hanno comunque temperature di fusione non superiori a 200 °C.

Il MOX ottenuto viene miscelato con uranio naturale e/o arricchito sotto forma di UO_2 ed impiegato nuovamente come combustibile per reattori termici BWR o PWR ad acqua leggera (LWR), oppure può essere utilizzato per alimentare reattori veloci tradizionali come PHENIX e SUPERPHENIX, o di nuova generazione. Per evitare problemi di insufficiente reattività dovuta a poisoning, la percentuale di MOX miscelata col combustibile viene contenuta entro il 30 % (percentuale massima, attualmente utilizzata solo in Francia).

Apparentemente il recycling del combustibile sembrerebbe una scelta vantaggiosa, se non per diminuire il costo della materia prima (l'uranio è un metallo di costo relativamente basso e l'uranio arricchito non è necessario per la produzione di energia per usi civili), quanto meno per diminuire il quantitativo di HLW, il cui smaltimento risulta estremamente costoso. In realtà, come si vedrà in seguito il problema della gestione dei HLW e LLW ha implicazioni più di origine psicologica, che di tipo tecnico, in quanto le scorie di origine nucleare, a differenza delle scorie di altri tipi di industrie energetiche e non, sono di modesta entità e comunque non vengono scaricate indiscriminatamente nell'ambiente a differenza di quelle di

altri tipi di industrie energetiche (Tabelle 6 e 7). Nelle procedure più avanzate, gli HLW vengono ulteriormente suddivisi in frazioni:

- a. prodotti di fissione (FP) e di attivazione (es: ^{60}Co , ^{22}Na), che sono in genere meno radiotossici e non essendo emettitori alfa creano meno problemi di riscaldamento dei contenitori di stoccaggio,
- b. attinoidi minori (MA), che sono emettitori alfa o decadono per fissione spontanea con emivite estremamente lunghe e creano viceversa grossi problemi logistici di contenimento termico e di radiotossicità.

Nelle Tabelle 10 ed 11 è riportata l'attività annua allo scarico dei principali prodotti di fissione ed attinoidi, che si formano in un tipico reattore nucleare termico ad U da 1000 MW(elettrici) dopo un "burnup", BU di combustibile pari a 33.000 MW(termici) giorno (d) per tonnellata (metrica) di uranio (MTU). Il BU in MWd/MTU di un combustibile a base di U è definito semplicemente come dalla (16):

$$\text{BU} = P^{\circ} \text{CF T} / \text{MTU} \quad \text{dove :} \quad \text{CF} = [1 / P^{\circ} \text{T}] \int P(t) dt \quad (16)$$

e P° è la potenza termica nominale del reattore espressa in MW(termici), T è il tempo di esercizio espresso in giorni (d) e CF è il Fattore di Capacità (adimensionale) del reattore espresso in funzione della potenza termica P(t) al tempo t, integrata dall'inizio del funzionamento fino al tempo T.

Il valore di 33 GWd/MTU era considerato uno standard accettato ovunque (specialmente in USA) a partire dagli anni '80 del '900, in reattori BWR e PWR raffreddati ad acqua leggera (LWR), nei quali il combustibile veniva parzialmente sostituito (refueling) ogni 12 mesi (i.e: T = 365 d). In reattori LWR il CF raggiunge mediamente l'80 % in quanto il tempo di refueling è di ca. 1 mese. Attualmente (negli USA), si tende a prolungare la vita del combustibile fino a 18 mesi, aumentando il BU fino a 50-60 GWd/MTU. Peraltro, alcuni reattori a gas e di tipo CANDU o RBMK possono essere sottoposti a refueling senza interrompere il funzionamento (senza necessità di shut-down). Bisogna comunque osservare che il BU cresce linearmente con la percentuale di ^{235}U presente inizialmente nel combustibile, almeno nell'intervallo fra il 2 ed il 4 %. Gli aspetti positivi e negativi (tecnici, economici, logistici, strategici, di sicurezza) delle differenti scelte sono descritti nella letteratura specializzata ^{es: 2}).

I prodotti di fissione con emivite non troppo lunghe quali ^{137}Cs e ^{90}Sr , possono essere lasciati decadere per proprio conto, oppure trovare *impieghi di elevata rilevanza sociale ed economica nell'industria e nella biomedicina*. Il ^{137}Cs può essere utilizzato per la *sterilizzazione di derrate alimentare, materiali da imballaggio e presidii chirurgici* mediante irraggiamento gamma. Il generatore $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ dell'emettitore beta di alta energia ^{90}Y , può essere impiegato in maniera sempre più estesa anche in Italia per la *radioterapia metabolica* di tumori ed altre patologie.

TAB. 10: Principali prodotti di fissione prodotti in reattore PWR da 1000 MW(e) dopo un burnup di 33 GWd/ MTU, per T = 365 d² p.290).

Radionuclide	Tempo dimezzamento	Attivita' allo scarico (x 10 ⁶ Ci/anno)
³ T	12.3 a	0.0192
⁸⁵ Kr	10.8 a	0.308
⁹⁰Sr/⁹⁰Y	27.7 a	2.11
⁹⁵ Zr	65.5 d	37.3
⁹⁹Tc	2.1 10 ⁵ a	
¹⁰⁶ Ru	368 d	14.8
¹²⁵ Sb	2.7 a	0.237
¹²⁹I	1.7 10 ⁷ a	0.00000101
¹³¹ I	8.05 d	23.5
¹³³ Xe	5.27 d	43.9
¹³⁴ Cs	2.05 a	6.7
¹³⁷Cs	30.0 a	2.94
¹⁴⁴ Ce	284 d	30.2
¹⁴⁷ Pm	4.4 a	2.78
¹⁵¹ Sm	87 a	0.0341
¹⁵⁴ Eu	16 a	0.191
¹⁵⁵ Eu	1.81 a	0.204

I prodotti di fissione a lunga emivita scarsamente radiotossici quali ¹²⁹I e ^{99g}Tc (Tabella 10), non trovano applicazioni nei settori precedenti e possono essere sottoposti a trasmutazione nucleare mediante reattori nucleari dedicati a tale scopo (Nuclear Reactor Transmuters) con rese di trasmutazione che si ipotizza possano raggiungere il 99 %^{1,28}), oppure mediante irraggiamento con neutroni da spallazione prodotti da fasci di protoni di alta energia ed alta intensità (ADS, Accelerator Driven Systems for Transmutation)^{1,28}). Infatti, la sezione d'urto di trasmutazione termica di tali radionuclidi per cattura radiativa non è trascurabile ($\sigma_{th} = 18+9$ e 19 barn rispettivamente) ed i prodotti di attivazione e trasmutazione ¹³⁰I e ¹⁰⁰Tc presentano emivite estremamente brevi⁵).

Peraltro il ^{99g}Tc - dotato di radiotossicità trascurabile - trova impiego in metallurgia in quanto alcune sue leghe con zirconio, niobio e molibdeno, presentano proprietà superconduttive con temperature critiche variabili fra 10 e 15 K (Mo-Tc)^{29,30}).

I principali *attinoidi* (il termine attinidi è vivacemente sconsigliato dalla nomenclatura ufficiale IUPAC³¹), così come il termine lantanidi anziché lantanoidi) presenti in combustibile irradiato in reattore PWR da 1000 MW(e) sono riportati in Tab. 11. Gli attinoidi minori (tutti gli attinoidi prodotti nel combustibile nucleare tranne gli isotopi fissili di U, Th e

Pu), detti Minor Actinoides o MA, possono essere sottoposti allo stesso trattamento, anche se alcuni di essi come il ^{252}Cf presentano interessanti applicazioni biomediche ed industriali.

Inoltre, il problema delle scorie nucleari non deve essere inutilmente amplificato od enfatizzato, in quanto come verrà mostrato nei paragrafi seguenti, le quantità prodotte sono comunque trascurabili, se raffrontate con quelle prodotte da altre fonti energetiche di potenza.

TAB. 11: Principali attinoidi ³⁰⁾ presenti in combustibile irraggiato in reattore PWR da 1000 MW(e) dopo un BU di 33 GWd/ MTU, per T = 365 d, 150 d dopo lo scarico ^{2 p.291}).

Radionuclide	Tempo dimezzamento	Attività' allo scarico (Ci/anno)	kg/MTU
^{234}U	$2.47 \cdot 10^5$ a	19.4	0.12
^{236}U	$2.36 \cdot 10^7$ a	7.22	4.18
^{237}Np	$2.14 \cdot 10^6$ a	14.4	0.75
^{236}Pu	2.85 a	134	0.0000092
^{238}Pu	86 a	101.000	0.22
^{239}Pu	24.400 a	8.820	5.28
^{240}Pu	6.580 a	13.000	2.17
^{241}Pu	13.2 a	2.810.000	1.02
* ^{242}Pu	$3.79 \cdot 10^5$ a	37.6	0.35
^{241}Am	458 a	4.530	0.05
^{243}Am	7.950 a	477	0.09
^{242}Cm	163 d	440.000	0.0049
^{244}Cm	17.6 a	73.800	0.033

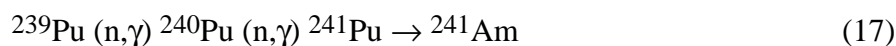
7.1 Il caso “plutonio”

Per quanto riguarda il Pu vi sono almeno due scuole di pensiero in netto contrasto fra loro. Taluni (prevalentemente i francesi ed i giapponesi) sostengono che il ^{239}Pu ($t_{1/2} = 2.439 \cdot 10^4$ a), debba essere recuperato e conservato essendo un *combustibile nucleare prezioso* per alimentare Reattori Nucleari Veloci di nuova generazione, altri sono convinti che l'impiego del Pu per la produzione dell'energia comporti troppi rischi e ritengono quindi che tale materiale debba essere trasmutato in materiali non fissili con i metodi citati in precedenza.

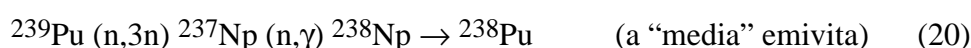
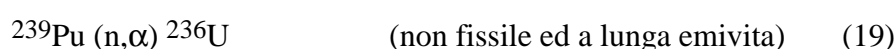
Per la verità, bisogna ricordare che in passato, il rallentamento nella diffusioni di reattori veloci è stato dovuto in gran parte alla *carezza di Pu sul mercato*. In attesa quindi, che vengano sviluppati efficienti sistemi di trasmutazione, i radionuclidi di plutonio a lunga emivita non possono che essere stoccati in depositi provvisori come la Yucca Mountain, Nevada, USA, che sta per ottenere una licenza dall'NRC per i prossimi 70 anni, oppure il sito di Semipalatinsk nell'ex URRS.

Risulta tuttavia evidente come la trasmutazione del ^{239}Pu non possa avvenire efficacemente in reattore nucleare termico come per i radionuclidi già citati, in quanto il suo

prodotto di cattura radiativa (n,γ) ($\sigma_{th} = 268.8$ barn), il ^{240}Pu ($t_{1/2} = 6537$ a), presenta a sua volta un'emivita molto lunga. Quest'ultimo quindi dovrebbe essere sottoposto a sua volta a trasmutazione ($\sigma_{th} = 289.5$ barn) per ottenere ^{241}Pu ($t_{1/2} = 14.89$ a), il quale decade comunque sul radionuclide a lunga emivita ^{241}Am :



Una soluzione del problema potrebbe risiedere quindi nell'utilizzo di neutroni molto veloci (da spallazione) per indurre reazioni nucleari del tipo:



TAB. 12: Buildup di Pu (g/kg metallo iniziale) in reattore nucleare PWR con combustibile arricchito inizialmente al 4 %, in funzione del burnup da 5 a 60 (MWd/kg HM) ²⁾.

Burnup →	5	10	20	30	40	50	60
Pu Nuclide ↓							
238					0.17	0.3	0.42
239	2	3.2	4.6	5.2	5.3	5.2	5.1
240	0.2	0.48	1.2	1.9	2.4	2.9	3.1
241		0.19	0.65	1.1	1.4	1.6	1.8
242			0.1	0.3	0.6	0.95	1.3

Le soluzioni precedenti non sembrano comunque molto convincenti, in quanto l' ^{236}U ($t_{1/2} = 2.342 \cdot 10^7$ a), il ^{238}Pu ($t_{1/2} = 87.75$ a) e l' ^{241}Am ($t_{1/2} = 433$ a), sono emettitori alfa e presentano comunque emivite lunghe, almeno su scala umana ! Plutonio ed americio – fissandosi nel tessuto osseo (sono elementi detti osteotropi) – presentano comunque un elevato rischio dal punto di vista radiotossicologico ^{5,6,9)}.

Non bisogna infatti dimenticare che, oltre al ^{239}Pu nel combustibile nucleare si formano simultaneamente ^{240}Pu , ^{241}Pu , ^{242}Pu e ^{238}Pu . Il buildup (accrescimento) dei vari isotopi di Pu in un reattore nucleare PWR in funzione del BU, si può ricavare dalla Tabella 12 ottenuta da dati di letteratura ²⁾. In conclusione, l'incenerimento (transmutation) con neutroni veloci di attinoidi quali: ^{237}Np , $^{238,239,240,241,242}\text{Pu}$, $^{241,243}\text{Am}$, $^{242,244,246,248}\text{Cm}$, presuppone

ulteriori approfonditi studi di neutronica mediante misure sperimentali spesso estremamente difficili e mediante simulazioni tipo Monte Carlo ^{1,28}).

Va ricordato che il V Framework Programme (FP5) (1998-2002) dell'European Atomic Energy Community (EURATOM) ha numerosi programmi specifici attivi relativi alla NTR¹), che continueranno nel VI Framework Programme (2003-2007).

7.2 L'ADS, Accelerator Driven System, ADS, for Transmutation e NSS, Neutron Spallation Sources

Con la sigla **ADS** si intendono tutti i sistemi di trasmutazione dei sottoprodotti radioattivi (scorie, rad-waste) dell'industria nucleare, basati sull'impiego di *acceleratori di protoni di alta energia con fasci di alta intensità*, eventualmente accoppiati ad un reattore nucleare (subcritico) dedicato alla trasmutazione (incineration) delle scorie nucleari in esso contenute. Esistono anche sistemi di trasmutazione nucleare basati sull'utilizzo di reattori nucleari dedicati a questo scopo (nuclear waste transmuters o trasmutatori nucleari), nei quali il combustibile viene miscelato o accoppiato opportunamente con scorie di combustibile riprocessato, contenente i prodotti di fissione e gli attinoidi minori, MA, a lunga emivita da trasmutare o incenerire. Questi "trasmutatori" non rientrano ovviamente nella sigla ADS, anche se molte sessioni del Convegno di Reno sono state dedicate a tale tecnologia.

Con la sigla **NSS**, si intende una sorgente di neutroni veloci ottenuti mediante "spallazione". La spallazione è un processo nucleare che si verifica quando uno ione leggero (di solito un protone per ragioni di praticità e di semplicità tecnologica) provoca nel bersaglio una serie di reazioni nucleari dirette, seguite dall'emissione di numerosi neutroni ed in minor misura particelle cariche leggere (normalmente protoni o alfa) e si verifica per energie comprese fra un centinaio e qualche centinaio di MeV/nucleone.

In pratica la particella incidente ha una velocità tale da attraversare il nucleo bersaglio in un tempo sufficientemente breve da non permettere il raggiungimento dell'equilibrio "termico" e la formazione di un "nucleo composto" ed un'energia cinetica tale da espellere dal nucleo stesso un numero sufficientemente elevato - pari a numerose decine - di nucleoni e neutroni in particolare (parametro denominato "neutron multiplicity"), con l'ottenimento collaterale di numerosi prodotti di reazione generalmente neutron-poveri di massa inferiore a quella del bersaglio. Il numero di neutroni emessi aumenta linearmente all'aumentare dell'energia del proiettile nell'intervallo fra ca. 300 MeV/nucleone e ca. 1 GeV/nucleone; per energie superiori, fino a qualche GeV/nucleone, l'efficienza del processo raggiunge un valore di saturazione e non risulta più conveniente, anche per il costo estremamente elevato che avrebbe l'acceleratore.

La distribuzione delle masse dei prodotti di spallazione si allarga all'aumentare dell'energia del proiettile, mentre la sezione d'urto di ogni singolo canale di reazione diminuisce considerevolmente rispetto a quella tipica della formazione di nucleo composto, anche se la sezione d'urto totale (integrata sull'intero intervallo energetico) generalmente aumenta ^{13,14,15,16}. La distribuzione delle masse (A) dei prodotti di reazione non ha nessuna similitudine con quella tipicamente asimmetrica dei prodotti di fissione spontanea od indotta

su nuclei pesanti (almeno a basse energie), infatti il numero atomico (Z) dei frammenti principali di reazione risulta di *poche unità inferiore* rispetto a quello del bersaglio. In questo senso le reazioni di spallazione sono utili per la produzione contemporanea di radionuclidi neutron-poveri di elementi diversi partendo da uno stesso bersaglio, generalmente di elevato Z (W, Pb, Bi, La, Mo, etc.). La maggior esperienza in tale settore è stata sviluppata negli ultimi decenni presso il LANL, BNL ed ORNL, USA ed il JINR, Dubna, Russia.

La maggior parte degli acceleratori di protoni da spallazione (LINAC o Ciclotroni) hanno energie comprese fra 100 MeV e 1.5 GeV. Mentre i LINAC normalconduttivi (caldi) o superconduttivi (freddi) non hanno in genere limitazioni dal punto di vista della massima energia ottenibile, i ciclotroni non raggiungono energie superiori a qualche centinaio di MeV (400-590 MeV al PSI, TRIUMF, NAC, etc.). La principale limitazione di tale tecnologia, consiste nel fatto che i fasci ottenibili da un Ciclotrone hanno scarsa focalizzazione radiale (trasversale) ed una focalizzazione longitudinale praticamente assente e sono quindi intrinsecamente dotati di scarsa qualità, con elevato *spread energetico* ed elevata *emittanza* (valori tipici: 6-15 π mm mrad). I sistemi di estrazione, spesso estraggono contemporaneamente più di un'orbita ed i fasci spesso non hanno profilo radiale gaussiano. Nei casi migliori, il fascio presenta un profilo di intensità di tipo gaussiano, ma a sezione ellittica anziché cilindrica. Una frazione non trascurabile del fascio tende ad incidere sulle strutture dell'acceleratore dando luogo a problemi di attivazione, radiation-damage e radioprotezione.

I fasci ottenuti da acceleratori di tipo lineare (es: LINAC), viceversa, hanno fasci di elevata qualità (profilo radiale a sezione circolare, spread energetico, emittanza) e possono avere intensità molto più elevata dei precedenti, spesso limitate solo dalla intensità delle sorgenti di ioni. Tuttavia, per ovvie ragioni di compattezza e semplicità tecnologica, un ciclotrone ha un costo considerevolmente inferiore rispetto ad un LINAC di un fattore pari ad almeno 3 volte. In un LINAC per protoni si può calcolare che le perdite di fascio non siano superiori ad 1 nA per metro lineare delle cavità acceleranti.

L'elevata intensità del fascio è tuttavia un requisito irrinunciabile per la realizzazione di una NSS. Attualmente esistono sorgenti ioniche (multicusp, ECR) od iniettori-preacceleratori (Cockcroft-Walton, RFQ), di bassa energia (fino a 5-7 MeV), ma con intensità di fascio di protoni estremamente elevate e comunque superiori a molti mA (svariate decine di mA secondo le ultime pubblicazioni specializzate).

Poiché la potenza termica P (watt) dissipata dal fascio nel bersaglio è pari al prodotto della perdita di energia ΔE nel bersaglio espressa in MeV, per la corrente di fascio di particelle I di carica γz (dove γ è un coefficiente ≤ 1 ed $= 1$ nel caso di protoni, deuteroni o tritoni) espressa in $\mu\text{A}/\text{particella}$ ($I / \gamma z$), il calcolo dell'intensità necessaria per ottenere una potenza di, ad esempio, 1 MW termici è calcolabile dalla relazione (21):

$$P(\text{watt}) = \Delta E (\text{MeV}) I (\mu\text{A}) / \gamma z \quad (21)$$

Con protoni da 100 MeV è necessaria una corrente di protoni da 10 mA, mentre con un fascio di protoni da 1 GeV è sufficiente una corrente di fascio da 1 mA. L'incremento della

molteplicità neutronica con l'energia, porterebbe alla conclusione immediata che un'energia maggiore sia sempre favorevole per ottenere una NSS di elevata intensità. In realtà bisogna tenere conto del fatto che gli ioni veloci perdono la propria energia nei materiali in maniera non lineare, bensì descritta in maniera sufficientemente corretta per energie non troppo basse (i.e: maggiori di qualche MeV) dalla relazione di Bethe-Bloch, che permette di calcolare il “potere frenante” o “stopping power” $S(E)$ degli ioni di energia E all'interno di materiali di vario Z . Tale equazione è stata derivata introducendo le correzioni relativiste ed ulteriori correzioni nelle equazioni semiclassiche ricavate da Niels Bohr negli anni '20 del '900 es: ¹³ p.211-213). L'equazione citata, valida per ioni veloci, si basa sull'approssimazione che il frenamento del proiettile sia dovuto solo all'interazione con gli elettroni del bersaglio e dà risultati errati per basse energie, dove prevalgono i fenomeni di scambio di carica fra il proiettile ed il bersaglio e quindi i fenomeni di ionizzazione (picco di Bragg), comunque è più che sufficiente per calcoli di prima approssimazione. In ogni caso lo “stopping power” dei protoni è il più basso a parità di energia rispetto a quello di ogni altro tipo di ione, per cui è più bassa la potenza per unità di volume o di massa di bersaglio (densità di potenza, W/kg) dissipata da fasci di protoni rispetto ad altri ioni.

Per calcoli più accurati è possibile utilizzati metodi di tipo Monte-Carlo, sui quali si basa ad esempio il codice di calcolo commerciale SRIM-2000 sviluppato da Ziegler ^{32,33} e molti altri di varia complessità. Tale codice, tiene conto anche del contributo dell'interazione col campo coulombiano dei nuclei del bersaglio durante il frenamento, anche se in generale tale contributo si può considerare dell'ordine di meno dello 1 % ad energie di qualche decina di MeV/nucleone o superiori. Tale codice permette di calcolare oltre che lo straggling (geometrico) longitudinale e laterale, anche lo “straggling” (sparpagliamento) energetico introdotto nel fascio durante l'attraversamento del materiale irraggiato.

Bisogna considerare che, specialmente nel caso di fasci di scarsa qualità (ciclotrone), il fascio incidente sul bersaglio non è monocromatico, ma è dotato di uno “spread” (allargamento) energetico intrinseco ed un'emittanza considerevole, dovuti alle caratteristiche della sorgente ionica ed alle modalità di accelerazione. Come già accennato, se le orbite sono troppo ravvicinate, i sistemi di estrazione del fascio (deflettore elettrostatico, canale magnetico, stripping foil, etc.), possono estrarre più di un'orbita contemporaneamente, con il risultato che lo spread energetico aumenta ulteriormente ed il profilo radiale del fascio non risulta più di tipo gaussiano. Non è inusuale estrarre un fascio “multiplo”, formato da più orbite sovrapposte, ognuna delle quali è in prima approssimazione gaussiana (seppur a sezione ellittica). Nel caso viceversa di un LINAC, il profilo radiale del fascio è normalmente gaussiano a sezione circolare. Il Teorema fondamentale di Liouville sulla elettrodinamica dei fasci di particelle, afferma che l'emittanza di un fascio, che è il *volume descritto dalle particelle del fascio nell'iperspazio delle fasi esadimensionale*, è invariante o costante – anche se la sua forma può cambiare – finché il fascio si propaga nel vuoto, attraversando solo elementi di trasporto e focalizzazione di tipo magnetico, ma non si conserva ed in genere aumenta quando il fascio attraversa un materiale di qualsiasi genere.

Inoltre, l'interazione degli ioni incidenti col campo coulombiano dei nuclei, induce fenomeni di “scattering” (diffusione) *multiplo* di tipo statistico con distribuzione di tipo in

prima approssimazione gaussiano per piccoli angoli e *plurimo* (poche deviazioni multiple) per larghi angoli (comunque minori di 90°). Una frazione trascurabile di ioni incidenti, subisce inoltre fenomeni di “back-scattering” (retrodifusione) alla Rutherford, fenomeni che vengono normalmente trascurati in quanto di lieve entità, specialmente per ioni leggeri di elevata energia.

Per sopperire a tutti gli inconvenienti precedenti, ed ottenere un fascio di bassa emittanza e basso spread energetico, con un profilo radiale ed energetico che si approssima il più possibile ad una gaussiana, è possibile far passare il fascio stesso attraverso lunghi dipoli magnetici (magneti d’analisi) che inducono nel fascio larghe deflessioni. Solo una frazione del fascio selezionata in energia riesce ad oltrepassare il magnete, mentre le code del fascio vengono eliminate. Questo metodo, di estrema utilità per misure accurate di fisica nucleare, ha l’inconveniente di diminuire, talvolta drasticamente, l’intensità del fascio *trasmesso* attraverso il magnete d’analisi. La frazione di fascio non trasmessa incide sui materiali strutturali con cui sono costruiti gli elementi magnetici ed i magneti di analisi in particolare. Oltre che diminuire l’intensità di fascio disponibile, questi fenomeni provocano quindi l’attivazione dei materiali strutturali (rame, acciaio, alluminio) e notevoli problemi di carattere radioprotezionistico.

Al PSI di Villigen, Svizzera, solo nel 2001, hanno raggiunto l’obiettivo di ottenere un fascio estratto dal ciclotrone da 590 MeV di intensità pari a 1.5-2 mA con perdite trascurabili, ma soltanto per brevi periodi di tempo. Questo risultato rappresenta il limite della tecnologia attuale, almeno per quanto riguarda i ciclotroni e macchine cicliche per adroni.

Un’ulteriore limitazione dei fasci da ciclotrone consiste nel fatto che tali fasci tendono spontaneamente a “sparpagliarsi”, data la già citata scarsa focalizzazione radiale tipica di tali acceleratori e gli effetti di “carica-spaziale”, che consistono nella mutua repulsione coulombiana delle particelle che costituiscono il fascio e che diventa tanto più rilevante tanto maggiore risulta l’intensità e quindi la “densità di corrente” del fascio stesso. In pratica, la trasmissione del fascio, che è definita come il rapporto fra la corrente di fascio estratto e la corrente di fascio nella sorgente ionica, non aumenta linearmente aumentando l’intensità della sorgente stessa, ma raggiunge un valore massimo di saturazione. La frazione di fascio non estratta, incide sulle strutture meccaniche interne al ciclotrone, fra le quali il sistema di estrazione, con conseguente attivazione delle stesse ed i già citati problemi di tipo radioprotezionistico.

Nel caso di NSS sono necessari fasci di intensità molto superiore (decine di mA) rispetto a quelli offerti dalla tecnologia attuale. Per la verità, in questa tecnologia è più rilevante ottimizzare l’intensità del fascio stesso che non la sua qualità, per cui sono accettabili fasci di grande diametro (alcuni centimetri o più), mentre il valore dell’energia incidente e lo spread energetico non sono parametri rilevanti.

Mentre nella tecnologia classica il fascio deve essere collimato su una piccola superficie (e quindi volume) di materiale ed eventualmente scansionato su una superficie maggiore mediante sistemi di “sweeping” o “wobbling” magnetici, lungo traiettorie lineari, a spirale o circolari (es: LINAC di Los Alamos e Ciclotrone a settori separati del iThemba, ex NAC, Faure, Sud Africa), nel caso delle NSS si suppone di irraggiare un grosso volume di materiale, il quale viene mantenuto allo stato liquido dalla potenza termica del fascio stesso e viene fatto

circolare in circuito chiuso (versione con finestra di disaccoppiamento del vuoto), oppure in circuito a cielo libero o aperto (versione windowless), mediante *circolazione forzata* prodotta da sistemi di pompaggio meccanico, elettromagnetico, ovvero ad iniezione di gas inerte (argon, azoto, elio).

Sono prese in considerazione anche ipotesi di *circolazione naturale* per convezione dovuta al gradiente di temperatura presente nel circuito. La versione con finestra di disaccoppiamento fra il vuoto dell'acceleratore ed il metallo liquido di raffreddamento, garantisce che gli eventuali prodotti di attivazione volatili alle temperature di esercizio di qualche centinaio di °C, come ad esempio polonio e mercurio, non possano contaminare l'acceleratore ed i suoi sistemi di pompaggio da vuoto. L'esperienza maturata in vari laboratori con fasci di protoni ha mostrato che finestre di materiali strutturalmente avanzati (acciai speciali, havar, titanio), possono sopportare densità di fascio di ca. 20 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ per anno di esercizio, valore che sembra insufficiente per gli scopi auspicati.

Le versioni "windowless" eliminano evidentemente i problemi di stress termici e meccanici delle finestre di disaccoppiamento, tuttavia lasciano irrisolto il problema della pressione di vapore del metallo liquido di raffreddamento e degli eventuali prodotti volatili di spallazione (Po, Hg, alogeni) che devono essere eliminati mediante trappole (getters) o sistemi di pompaggio appropriati (pompe criogeniche od altro). Tutte le problematiche accennate sono in fase di approfondita discussione in ogni parte del mondo.

Concludendo, attualmente gli acceleratori per la produzione di radionuclidi da spallazione (LINAC o Ciclotroni) hanno in genere intensità di fascio non superiori a 100-150 μA (al LANL, USA è in costruzione una linea di fascio di un LINAC da 100 MeV per la produzione di radionuclidi che dovrebbe raggiungere entro alcuni anni l'obiettivo ambizioso di un fascio sul bersaglio di intensità pari a 250 μA , corrispondente ad un'energia dissipata di 25 kW, distribuito sul bersaglio lungo una traiettoria circolare con frequenza sincronizzata col duty-cycle dell'acceleratore).

Il Ciclotrone (sincrociclotrone di protoni a settori separati) in esercizio con la corrente di fascio più elevata (1-2 mA) è a tutt'oggi quello del PSI (Villigen, Svizzera), che fornisce un fascio di protoni da 600 MeV. Tale fascio viene impiegato per studi di danneggiamento dei materiali e di neutronica (es: progetto MEGAPIE) e solo parzialmente per la produzione di radioisotopi.

Per quanto riguarda lo sviluppo di NSS nel mondo la situazione attuale è descritta nel seguito ^{1,28}). Il progetto del Belgian Research Centre SCK-CEN, denominato MYRRHA intende utilizzare fasci di protoni da 350 MeV, 5 mA, prodotti mediante un Ciclotrone a due stadi, progettato dalla Ion Beam Applications, IBA, di Louvain La-Neuve, Belgio, in grado di accelerare fasci di ioni H^- o di idrogeno molecolare. L'impianto di tipo senza finestra (windowless), avrebbe un flusso di metallo liquido di raffreddamento formato da una lega eutettica Pb-Bi (LBE) con una velocità lineare di 2.5 m/s e temperature d'esercizio di 400-500 °C. L'abbattimento dei vapori verrebbe eseguito mediante pompe criogeniche. Il costo di tale ciclotrone è considerato pari ad 1/3 rispetto a quello di un LINAC di pari prestazioni. Il combustibile sarebbe costituito da 99 barre di "mixed-oxide fuel", MOX (essenzialmente miscele di UO_2 e PuO_2) arricchito dal 20 % al 30 %. Il progetto Europeo ESS (European

Spallation Source), prevede l'utilizzo di fasci di ioni H^- di energie comprese fra 150 e 1335 MeV accelerati in cavità convenzionali e superconduttive, per una potenza di fascio di 5 MW. Progetti analoghi si stanno portando avanti al JAERI/KEK in Giappone con l'ipotesi di utilizzare fasci di protoni da 1 MW su un target di mercurio. A Los Alamos (LANL) si sta studiando un'Accelerator Driven Test Facility (ADTF), basata su un fascio continuo di protoni da 600 MeV e 13.3 mA, eventualmente upgradabile ad energie superiori ad 1 GeV. Il progetto USA (Argonne National Laboratory, ANL) sulla Accelerator Transmutation of Waste (ATW) prevede l'utilizzo di un sistema da 840 MW termici raffreddato a metallo liquido. Il progetto Spallation Neutron Source (SNS) dell'Oak Ridge National Laboratory (ORNL), si basa sull'utilizzo di un sistema di raffreddamento a circuito di mercurio, dotato di finestra (window) per disaccoppiare il vuoto dell'acceleratore dal mercurio stesso, che è un metallo liquido a temperatura ambiente dotato di una elevata pressione di vapore.

Il programma Experimental ADS, X-ADS dell'Ansaldo Nucleare (Italia), sviluppato in collaborazione con INFN ed ENEA, intende utilizzare fasci di protoni da 600 MeV, 6 mA, prodotti da Ciclotrone o LINAC ^{34,35,36}, per irraggiare un target costituito da una lega eutettica Pb-Bi (LBE), o in alternativa di solo Pb, priva di finestra di disaccoppiamento (windowless), utilizzando come combustibile del MOX già esistente del tipo SUPERPHENIX (Cogema, Francia) e SNR-300 (BelgoNucleaire-Dessel, Belgio) in condizioni sub-critiche. La potenza termica prevista del sottocritico è di 80 MW.

Sempre in Italia esiste un progetto di ricerca più articolato, sviluppato congiuntamente dall'ENEA e dall'INFN, in collaborazione con l'industria nazionale (Ansaldo), sulla trasmutazione degli attinoidi, denominato TRASCO (TRAsmutazione di SCOrie nucleari), scaturito da un'idea di Carlo Rubbia sulla Nuclear Waste Incineration ed elaborato da un European Technical Working Group, TWG on ADS, al quale partecipano Enti ed Istituzioni italiane, belghe, finlandesi, francesi, spagnole, svedesi, tedesche, austriache e portoghesi ³³).

Alla Nuclear Transmutation sono state dedicate intere sessioni ed addirittura un Embedded Topical Meeting su Accelerators Applications/Accelerator Driven Transmutation Technology and Application (AccApp/ADTTA'01), che fa seguito ad un'edizione precedente tenutasi a Washington D.C. nel 2000 ²⁸).

7.3 METALLI LIQUIDI: piombo, bismuto ed eutettico Pb-Bi (LBE) ed altri

Per superare i problemi tecnologici dovuti alla corrosione delle strutture ed all'oggettiva pericolosità chimica di Na e K, si stanno studiando da tempo metalli liquidi alternativi. Fra questi sembrano avere particolare successo il piombo (Pb) che ha un punto di fusione di 327.4 °C) e la lega eutettica Pb-Bi (44.5 % Pb e 55.5 % Bi in peso; ovvero 0.447 Pb e 0.553 Bi in frazione molare) detta anche Lead Bismuth Eutectic (LBE), che ha un punto di fusione di 123.5-125 °C, da raffrontarsi col punto di fusione di 98 °C del Na metallico puro.

L'esperienza sull'impiego di Pb e LBE è stata sviluppata prevalentemente in Russia (ex: URSS), in quanto con questi metalli liquidi venivano raffreddati i reattori compatti dei sommergibili nucleari dell'ex URSS (di classe alfa).

Il punto di fusione normale del Bi è di 271.3 °C, inferiore a quello del Pb (p.f. 327.5 °C), tuttavia il Bi presenta caratteristiche termotecniche e chimiche decisamente peggiori rispetto ai materiali precedenti (Tabella 13). Un'ulteriore caratteristica del bismuto, comune solo con l'acqua ed alcune ghise, è di avere un volume molare del liquido $v(T)_l$ inferiore a quello del solido $v(T)_s$. In altri termini, il Bi si espande durante la solidificazione come l'acqua si espande durante la trasformazione isoterma in ghiaccio (Tabella 13), ovvero la temperatura di fusione si abbassa all'aumentare della pressione e ciò comporta inconvenienti di tipo meccanico nei materiali strutturali più comuni nei quali avviene il processo opposto. Nel caso dell'LBE, durante la transizione di fase liquido-solido la dilatazione del Bi e la contrazione del Pb tenderebbero a compensarsi a vicenda, almeno in prima approssimazione.

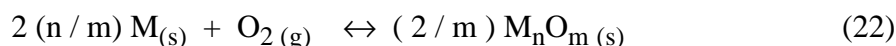
Come vantaggi innegabili, piombo, bismuto ed LBE presentano una scarsa reattività chimica con aria, ossigeno ed ovviamente vapore acqueo, confrontata con quella dei metalli alcalini Na e K. L'elevata temperatura d'ebollizione e la bassa pressione di vapore sono ulteriori vantaggi sia dell'LBE, sia a maggior ragione del Pb fuso. Viceversa numerosi componenti metallici (Ni in particolare) dei materiali strutturali sono solubili in tale materiale.

Come già discusso nel capitolo 5.2 la scelta del metallo liquido, la sua temperatura di esercizio e quindi la sua pressione di vapore, sono determinanti per la scelta fra l'opzione con finestra di disaccoppiamento del vuoto fra acceleratore e metallo liquido e la versione "windowless". I problemi tecnologici connessi a tale problematica sono tuttora aperti, anche perché non sono note con accuratezza le pressioni di vapore dei vari materiali e dei prodotti di attivazione protonica e neutronica.

7.3.1 Ossidazione e riduzione nei sistemi di raffreddamento a Metalli Liquidi

Purtroppo, il sistema Pb-Bi è "facilmente ossidabile" almeno in superficie (passivazione) con formazione per usura e corrosione di composti insolubili nel circuito di raffreddamento. Ad esempio, il monossido di piombo(II), PbO ha un punto di fusione di 1159 K ed una densità di 9350 kg/m³ a 773 K, ed è insolubile sia nel Pb, sia nel LBE e tende quindi a depositarsi sul pelo liquido del metallo fuso.

In generale il parametro che regola l'equilibrio di ossidazione di un elemento chimico in funzione della temperatura, è la variazione di energia libera di formazione di Gibbs, ΔG° (kJ/mole) della reazione di ossidazione dagli elementi (22,23) allo stato puro in condizioni standard:



$$\Delta G^\circ = RT \ln p_{O_2} = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ \quad (23)$$

dove p_{O_2} è la pressione parziale dell'ossigeno gassoso – se il suo comportamento viene considerato ideale - in equilibrio con il metallo puro M ed il suo ossido. Se le condizioni non sono standard il valore della variazione di energia libera di Gibbs, $\Delta G(T)$ si può calcolare, noti i valori di $\Delta G^\circ(T)$ e $\Delta H^\circ(T)$, integrando l'equazione differenziale di Gibbs-Helmoltz

20,21). La dipendenza di $\Delta H^\circ(T)$ dalla temperatura assoluta si può calcolare a sua volta, se è noto l'andamento in funzione della temperatura dei calori molari a pressione costante dei reagenti (equazione di Kirchoff) 20,21). Il processo di ossidazione avviene spontaneamente (dal punto di vista termodinamico) solo se il valore di ΔG° risulta negativo, quindi se la pressione parziale dell'ossigeno scende al disotto del valore calcolabile con la (23) l'ossido del metallo si decompone. I grafici che riportano il valore di ΔG° in funzione (in prima approssimazione lineare) della temperatura assoluta T, sono detti diagrammi di Ellingham 21). In tali diagrammi la *pendenza* fornisce direttamente il valore della variazione di entropia standard del processo di ossidazione, ΔS° ed in generale quindi si ha un cambio di pendenza in corrispondenza dei punti di fusione ed in maniera molto più marcata di ebollizione degli elementi e dei loro ossidi 21, p. 238-239). In realtà i parametri $\Delta H^\circ(T)$ e $\Delta S^\circ(T)$ sono a loro volta funzione della temperatura, per cui i diagrammi di Ellingham sono validi in prima approssimazione ed in un intervallo di temperature limitato.

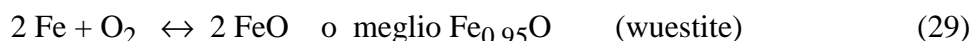
Le “principali” reazioni di ossidazione nel sistema Pb-Bi sono riportate in seguito:



La presenza di ossigeno nel Pb o nel LBE influenza inoltre la *formazione o decomposizione di ossidi sulla superficie dei materiali strutturali (acciai speciali)*, con notevoli problemi di passivazione eccessiva (con peggioramento dei coefficienti di scambio termico) o viceversa di corrosione:



anche se non si possono escludere, a nostro parere, le reazioni seguenti:



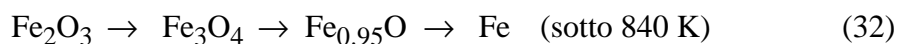
Per la verità, durante il Convegno di Reno, si è notato come fosse data per scontata la formazione del solo ossido di ferro Fe_3O_4 (magnetite) all'interfase fra l'LBE ed i vari acciai speciali studiati (sia austenitici, sia martensitici, sia ferritici), escludendo *apriori* - senza alcuna conferma analitica - la presenza di fasi diverse, che peraltro presentano una stabilità nota in funzione di pressione e temperatura 21 p.243).

TAB. 13: Principali proprietà chimico-fisiche di Pb, Bi e LBE a 298 K e 0.1 MPa (ca. 1 atm).

Nota: * il Bi è monoisotopico: ^{209}Bi 100 %

Grandezza Chimico-Fisica	Pb, piombo	Bi, bismuto	LBE
composizione in peso (%)	100	100	45.5 : 55.5
numero atomico	82	83	
gruppo IUPAC	14	15	
configurazione elettronica	$4f^{14}5d^{10}6s^26p^2$	$4f^{14}5d^{10}6s^26p^3$	
massa atomica media (g/mole)	207.18	208.9804*	
densità (solido) (kg/m^3)	11340	9800	
volume atomico (cm^3/mol)	18.17	21.3	
raggio atomico (pm)	181	163	
raggio covalente (pm)	147	146	
energia I ionizzazione (eV)	7.416	7.289	
energia II ionizzazione (eV)	15.028	16.687	
energia III ionizzazione (eV)	31.943	25.559	
elettronegatività (Pauling)	2.33	2.02	
stato cristallino (solido)	cubico f. c.	romboedrico	
temperatura fusione (K)	600.65	544.5	397 - 398
calore latente di fusione (kJ/mole)	5.121 – 4.799	10.48 - 11.30	
(kJ/kg)	24.72	50.15	
variazione volume fusione (%)	+ 3.6	- 3.32	
densità (liquido) (kg/m^3)	11420 ± 100	10730 ± 10	11050 ± 120
calore specifico (solido) (J/mole K)	26.65	25.078	
(J/kg K)	128.6 - 129	120.0 - 122	
conducibilità termica (solido) (W/m K)	35.3	8.4 - 7.87	
coefficiente espansione lineare, s ($1/\text{K}$)	$29.1 \cdot 10^{-6}$	$13.4 \cdot 10^{-6}$	
conducibilità termica (liquido) (W/m K)	15.8 ± 1.3	13.2 ± 1.0	11
resistività specifica $\times 10^8$ ($\Omega \text{ m}$)	65.73 ± 0.15	97.45 ± 0.8	83.3 ± 0.5
viscosità cinematica $\times 10^8$ (m^2/s)	50.60	33.96	41.33
tensione superficiale σ (p.f.) (mN/m)	410 ÷ 470	360 ÷ 390	416
$d\sigma/dT$ (mN/m K)	0.064 ÷ 0.088	0.053 ÷ 0.077	
temperatura ebollizione (K)	2018 ± 10	1833 ± 5	
calore latente evaporazione (kJ/mole)	179.4 - 177.70	178 - 104.80	
\log_{10} (pressione vapor saturo) (Pa)	10.0 – 9840 / T	10.570 – 9014 / T	
temperatura critica (K)	3423 ÷ 5400	3264 ÷ 3348	
pressione critica (MPa)	41.6 ÷ 50.0	57.4	
ossido rincipale: Pb(II)	PbO	Bi_2O_3	
Bi(III)	anfotero	acido debole	
altro ossido: Pb(IV), Bi(V)	PbO_2	Bi_2O_5	

Si sa peraltro che in “ambiente riducente” l’eliminazione dell’ossigeno avviene attraverso gli stadi seguenti (allo stato solido):



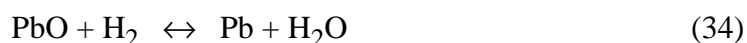
Anche nel caso del Pb si è data per scontata la sua esistenza nello stato di ossidazione (II) come PbO, mentre è ben nota l’esistenza in condizioni ossidanti e ad alta temperatura del diossido di piombo PbO₂, con stato di ossidazione (IV):



Al contrario, l’esistenza dell’ossido Bi₂O₅, che è un ossido acido forte estremamente instabile, è estremamente improbabile in condizioni debolmente ossidanti come quelle considerate.

Peraltro il fatto che gli ossidi di Fe, Pb e Bi presentino una composizione necessariamente stechiometrica è una pura illazione, come dimostra ad esempio l’esistenza dell’ossido di ferro *non stechiometrico* ben noto Fe_{0,95}O (wuestite) ^{21 p.243}. Esistono numerosi esempi di ossidi, nitruri, carburi, idruri ed altri composti di metalli e composti intermetallici sia ipostechiometrici, sia iperstechiometrici (i.e: non daltonidi) ^{es: 36}, la cui composizione è influenzata da pressione, temperatura e pressione di vapore dei gas corrispondenti: ossigeno, azoto, idrogeno, metano, ossidi di carbonio, etc.

Un aspetto, che e’ stato affrontato in maniera estremamente superficiale e che va ulteriormente approfondito, riguarda inoltre il contenuto di altri metalli, quali cromo, Cr, nichel, Ni e molibdeno, Mo negli ossidi di ferro considerati, tenendo anche in considerazione il fatto che tali elementi presentano una *elevata solubilità* nel Pb e nell’LBE fusi ^{1,28}. Per poter assicurare la “pulizia” dei circuiti di raffreddamento è stata proposta (es: IPPE, Obninsk, Russia) la riduzione mediante *idrogeno gassoso, iniettato* direttamente nella lega fusa:



Questo processo in atmosfera di idrogeno riducente tenderebbe ovviamente anche a ridurre il Pb al suo stato di ossidazione inferiore (II), oppure a Pb(0) metallico. Il quantitativo di idrogeno iniettato deve essere regolato opportunamente nella lega fusa, così come il *contenuto di ossigeno*, in modo tale da non eliminare completamente l’ossido di Fe che agisce da strato protettivo sugli acciai delle tubature dei circuiti di raffreddamento (passivazione).

La determinazione del *contenuto di ossigeno* nel metallo liquido ad alta temperatura, in concentrazioni inferiori alle ppm, non è un problema facile da affrontare. Tuttavia, è stato proposto l’impiego di sensori in-linea basati sul materiale refrattario zirconia (ZrO₂), che si basano sull’ipotesi – a nostro parere poco sostenibile – che l’ossigeno si trovi nel sale fuso, in soluzione sotto forma di anione libero, O²⁻ ^{1,28}.

Presso il centro ENEA del Brasimone (Bologna), il contenuto di ossigeno viene ridotto mediante iniezione di argon contenente il 5 % di idrogeno nell'LBE fuso e misurando il contenuto d'acqua prodotto mediante misurazione del punto di rugiada dell'effluente. Nei casi pratici, la riduzione mediante idrogeno potrebbe peraltro favorire anche la volatilizzazione di idruri di prodotti di spallazione come Hg e Sn.

Gli altri metalli presenti nel metallo fuso, prodotti dai processi di spallazione con protoni e neutroni veloci, si possono raggruppare in tre classi principali:

- metalli “nobili” con affinità per l'ossigeno inferiore rispetto al piombo (i.e: $\Delta G \geq -160$ kJ/mole a 573 K): Au, Ag, Pt, Hg, Os, Cu, Tl
- metalli e semimetalli con affinità per l'ossigeno compresa fra piombo e ferro (i.e: -160 kJ/mole $\geq \Delta G \geq -230$ kJ/mole a 573 K): Re, As, Te, Sb, Co, Ni, Mo, Sn
- metalli e non metalli con affinità per l'ossigeno maggiore rispetto al piombo (i.e: $\Delta G < -160$ kJ/mole a 573 K): lantanoidi ³¹, metalli alcalini, alogeni, Be, Y, Sc, Al, Ge, Ti, Hf.

Si è calcolato che tali elementi radioattivi o stabili potrebbero prodursi in quantitativi dell'ordine dei kg nel circuito di raffreddamento a metallo liquido dopo un lungo periodo di esercizio, cioè in concentrazioni pari o maggiori alle ppm ^{1,28,36}. La formazione di quantitativi dell'ordine dei kg di elementi radioattivi volatili (es: mercurio, alogeni, gas nobili e polonio in particolare), a tuttoggi non è stata studiata ed approfondita sufficientemente e lascia spazio ad un settore enorme di ricerca di base ed applicata.

7.3.2 Diagramma di stato della lega Pb-Bi

Ciò che si evidenzia immediatamente nel diagramma di fase (temperatura-composizione) del sistema binario piombo-bismuto è l'esistenza di un singolo punto eutettico (PE) per una composizione in peso pari a 44.5 % Pb e 55.5 % Bi, con una temperatura di fusione di 397-398 K (secondo le fonti). Le fasi solide sono definite α (Bi da 0 a 20-22 %), $\alpha+\beta$ (Bi da 20 a 27-30 %), β (Bi da 27-30 a 36-42), $\beta+\gamma$ (Bi da 36 a 100 %) e γ (Bi 98-99 %). Il Pb forma inoltre due sistemi bifasici α /liquido e β /liquido fino alla composizione eutettica del 44.5 %. Per composizioni di Bi oltre l'eutettico di 44.5 % esiste il sistema bifasico γ /liquido. E' inoltre presente un punto “peritettico” a 448 K, di composizione Pb 67.5 %, Bi 32.5 %, di scarsa rilevanza tecnologica. L'aspetto schematico di tale diagramma è simile a quello già presentato in Figura 3, in cui però il PP si trova a sinistra rispetto al PE. La maggior parte della tecnologia dell'LBE è stata sviluppata presso l'Institute of Physics and Power Engineering, IPPE, Obninsk, Russia.

Bisogna osservare che i dati relativi al sistema binario Pb-Bi e la composizione del suo punto eutettico sono noti alla pressione di 0.1 MPa (ca. 1 atm). A pressioni diverse ed in particolare in condizioni di alto vuoto, il diagramma di fase potrebbe avere un aspetto diverso, come diversa potrebbe essere la composizione della miscela eutettica.

7.3.3 L'equilibrio fra due fasi di un singolo componente puro

Questo fenomeno si può esprimere quantitativamente ed in maniera rigorosa, mediante l'equazione di Clapeyron in forma differenziale per l'equilibrio solido-liquido di un componente puro (31), nella quale il calore latente molare (od entalpia molare) di liquefazione $\Delta h_{\text{fus}}(T) = (s_l - s_s) T$, si deve ritenere in generale una funzione non lineare della temperatura T , in quanto l'entropia molare $s(T)$ delle due fasi è a sua volta funzione della temperatura. A loro volta devono essere ritenuti funzioni della temperatura i volumi molari $v(T)$ delle due fasi.

Tale relazione (35-38) si ricava eguagliando l'energia libera di Gibbs del componente singolo nelle due fasi liquida (l) e solida (s) (condizione d'equilibrio termodinamico macroscopico), ricordando che una transizione di fase di un componente puro avviene a T costante (37):

$$G(T)_l = G(T)_v \text{ da cui } dG(T)_l = dG(T)_v \quad (35)$$

$$v(T)_l dP - s(T)_l dT = v(T)_s dP - s(T)_s dT \quad (36)$$

$$dP / dT = (s_l - s_s) / (v_l - v_s) \quad (37)$$

$$dP / dT = \Delta h_{\text{fus}}(T) / T (v_l - v_s) < 0 \quad (38)$$

Pressione di vapore saturo del Pb

Nell'intervallo riportato e *lontano dalla temperatura critica*, per il calcolo della pressione di vapore (in Pa, dove 1 atm = 760 mmHg = 10.33 mH₂O = 103300 Pa) valgono le approssimazioni iperboliche derivate dalla legge di Clausius-Clapeyron dell'equilibrio liquido-vapore (analoga alla (38), integrata in base all'*equazione di stato del gas ideale* $v_v = RT$ (dove $v_v \gg v_l$) e basata sull'ipotesi – sicuramente grossolana - che il calore latente molare (entalpia) di evaporazione $\Delta h_{\text{ev}}(T)$ non dipenda dalla temperatura ^{17-19,37)}:

$$\log_{10} \mathbf{P}(T) = 10.0 - 9840 / T \quad T < 1000 \text{ K} \quad (39)$$

$$\log_{10} \mathbf{P}(T) = 9.844 - 9804 / T \quad T > 1000 \text{ K} \quad (40)$$

Pressione di vapore saturo del Bi

$$\log_{10} \mathbf{P}(T) = 10.570 - 9014 / T \quad T < 1000 \text{ K} \quad (41)$$

$$\log_{10} \mathbf{P}(T) = 9.134 - 7578 / T \quad T > 1000 \text{ K} \quad (42)$$

Pressione di vapore saturo dell'LBE

In mancanza di dati sperimentali dettagliati, per l'LBE si può ritenere accettabile la *legge di addittività*, pesata sulle frazioni molari $\chi_{Pb} = 0.553$ e $\chi_{Bi} = 0.447$ dei componenti (approssimazione di Raoult della regola di Lewis e Randall e legge di Dalton dei gas ideali), che costituisce comunque una ulteriore grossa approssimazione¹⁹⁻²¹).

Miscele di liquidi in equilibrio col proprio vapore

Per una miscela liquida generica non ideale, la fugacità $f(T)$ di un componente (omettendo i pedici per semplicità) è proporzionale alla fugacità $f^\circ(T)$ del medesimo componente allo stato puro, attraverso la frazione molare dello stesso χ ed un coefficiente di fugacità $\gamma(\chi, T)$, che tiene conto della non idealità della miscela e che dipende a sua volta dalla frazione molare χ e dalla temperatura T , secondo l'eq. (43):

$$f(T) = \chi f^\circ(T) \gamma(\chi, T) \quad \text{con : } \gamma(\chi, T) \rightarrow 1 \quad \text{quando } \chi \rightarrow 1 \quad (43)$$

Il rapporto $f(T)/f^\circ(T)\gamma(\chi, T) = a$ viene denominato “attività” del componente in questione nella miscela di composizione χ alla temperatura T e per definizione coincide numericamente con la frazione molare χ ed è quindi una *grandezza adimensionale ed indipendente dalla temperatura* T . Nel caso in cui la *miscela liquida si possa considerare ideale*, oppure nel caso in cui il soluto sia presente in concentrazione trascurabile rispetto al solvente (i.e: $\chi \rightarrow 1$), l'eq. (43) si riduce alla **regola di Lewis e Randall**, rappresentata dalla eq. (44). Sostituendo alle fugacità le pressioni di vapore $p(T)$ dei componenti si ottiene dalla eq. (44) la nota **legge di Raoult**, (45):

$$f(T) = \chi f^\circ(T) \quad (44) \qquad p(T) = \chi p^\circ(T) \quad (45)$$

Infine nel caso in cui *la miscela di vapori in equilibrio con il liquido si comporti idealmente*, vale la **la legge di Dalton**, la quale afferma che la pressione totale $P(T)$ di una miscela aeriforme di più componenti alla temperatura T , è pari alla somma delle pressioni parziali $p(T)$ dei componenti stessi, quindi – secondo queste crude approssimazioni - la pressione totale $P(T)$ della miscela di vapori deve essere pari alla pressione totale di vapore saturo del liquido $P(T)$ alla stessa temperatura T , che può essere ottenuta come funzione lineare della composizione, dalla somma delle pressioni di vapore saturo $p(T)$ dei componenti:

$$P(T, \chi_i) = p_1(T) + p_2(T) = \chi_1 p^\circ_1(T) + \chi_2 p^\circ_2(T) \quad (46)$$

$$P(T, \chi_1) = p^\circ_2(T) + \chi_1 [p^\circ_1(T) - p^\circ_2(T)] \quad (47)$$

L'eq. (47), ad una certa temperatura T , e' una *retta* in funzione di χ_1 con *pendenza* $[p^\circ_1(T) - p^\circ_2(T)]$ ed *intercetta* $p^\circ_2(T)$.

In base alla stessa Legge di Dalton (valida per le *miscele ideali di gas ideali*), la pressione totale del vapore $P(T)$ in equilibrio con il liquido è data quindi dalla somma delle

pressioni parziali $p^v(T) = N^v(T) P(T)$ dei componenti, dove N^v sono le frazioni molari dei componenti nella fase vapore (i.e: $N_1(T) + N_2(T) = 1$), secondo l'espressione:

$$P(T, N_i) = P(T) = p_1^{(v)}(T) + p_2^{(v)}(T) = N_1(T) P(T) + N_2(T) P(T) \quad (48)$$

$$P(T) = p_1^{(v)}(T) + p_2^{(v)}(T) = [N_1(T) + N_2(T)] P(T) \quad (49)$$

Dalle precedenti relazioni (omettendo in seguito l'apice v per semplicità) si ricava che:

$$\chi_1 p^\circ_1(T) = N_1(T) P(T) = N_1(T) [\chi_1 p^\circ_1(T) + \chi_2 p^\circ_2(T)] \quad (50)$$

$$\chi_2 p^\circ_2(T) = N_2(T) P(T) = N_2(T) [\chi_1 p^\circ_1(T) + \chi_2 p^\circ_2(T)] \quad (51)$$

equazioni che permettono di calcolare la composizione della fase vapore $N(T)$, nota la composizione della fase liquida χ (i.e: $\chi_1 + \chi_2 = 1$) e le pressioni di vapore $p^\circ_i(T)$ dei componenti puri:

$$N_1(T) = \chi_1 p^\circ_1(T) / [\chi_1 p^\circ_1(T) + \chi_2 p^\circ_2(T)] \quad (52)$$

$$N_2(T) = \chi_2 p^\circ_2(T) / [\chi_1 p^\circ_1(T) + \chi_2 p^\circ_2(T)] \quad (53)$$

Da cui si ricava:
$$N_1(T) = N_2(T) (\chi_1 / \chi_2) [p^\circ_1(T) / p^\circ_2(T)] \quad (54)$$

Dall'ultima relazione risulta che poiché il rapporto fra le frazioni molari (χ_1/χ_2) è sempre positivo e variabile fra 0 ed 1, indipendentemente dalla composizione della fase liquida χ_i , la *fase vapore in equilibrio col proprio liquido è più ricca nel componente più volatile*, cioè quello dotato di pressione di vapore maggiore “allo stato puro” $p^\circ_i(T)$ a condizione che l'espressione $(\chi_1/\chi_2) [p^\circ_1(T) / p^\circ_2(T)]$ sia > 1 . Inoltre, dalla (54) si deduce che la composizione della fase vapore $N_i(T)$ (dove: $N_1 + N_2 = 1$) è funzione della temperatura T e quindi della pressione totale P(T), cioè il sistema per una certa composizione della fase liquida è bivalente. Quest'ultima considerazione è ovviamente consistente con la regola delle fasi di Gibbs $V = C - F + 2 = 2$. Per una data temperatura T, la pressione P(T) risulta determinata e viceversa. La variazione contemporanea di T e P, richiede invece una variazione nella composizione della miscela bifasica.

Inoltre ricordando che $\chi_2 = 1 - \chi_1$ si ottengono infine due equazioni (55 e 56) che esprimono la composizione della fase vapore N_i direttamente in funzione della composizione χ_i dello stesso componente nella fase liquida:

$$N_1(T) = \chi_1 p^\circ_1(T) / [\chi_1 p^\circ_1(T) + (1 - \chi_1)p^\circ_2(T)] \quad (55)$$

$$N_2(T) = \chi_2 p^\circ_2(T) / [\chi_1 p^\circ_1(T) + (1 - \chi_1)p^\circ_2(T)] \quad (56)$$

Ponendo ad esempio $\chi_1 = x$, $N_1(T) = y(x)$ e $p_1^\circ(T)/p_2^\circ(T) = K(T)$ è il rapporto fra le volatilità dei componenti, si ottiene una semplice relazione che lega la composizione molare della fase vapore $y(x)$, con quella della fase liquida x dello stesso componente:

$$\begin{aligned} y(x) &= x p_1^\circ(T) / [x + (1-x) p_2^\circ(T) / p_1^\circ(T)] p_1^\circ(T) = x / [x + (1-x) / K] = \\ &= 1 / [1 + (1-x) / K x] = K / [K + (1-x) / x] = K x / [K x + (1-x)] \end{aligned} \quad (57)$$

$$k(x) = y(x) / x = 1 / [x + (1-x) / K] \quad (58)$$

che si applicano sul dominio: $0 \leq (x, y) \leq 1$

La composizione delle due fasi risulta identica (i.e: $N(T) = N = \chi$) per qualsiasi valore della composizione χ , solo nel caso in cui le pressioni di vapore $p^\circ(T)$ dei due componenti siano eguali fra loro ($K = 1$). Nella trattazione precedente, questa eventualità si verifica solo nel caso in cui i calori latenti molari (entalpie molari) di evaporazione dei due componenti siano eguali fra loro e non dipendano dalla temperatura (legge di Clausius-Clapeyron integrata).

Si ricavano infine le *costanti di equilibrio fra le fasi* dei due componenti $k(T)$:

$$k_1(T) = p_1^\circ(T) / P(T) = N_1(T) / \chi_1 \quad (59) \quad k_2(T) = p_2^\circ(T) / P(T) = N_2(T) / \chi_2 \quad (60)$$

$$K(T) = k_1(T) / k_2(T) = p_1^\circ(T)/p_2^\circ(T) = (N_1(T) / \chi_1) / (N_2(T) / \chi_2) \quad (61)$$

$$K(T) = p_1^\circ(T)/p_2^\circ(T) = [N_1(T) / (N_2(T))] (\chi_2/\chi_1) = N_1(T) \chi_2 / N_2(T) \chi_1 \quad (62)$$

Per calcolare la pressione totale $P(T)$ in funzione della composizione del vapore $N(T)$, si ha:

$$P(T) = \chi_1 p_1^\circ(T) / N_1(T)$$

$$\begin{aligned} y(x) &= x p_1^\circ(T) / [x + (1-x) p_2^\circ(T) / p_1^\circ(T)] p_1^\circ(T) = x / [x + (1-x) / K] = \\ &= 1 / [1 + (1-x) / K x] = K / [K + (1-x) / x] = K x / [K x + (1-x)] \end{aligned} \quad (63)$$

$$x(y) = (y/K) / [y (1/K - 1) + 1] = 1 / [1 - K - K / y] \quad (64)$$

$$P(T) = p_1^\circ(T) / [y + K(T) (1 - y)] \quad (65)$$

Tali equazioni derivano, in ultima analisi, dalla condizione di “equilibrio termodinamico” che afferma che in un sistema bifasico, il *potenziale chimico* $\mu(T)$ e quindi la *fugacità* $f(T)$ nelle due fasi deve essere identica e quindi le costanti $k(T)$ rappresentano le costanti d’equilibrio fra le due fasi del sistema binario alla temperatura T .

Per ogni componente si hanno quindi le seguenti egualianze:

$$\mu^l(T) = \mu^{ol}(T) + RT \ln [f^l(T) / f^{ol}(T)] \quad (66)$$

$$\mu^v(T) = \mu^{ov}(T) + RT \ln [f^v(T) / f^{ov}(T)] \quad (67)$$

$$\mu^l(T) = \mu^{ol}(T) + RT \ln [f^l(T) / f^{ol}(T)] = \mu^v(T) = \mu^{ov}(T) + RT \ln [f^v(T) / f^{ov}(T)]$$

$$\mu^{ol}(T) + RT \ln [f^l(T) / f^{ol}(T)] = \mu^{ov}(T) + RT \ln [f^v(T) / f^{ov}(T)]$$

$$\mu^{ol}(T) - \mu^{ov}(T) = + RT \ln [f^v(T) / f^{ov}(T)] - RT \ln [f^l(T) / f^{ol}(T)]$$

$$\mu^{ol}(T) - \mu^{ov}(T) = RT \ln [f^v(T) / f^{ov}(T)] / [f^l(T) / f^{ol}(T)] \quad (68)$$

e reintroducendo dalla (44) la definizione di attività $\mathbf{a} = f(T)/f^\circ(T) = \chi$ (per $\gamma = 1$) per entrambi i componenti, risulta un'espressione in funzione del parametro *adimensionale* Q , indipendente dalla temperatura:

$$\mu^{ol}(T) - \mu^{ov}(T) = RT \ln (\mathbf{a}^{vap} / \mathbf{a}^{liq}) = RT \ln Q \quad (69)$$

$$(\mathbf{a}^{vap} / \mathbf{a}^{liq}) = Q = \text{costante} \quad (\text{con } Q(T) = Q = \text{costante}) \quad (70)$$

Lo stato standard può esser scelto arbitrariamente e quello più conveniente risulta essere per ogni componente: $\mu^{oliq}(T) = \mu^{ovap}(T)$ e $f^{oliq}(T) = f^{ovap}(T) = 1$, da cui si derivano le egualianze cercate per i due componenti nelle due fasi:

$$f_1^{liq}(T) = \chi_1 p^\circ_1(T) = N_1(T) P(T) = f_1^{vap}(T) \quad (71)$$

$$f_2^{liq}(T) = \chi_2 p^\circ_2(T) = N_2(T) P(T) = f_2^{vap}(T) \quad (72)$$

Risulta necessariamente rispettata la regola di Lewis e Randall nella fase liquida e la legge di Dalton nella fase vapore, per entrambi i componenti, inoltre:

$$\mathbf{a}_1^{liq} = f_1^l(T) / p^\circ_1(T) = \chi_1 = N_1(T) P(T) / p^\circ_1(T) = p_1(T) / p^\circ_1(T) = f_1^v(T) / p^\circ_1(T) = \mathbf{a}_1^{vap}$$

$$\mathbf{a}_2^{liq} = f_2^l(T) / p^\circ_2(T) = \chi_2 = N_2(T) P(T) / p^\circ_2(T) = p_2(T) / p^\circ_2(T) = f_2^v(T) / p^\circ_2(T) = \mathbf{a}_2^{vap}$$

quindi: $\mathbf{a}_1^{liq} = \mathbf{a}_1^{vap}$ e $\mathbf{a}_2^{liq} = \mathbf{a}_2^{vap}$, cioè $Q = 1$.

La “consistenza termodinamica” delle equazioni precedenti si ottiene peraltro dall'osservazione che per ogni componente puro, ponendo $\chi = N(T) = N = 1$, segue:

$$f^{\text{liq}}(T) = p^{\circ}(T) = P(T) = f^{\text{vap}}(T) \quad \text{c.v.d.} \quad (73)$$

Nel caso del sistema LBE, e' ovvio rimarcare la crudezza delle approssimazioni termodinamiche e termotecniche introdotte, che ipotizzano che la miscela eutettica Pb-Bi *si comporti in fase vapore come una miscela ideale di gas ideali in un ampio intervallo di temperature e pressioni e la fase liquida a sua volta si comporti come una miscela ideale.*

Si ipotizza inoltre che la miscela eutettica non cambi la propria composizione in funzione della pressione P, fenomeno che deve essere verificato sperimentalmente.

E' anche noto peraltro, che il Bi in fase vapore è presente sia in forma monoatomica, sia in forma di molecola biatomica (Bi_2). La frazione in cui sono presenti le due forme allotropiche dipende fortemente dalla temperatura. E' evidente che in questo caso il sistema Pb-Bi in fase vapore sarebbe un sistema ternario (Pb, Bi, Bi_2), non descrivibile con la trattazione precedente. Infine, la presenza di miscele "azeotropiche di massimo o minimo" nell'equilibrio liquido-vapore del sistema binario (o ternario) Pb-Bi, non può essere esclusa a priori. Questa evidenza suggerisce l'opportunità di approfondire ulteriormente e compiere misure accurate di pressione di vapore del sistema Pb-Bi, utilizzando ad esempio tecniche sofisticate di tipo radiochimico (oltre che di spettrometria atomica, di massa o di tipo gravimetrico).

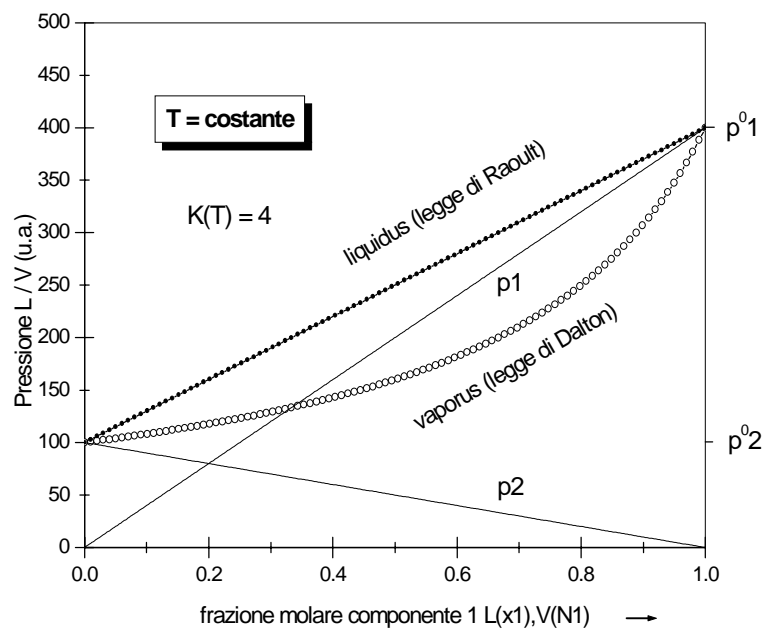


FIG. 6 - Diagramma isoterma di equilibrio liquido-vapore di una miscela ideale di liquidi, che in fase vapore si comportano come gas ideali. I due componenti in fase liquida seguono la legge di Raoult, mentre gli stessi componenti in fase vapore seguono la legge di Dalton. La pressione di vapore del liquido 1 puro, p° è pari a 4 volte quella del liquido 2 ($K=4$).

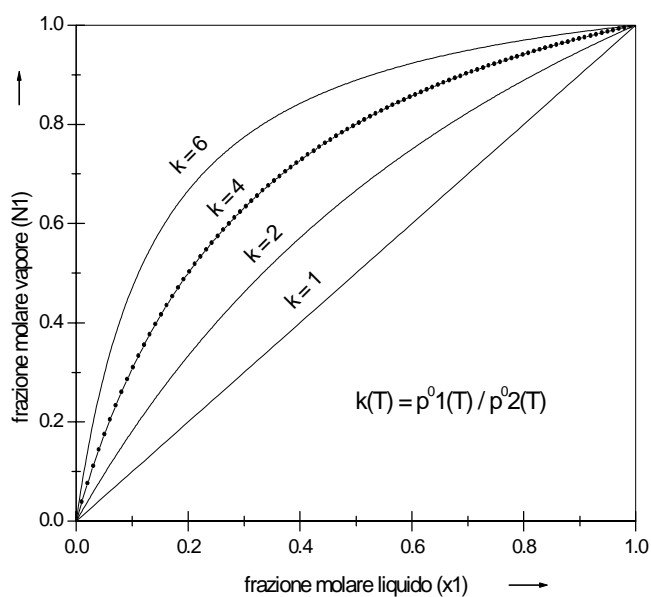


FIG. 7 - Diagramma di composizione delle fasi liquida e vapore di una miscela ideale di liquidi, che in fase vapore si comportano come gas ideali, calcolato per vari valori di K.

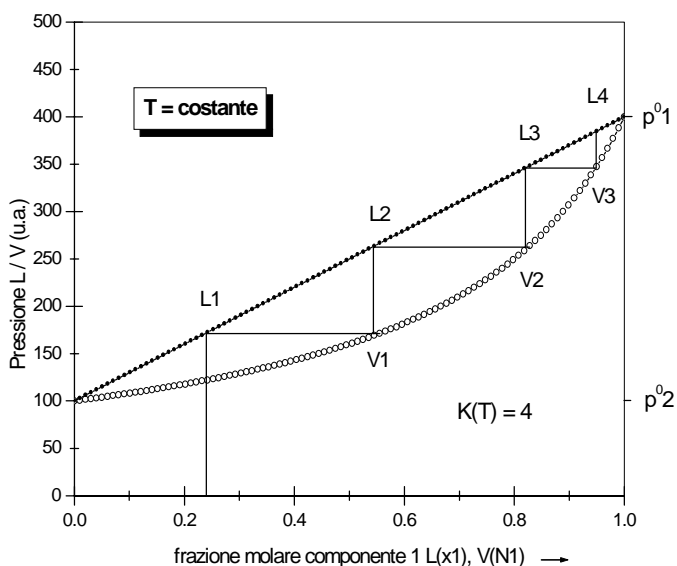


FIG. 8 - Diagramma isoterma di distillazione frazionata a 4 stadi di una miscela ideale di liquidi di composizione iniziale L1, che in fase vapore si comportano come gas ideali. La pressione di vapore del liquido 1 puro è pari a 4 volte quella del liquido 2 (K=4).

7.4 TECNICHE DI ATTIVAZIONE

Per studiare in dettaglio i diagrammi di stato del sistema Pb-Pb, potrebbero essere attivati piccoli campioni di Pb, Bi ed LBE mediante fasci di protoni, deuteroni o particelle alfa di qualche decina di MeV/nucleone, al fine di ottenere radionuclidi neutron-poveri, emettitori gamma, ad emivita relativamente breve quali: ^{210}Po , ^{206}Bi , ^{205}Bi , ^{203}Pb , ^{201}Tl , ^{202}Tl , etc., per compiere esperimenti di radiochimica-fisica su piccola scala.

In particolare, l'attivazione di bersagli di Bi ed LBE con deuteroni di energia inferiore a 20 MeV, potrebbe permettere l'ottenimento di ^{210}Po ($t_{1/2} = 138.38$ d), di elevata purezza radionuclidica mediante la reazione nucleare diretta:



Ad energie superiori, pari a ca. 40 MeV, potrebbero essere prodotti i radionuclidi ad emivita più lunga, ^{208}Po e ^{209}Po , seppur con resa inferiore con buona approssimazione inversamente proporzionale ai rispettivi tempi di dimezzamento (75 e 76):



L'attivazione con protoni di bersagli di Pb di composizione isotopica naturale permetterebbe la produzione di radionuclidi di bismuto a vita breve quali ^{206}Bi ($t_{1/2} = 6.24$ d) e ^{205}Bi ($t_{1/2} = 15.31$ d), mediante reazioni nucleari (p,xn) e l'attivazione di bersagli di Tl di composizione isotopica naturale, per la produzione di radiotraccianti di Pb come il ^{203}Pb ($t_{1/2} = 51.9$ h), come gli autori hanno dimostrato in precedenti pubblicazioni ³⁸.

Tali radiotraccianti potrebbero essere impiegati per marcare leghe di Pb e Bi di composizione desiderata, non necessariamente eutettica, e di studiarne approfonditamente le proprietà chimico-fisiche in funzione dei principali parametri termodinamici, termotecnici e termoidraulici.

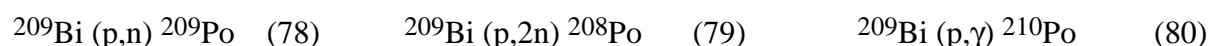
7.5.1. Attivazione protonica e neutronica di Pb e Bi

Dal punto di vista nucleare il principale inconveniente del ^{209}Bi (monoisotopico) consiste nella produzione collaterale di radionuclidi e composti volatili di polonio e di ^{210}Po ($t_{1/2} = 138.38$ d) in particolare, mediante reazioni nucleari del tipo:



E' prevedibile che tali reazioni avvengano prevalentemente nel Bi posto in vicinanza del materiale da trasmutare nel circuito primario di raffreddamento del reattore subcritico, dove l'energia dei neutroni - essendo parzialmente termalizzati - risulta minore (legge dell'inverso della velocità), piuttosto che nel punto di impatto del fascio primario di protoni, dove i neutroni risultano estremamente veloci (da alcuni MeV fino a centinaia di MeV).

L'attivazione diretta di ^{209}Bi con protoni (78 e 79) darebbe luogo viceversa alla formazione di radionuclidi di Po a "lunga" emivita quali ^{209}Po ($t_{1/2} = 102$ a) e ^{208}Po ($t_{1/2} = 2.898$ a) mediante reazioni (p,n) e (p,2n) rispettivamente, con sezioni d'urto apprezzabili, ma con yield inversamente proporzionali al tempo di dimezzamento. Al contrario, il contributo di reazioni di cattura radiativa risonante di protoni (80) del tipo (p, γ), deve ritenersi trascurabile rispetto alle precedenti per le sezioni d'urto estremamente basse:



Seppur molto meno probabile (di secondo ordine) che attraverso le reazioni nucleari (78 e 79), non è esclusa la formazione di ^{209}Po e ^{208}Po , attraverso reazioni indotte da neutroni veloci sul ^{210}Po prodotto attraverso reazioni nucleare (81 e 82), quali:



In realtà – a nostro parere – il problema del Po e della volatilità dei suoi composti, non deve essere sottovalutato, in quanto tale elemento appartiene al 16 Gruppo della Tavola Periodica degli Elementi e pur presentando caratteristiche più metalliche dei suoi omologhi tellurio (Te), selenio (Se) e zolfo (S), è difficile prevedere la stabilità e volatilità dei suoi composti con Pb e Bi, come il poloniuro di piombo (PbPo) e di bismuto (Pb_2Bi_3), la cui esistenza è stata solo ipotizzata, specialmente ad alte temperature d'esercizio del metallo liquido di raffreddamento.

I problemi dovuti alla formazione di radionuclidi di Po, risulterebbero particolarmente rilevanti nel caso in cui l'accoppiamento fra acceleratore e reattore subcritico venisse compiuto mediante l'opzione "windowless". E' peraltro evidente come l'utilizzo di Pb puro come metallo liquido di raffreddamento, anziché di LBE, minimizzerebbe i problemi citati. Mediante attivazione neutronica il ^{209}Bi potrebbe dare luogo inoltre alla formazione di radionuclidi a lunga emivita quali $^{210\text{m}}\text{Bi}$, ^{208}Bi e ^{207}Bi , mediante reazioni di tipo (n, γ) ed (n,xn), nonché per decadimento beta dei rispettivi precursori di Po, prodotti dalle reazioni (77) ed in minor misura (81 e 82). Ovviamente la principale sorgente di radionuclidi di Bi, quali ^{208}Bi e ^{207}Bi risulterebbe l'attivazione diretta del Pb liquido mediante reazioni dirette di tipo (p,xn). Reazioni del tipo (p,xpyn), (p, α xn), etc., potrebbero portare alla formazione di quantità non trascurabili di radionuclidi di Pb, Tl, Hg, Au, Pt, etc., sia direttamente, sia mediante caricamento mediante decadimento beta (beta meno, beta più e cattura elettronica), che è il modo dominante di diseccitazione in questa zona della tavola dei nuclidi.

I radionuclidi di tali elementi tuttavia presentano emivite relativamente brevi, a parte il $^{202\text{g}}\text{Pb}$ ($t_{1/2} = 5.25 \cdot 10^4$ a), il ^{205}Pb ($t_{1/2} = 1.5 \cdot 10^7$ a) ed il ^{204}Tl ($t_{1/2} = 3.78$ a), sono relativamente poco volatili (a parte i radionuclidi di Hg) e non è escluso che possano rappresentare un utile sottoprodotto di tale tecnologia per applicazioni biomediche ed industriali. Fra questi ricordiamo solo il radionuclide ^{194}Hg ($t_{1/2} = 520$ a), precursore radioattivo del radionuclide ^{194}Au ($t_{1/2} = 38.0$ h), emettitore gamma e di positroni, che potrebbe trovare impieghi interessanti in radioterapia metabolica e per la PET.

7.5 Altri metalli liquidi a temperatura ambiente

Il **mercurio** (Hg), che è liquido a temperatura ambiente, viene utilizzato specialmente in piccole test facilities per simulare il comportamento di metalli liquidi di alta densità, ma è considerato meno idoneo allo scopo per la sua elevata pressione di vapore.

Il **gallio** (Ga), metallo liquido a 29.8 °C (303 K, 1 atm)), con densità 5910 kg/m³, potrebbe essere a nostro parere un ottimo metallo liquido refrigerante. Purtroppo si tratta di un metallo estremamente raro in natura e che trova peraltro impieghi molto raffinati nell'industria elettronica ed optoelettronica.

Una discussione delle proprietà termotecniche e chimico-fisiche di tali metalli esula dagli scopi del presente rapporto.

8 LE NUOVE SFIDE TECNOLOGICHE e LE APPLICAZIONI AVANZATE degli ACCELERATORI (AAA)

Per un Chimico Nucleare, le sessioni di questo meeting parallelo sono risultate estremamente interessanti. I problemi tecnologici da risolvere sono innumerevoli e gli obiettivi da raggiungere estremamente ambiziosi, tuttavia il terreno di ricerca nel settore è estremamente fertile e le sessioni erano stipate di congressisti. Basti citare, fra i problemi tecnologici ancora aperti:

8.1 La realizzazione di acceleratori, estremamente affidabili, in grado di produrre fasci di protoni fra 150 e 1300 MeV con correnti pari a qualche decina mA (uno-due ordini di grandezza superiori a quelli di tutti gli acceleratori attualmente in esercizio nel mondo). Soprattutto nel campo dei lineari la tecnologia, trainata da SNS, è in rapido sviluppo.

8.2 La realizzazione di un target per il fascio di protoni realizzato in Pb, Hg o LBE da operare a temperature pari a qualche centinaio di °C, possibilmente in condizioni "windowless". L'irraggiamento di Pb e Bi con protoni porterebbe alla produzione di ingentissime attività di radionuclidi di bismuto e polonio. In particolare, gli isotopi di polonio, elemento metallico estremamente volatile, potrebbero costituire un grosso problema in sistemi ADS privi di finestra.

8.3 L'*accoppiamento* di tale target con un reattore nucleare contenente il materiale radioattivo da trasmutare, eventualmente scegliendo l'opzione "windowless".

Nonostante la difficoltà dei problemi aperti, visto il peso economico e tecnologico che il settore energetico rappresenta, in tutto il mondo si stanno compiendo sforzi enormi per sviluppare la fisica e la tecnologia necessarie per un "nucleare pulito".

9 NEUTRONICA E SVILUPPO DI NUOVI MATERIALI

Risulta superfluo a questo punto aggiungere che numerosi gruppi di ricercatori in ogni parte del mondo si stanno dedicando alla misura di sezioni d'urto indotte da neutroni su materiale e radionuclidi da trasmutare per i quali esiste a tuttoggi una grande mancanza di dati sperimentali (es: 39,40,41,42).

I problemi di corrosione dei materiali strutturali da parte di metalli liquidi come mercurio, piombo ed LBE e' tuttora sul tappeto ^{1,28,36}. E' stato chiarito ad esempio che sia Pb che Bi risultano più corrosivi nei confronti di materiali strutturali rispetto a Na e K, in conseguenza della elevata solubilità di metalli come Mn, Cr, Ni, etc. E' stato evidenziato ad esempio, come gli acciai speciali più comuni quali AISI 316/316L, D9, acciai ferritici/martensitici di tipo HT-9 e 410 e l'acciaio russo EP-823 operati a temperature di 400-600 °C, con flussi di 2 m/s di eutettico Pb-Bi (LBE) per tempi variabili fra 1000 e 3000 ore, siano molto sensibili al contenuto di ossigeno disciolto.

L'ossigeno presente nell'LBE in concentrazioni *inferiori alle ppm* contribuisce già sensibilmente alla formazione di ossidi di ferro (si ipotizza in maniera forse troppo semplicistica che si tratti di Fe₃O₄ di composizione stechiometrica) sulle superfici di acciaio. I film di ossido crescono da 1 a 40-60 µm dopo 3000 ore di esercizio. In realtà studi più approfonditi hanno mostrato come il contenuto di Fe, Ni e Cr vari nel tempo con significativo accumulo di Cr sulla superficie dell'acciaio.

Al LANSCE di Los Alamos sono stati studiati gli effetti di irraggiamenti prolungati con fasci di protoni da 800 MeV, 1 mA, 50-200 °C, su barre di tungsteno ricoperte (cladded) con strati sottili di AISI 304L o lega 718.

Una mole enorme di ricerca e sviluppo nel settore e' stata compiuta presso l'Institute of Physics and Power Engineering, IPPE in Russia, al Korea Atomic Energy Research Institute, KAERI in South Korea con progetto HYPER, al Forschungszentrum (FKZ, Karlsruhe) in Germania, alla CEA (Saclay) in Francia ed al PSI (Villigen) in Svizzera col progetto congiunto MEGAPIE (MEGAwatt Pilot Experiment) per l'irraggiamento entro il 2004 di targets di tungsteno col Ciclotrone a settori separati del PSI (protoni da 600 MeV, 1-2 mA), utilizzando LBE a circolazione forzata come metallo liquido di raffreddamento.

Al Nuclear Research Institute Rez, nella Repubblica Ceca, Prague, col progetto Molten Salt Demonstration Transmuter, MSDT si preferisce di utilizzare una tecnologia basata sull'impiego di sali fusi (NaF per ora ed in prospettiva LiF e BeF₂). E' stato utilizzato un Ciclotrone da 40 MeV, 20 µA, per produrre neutroni veloci da 14.5 MeV mediante la reazione nucleare D(p,n) e fasci di ³He su bersagli di acqua pesante, deuterio e berillio.

10 APPLICAZIONI "NON ENERGETICHE" DELL'ENERGIA del NUCLEO

E' chiaro che in un convegno di queste dimensioni non potevano mancare sessioni dedicate alle applicazioni del nucleare in settori diversi da quelli relativi alla produzione d'energia. Ricordo brevemente alcune sessioni dedicate a:

Food irradiation, Mail Sterilisation from Anthrax Contamination, Radioanalytical Methods for Industrial Applications, Biology and Medicine, Nuclear Analytical Chemistry,

Isotopes and Radiations, Polymer Enhanced Stability, Environmental Impact of Nuclear Waste and Hydricity, Nuclear Shielding and Safety, Sea Water Desalinization, Neutron and Proton Radiography. Per quanto riguarda la Chimica Radioanalitica, la Metrologia Nucleare e la Chimica delle Radiazioni, sono state dedicate intere sessioni.

Una sessione molto interessante e' stata dedicata alla Metrologia di Radiazioni Nucleari, organizzata da Robert J. Gerhke dell'INEEL, che ha recentemente pubblicato su CD-ROM un'ampia libreria di spettri gamma e schemi di decadimento ⁹⁾. La sessione e' stata organizzata in onore al prematuro pensionamento di Richard G. Helmer, del quale e' ben noto l'approfondito testo di spettrometria gamma ⁴³⁾, solo recentemente superato come completezza ed approfondimento dal testo di Gilmore ed Hemingway ⁴⁴⁾. Alla sessione ha presenziato anche il noto Edgardo Browne, la cui Tavola dei Nuclidi ⁷⁾, dovrebbe essere nota a chiunque si occupi di radionuclidi e loro applicazioni.

Di particolare interesse un lavoro sull'emissione gamma del ²²⁹Th ad un'energia di soli 3.5 ± 1 eV, un'energia tale da far coniare il termine "Nuclear Light" o "Luce Nucleare", in quanto lo spettro della luce visibile varia fra ≈ 1.8 eV (rosso) e ≈ 3.1 eV (violetto) ^{28 p. 231}.

La desalinizzazione dell'acqua di mare, mediante impiego di energia nucleare, potrebbe infine risolvere il problema della carenza di acqua potabile, che già oggi affligge ampie aree geografiche del pianeta.

10.1 Californio-252: sorgente di neutroni ed applicazioni biomediche e industriali

Come nel caso di ¹³⁷Cs e ⁹⁰Sr, un notevole interesse per le applicazioni mediche ed industriali come sorgente alfa e come sorgente standard di neutroni riveste invece il ²⁵²Cf ($t_{1/2} = 2.62$ a), come e' stato evidenziato nelle sessioni del Convegno dedicate alle applicazioni biomediche ed alla metrologia ¹⁾.

Il ²⁵²Cf, fra i radionuclidi che decadono per fissione spontanea, oltre ad avere un'emivita non troppo breve, presenta un elevato rateo di emissione di neutroni, di $2.3 \cdot 10^{12}$ neutroni/g, paragonabile solo a quello del ²⁴⁸Cm di $4.1 \cdot 10^{12}$ neutroni/g ($t_{1/2} = 3.39 \cdot 10^5$ a) e del ²⁵⁴Cf di $1.2 \cdot 10^{15}$ neutroni/g ($t_{1/2} =$ soltanto 60.5 d). Nel caso del ²⁵²Cf risulta (Tabella 14) particolarmente elevato anche il rapporto alfa/fissione con un'energia delle particelle alfa attorno ai 6 MeV ⁴⁵⁾.

TAB. 14: Caratteristiche di alcune sorgenti di neutroni per fissione spontanea ⁴⁵⁾.

Radionuclide →	²⁴⁸ Cm	²⁵² Cf	²⁵⁴ Cf
$t_{1/2}$	$3.39 \cdot 10^5$ a	2.638 a	60.5 d
fissione (%)	8.26	3.09	99.69
Neutroni / fissione	3.14	3.73	3.89
Alfa / fissione	11	31	0.0031
Neutroni / g	$4.1 \cdot 10^{12}$	$2.3 \cdot 10^{12}$	$1.2 \cdot 10^{15}$

10.2 Il “nano-generatore” ^{225}Ac / ^{213}Bi / ^{213}Po per la terapia radiometabolica mediante particelle alfa di alta energia

Del ^{229}Th va segnalato il fatto che è il “generatore” del ^{225}Ac ($t_{1/2} = 10.0$ d), che si ottiene mediante lo schema di decadimento alfa e beta:



che carica a sua volta l'emettitore beta ^{213}Bi ($t_{1/2} = 45.59$ min), in equilibrio secolare con l'emettitore “alfa duro” a vita ultrabreve ^{213}Po ($t_{1/2} = 4.2$ μs).



Il sistema ^{225}Ac / ^{213}Bi / ^{213}Po è stato definito un “generatore nano-tecnologico” e se ne ipotizza un impiego crescente per la radioterapia metabolica di neoplasie, mediante marcatura di anticorpi monoclonali (mAb) e peptidi (radioimmunoterapia). Il peptide o proteina (anticorpo monoclonale) marcato viene definito “radioimmuno-coniugato” dell'anticorpo monoclonale stesso e viene utilizzato per fissarsi selettivamente sui recettori specifici (antigeni) presenti nel tessuto tumorale.

Sfortunatamente il ^{229}Th presenta alcuni inconvenienti di difficile soluzione, in quanto appartenendo alla catena radioattiva naturale “estinta” ($4n+1$), è presente in natura in quantità trascurabili. Tale radionuclide si forma per decadimento del proprio precursore fissile ^{233}U , utilizzato nell'industria nucleare (reattori nucleari al Th) e la sua manipolazione presenta notevoli rischi di “criticalità”. Inoltre, anche ammesso che il ^{229}Th sia stato separato chimicamente dal proprio precursore in condizioni subcritiche, deve comunque essere lasciato “raffreddare” per un periodo di qualche decina d'anni per eliminare il proprio contaminante ^{228}Th ($t_{1/2} = 1.913$ a), che è sempre presente negli stocks di ^{233}U attualmente disponibili.

In alternativa, per la produzione di ^{225}Ac è possibile utilizzare la reazioni nucleare (85), con un contributo non trascurabile della reazione nucleare (86), indotte da fasci di protoni di 20-30 MeV, su bersagli radioattivi di ^{226}Ra , il cui tempo di dimezzamento è sufficientemente lungo ($t_{1/2} = 1600$ a) per poter preparare una quantità massiva di tale bersaglio:



Il radionuclide ^{226}Ra , estremamente radiotossico ed emettitore del Gas Nobile ^{222}Rn , può essere irraggiato in quantitativi dell'ordine dei GBq (1 Ci = 1 g di Ra), in target rinchiusi in glove-boxes sigillate schermate in piombo, come è stato realizzato presso l'Istituto degli Elementi Transuranici (ITU) di Karlsruhe (Germania).

Il ^{213}Bi viene eluito dal generatore di ^{225}Ac mediante chelanti come CHX-A”-DTPA (acido dietilentriamminopentacetico) ed HEHA, nonché derivati dei chelanti macrociclici acido 1,4,7,10-tetraazaciclododecano-1,4,7,10-tetracetico (DOTA) ed HEHA, coniugati con oligopeptidi e frammenti di anticorpi, Fab' ⁴⁶. Ci si aspetta che tale approccio

radioimmunoterapeutico mediante emettitori alfa, sia esteso ad altre patologie virali quali quelle indotte da virus HIV, nonché a patologie ossee ed articolari di tipo non neoplastico.

Paradossalmente, il limite principale all'impiego di queste tecnologie di grande rilevanza sociale e sanitaria, è costituito dalla *scarsa disponibilità di tali radionuclidi sul mercato*, anche se in numerosi Paesi a sviluppo nucleare avanzato come Germania, Francia, USA, Canada, Belgio, Svizzera, Norvegia e Giappone, sono già stati eseguiti test clinici sull'uomo in numerosi centri di ricerca ed ospedalieri ⁴⁶).

11 STUDENT MINI-CONFERENCE

Sabato 10 novembre 2001, si e' tenuta anche una Mini-Conferenza dedicata alla presentazioni di lavori di ricerca e di Tesi da parte di studenti operanti in Corsi di Laurea del Settore Nucleare. Studenti e giovani ricercatori hanno presentato una notevole mole di lavori e poster, dimostrando quanto vivace sia la ricerca nel settore nucleare, da parte delle generazioni più giovani, in ogni parte del mondo.

12 CONCLUSIONI

La combustione di "materiali fossili" (carbone, olio combustibile, gasolio, benzina ed in tempi più recenti "metano", "benzina verde", "bio-diesel", "gasolio bianco", etc.), si è sostituita rapidamente negli ultimi due secoli alla tradizionale combustione del "legname" per la produzione di energia e la locomozione umana. Il processo della "combustione" – antico come la storia dell'umanità – era e rimane la "principale causa" dell'attuale inquinamento ambientale, dell'immissione di "gas serra" nell'atmosfera con progressivo "incremento globale della temperatura" del pianeta Terra e del fenomeno delle "piogge acide", che contribuiscono in maniera determinante alla modificazione chimica dei suoli ed alla deforestazione.

La sostituzione quasi completa della combustione di tali materiali, con energia elettrica ed "idricità" di origine nucleare, "integrata" con ogni forma possibile di "energia rinnovabile", deve ritenersi la soluzione ultima del problema energetico mondiale per almeno metà del secolo appena iniziato. Tale soluzione, comporterà inevitabilmente una drastica riduzione dell'elevato numero di vittime e danni materiali, provocate direttamente (esplosioni, deflagrazioni, incendi, crolli) od indirettamente a lungo termine (tumori ed altre malattie dell'apparato cardiocircolatorio, asma, allergie), provocate dalle varie tecnologie legate ai processi di combustione.

I rischi ed i danni connessi con l'impiego a scopi pacifici dell'energia del nucleo sono - già con la tecnologia di cui disponiamo - *estremamente inferiori* ai precedenti. I nuovi sviluppi tecnologici stanno rapidamente contribuendo allo sviluppo di una "tecnologia nucleare", ancora più sicura e priva di effetti collaterali rispetto a quella attuale.

E' opportuno ricordare che l'American Nuclear Society ha ca. 17.000 (diciassettemila) iscritti appartenenti a ca. 70 Paesi del mondo ed e' organizzata in 31 Comitati Nazionali ed 1

Comitato Internazionale (al quale appartiene uno degli autori, Mauro Bonardi, con altri 40 colleghi provenienti da molti Paesi), in 6 Comitati Speciali, più 7 Comitati Diversi.

Il Consiglio Direttivo 2001-2003 della Società e' costituito dalla Dr.ssa Gail H. Marcus (President), Harold Ray (Vice President) e Kyle Turner (Chiefo Executive Officer) a da un Board of Directors (4 U.S. resident e 1 non U.S. resident).

Ha inoltre 19 Divisioni: Accelerator Applications (AAD), Aerospace Nuclear Science & Technologies Committee (ANSTCD), Biology & Medicine (BMD), Decommissioning, Decontamination & Reutilisation (DDRD), Education & Training (ETD), Environmental Sciences (ESD), Fuel Cycle & Waste Management (FCWMD), Fusion Energy (FED), Human Factors (HFD), Isotopes & Radiation (IRD), Material Sciences & Technology (MSTD), Mathematics & Computing (MCD), Nuclear Critical Safety (NCSD), Nuclear Installation Safety (NISD), Operations & Power (OPD), Radiation Protection & Shielding (RPSD), Reactor Physics (RPD), Robotics & Remote Systems (RRSD) e Thermal Hydraulics (THD). La ANS ha infine 11 Standard Committes.

L'ANS e' affiliata all'European Nuclear Society, ENS ed a numerose Società Nucleari di ca. 50 Paesi del Mondo, fra le quali e' doveroso ricordare la Società Italiana Nucleare, AIN, con sito web www.AIN.IT. Il sito web dell'ANS e' www.ANS.org.

Il mondo di tutto cio' che attiene al Nucleare ed all'impiego pacifico dell'energia del nucleo e delle radiazioni ionizzanti di alta energia e' in grande fermento, e non a caso il prossimo Summer Meeting dell'ANS, che si terra' ad Hollywood, Florida, USA, 9-13 giugno 2002, e' intitolato "The Revival of Nuclear Power Option".

Ringraziamenti

Questa nota esce alla fine dell'anno 2001, che richiama alla memoria importanti ricorrenze per la "fisica e la ricerca italiana" quali: il centenario della nascita di Enrico Fermi, il centenario della prima trasmissione radio di Guglielmo Marconi e, last but not least, il cinquantenario della fondazione dell'INFN.

Vorremmo che questo fosse di buon auspicio per un crescente impegno italiano nel "nucleare pulito" che avra', a nostro avviso, un importantissimo sviluppo in tutto il mondo e nel quale l'Italia avrebbe le carte in regola per svolgere un ruolo scientifico e tecnologico significativo.

Gli autori ringraziano il collega Carlo Pagani del LASA, per le utili discussioni tecniche e per il contributo alla stesura del presente rapporto ³²).

La partecipazione al Convegno di Reno dell'ANS e' stata possibile grazie al contributo della Commissione Nazionale V dell'INFN.

13 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI

1. American Nuclear Society Transactions, TANSO, **85** (2001) 1-528. ANS, La Grange Park, Illinois, USA, 2001. ISSN: 0003-018X.
2. R. G. Cochran, N. Tsoulfanidis, *The Nuclear Fuel Cycle: Analysis and Management*, 2nd Ed., American Nuclear Society, Ed., La Grange Park, Illinois, USA, 1999. ISBN: 0-89448-451-6.
3. O. J. Wick ed., *Plutonium Handbook*, American Nuclear Society, Ed., La Grange Park, Illinois, USA, 1980. ISBN: 0-89448-024-5.
4. L. M. Bolliger, R. E. Cote', G. E. Thomas, *Proc. Second United Nations International Conference Peaceful Uses of Atomic Energy*, Geneva, 1958, Vol. 15, pp. 127-137, United Nations, Geneva, Switzerland, 1958.
5. G. Pfenning, H. Klewe-Nebenius, W. Seelmann-Eggebert. *Karlsruher Nuklidkarte*, Auflage 1995, korrigierter Nachdruck 1998. Druckhaus Haberbeck GmbH, Germany, 1998.
6. *The Argonne News*, Special Issue, Argonne National Laboratory, December 21, 1961. *La storia dei primi 10 anni di EBR-I*.
7. E. Browne, R. B. Firestone, *Table of Radioactive Isotopes*, Shirley V. ed. , John Wiley & Sons, New York, 1986. ISBN: 0-471-84909-X.
8. R. B. Firestone, C. M. Baglin, F. S. Y. Chu. *Table of Isotopes*, 8-th Ed., 1998. Update on CD-ROM. John Wiley and Sons, New York, 1998. ISBN 0-471-24699-9, 0-471-29090-4.
9. R. G. Helmer, R. J. Gerhke, J. R. Davidson, *CD-ROM Gamma Spectrum Catalogue, Ge(Li) & Si(Li) Gamma Ray Spectra*, Gamma Ray Spectrometry Center, INEEL, Idaho, USA, March 1999. email: Richard G. Helmer, rhz@inel.gov.
10. *Fifty Years With Nuclear Fission*, Vols. I, II, American Nuclear Society, Ed., La Grange Park, Illinois, USA, 1989. ISBN 0-89448-144-4. ISBN: 0-89448-144-4.
11. *Controlled Nuclear Chain Reaction, The first 50 Years*, American Nuclear Society, Illinois, USA, 1992. ISBN: 0-89448-557-1.
12. J. M. Cleveland, *The Chemistry of Plutonium*, American Nuclear Society, Ed., La Grange Park, Illinois, USA, 1979. ISBN: 0-89448-013-8.
13. G. Friedlander, J.K. Kennedy, E.S. Macias, J.M. Miller, *Nuclear and Radiochemistry*, 3rd ed., John Wiley & Sons, New York, 1981. ISBN: 0-471-28021-6.
14. A. Vertes, I. Kiss, *Nuclear Chemistry, Topics in Inorganic and General Chemistry*, Monograph 22, R.J. H. Clark Ed., Elsevier, Amsterdam, 1987. ISBN: 0-444-99508-0.
15. G. Choppin, J. O. Liljenzin, J. Rydberg, *Radiochemistry and Nuclear Chemistry*, 2nd ed. of *Nuclear and Radiochemistry, Theory and Applications* Butterworth-Heinemann, Oxford, 1996, ISBN 0-7506-2300-4.
16. K. H. Lieser, *Nuclear and Radiochemistry: Fundamentals and Applications*. John Wiley & Sons, New York, USA, 1997. ISBN: 3-527-29453-8.
17. G. Seaborg with E. Seaborg, *Adventures in the Atomic Age, from Watts to Washington*, Farrar, Strauss and Giroux editore, New York, 2001. ISBN: 0-374-29991-9.
18. D. C. Hoffman, *Glen Theodore Seaborg: Contributions to nuclear science*, *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **243** (2000) 7-11.
19. M. Simonetta, *Chimica Fisica I*, Manfredi Editore, Milano 1966, pp. 173-181.
20. R. H. Cole, J. S. Coles, *Principi Fisici della Chimica*, traduzione italiana di I. R. Bellobono, Collana Scientifica Franco Angeli Editore, 1976, pp. 403-406.
21. S. Carrà, *Introduzione alla Termodinamica Chimica*, Zanichelli, Bologna, 1972.

22. F. Casali, *Energia pulita: Quale?, Rischi e benefici associati alla produzione di energia da varie fonti energetiche*, con prefazione di Renato Angelo Ricci, Cappelli editore, Bologna, 1987.
23. UNSCEAR 2000. *Sources and Effects of Ionizing Radiation*, Vols. I and II. United Nations Publication, New York, USA, 2000. ISBN: 92-1-142238-8; ISBN: 92-1-142239-6.
24. 2001 ANS Winter Meeting, *Hydrogen Systems and Nuclear Development*, distributed on CD-ROM by Institute for Integrated Energy Systems, University of Victoria, Canada. <http://www.iesvic.uvic.ca>
25. C. Baird, *Environmental Chemistry*, W. H. Freeman and Company, New York, USA, 1999. ISBN: 0-7167-3153-3.
26. Translation by Nissim Marshall, *Encyclopedie des gaz, Gas Encyclopaedia, L'Air Liquid*, Elsevier, Amsterdam, The Netherland, 1976. ISBN: 0-444-41492-4.
27. G. Alberti, *The contribution of the inorganic chemistry to the development of the fuel cells for electric cars*, XXIX Congresso Nazionale della Divisione di Chimica Inorganica della Societa' Chimica Italiana, Taormina, 25-29 settembre 2001.
28. Proc. 4th International topical Meeting on Nuclear Applications of Accelerator Technology, *AccApp'00*, Washington, D.C., USA, November 12-15, 2001, ANS, La Grange Park, IL, USA, 2001. ISBN: 0-89448-653-5.
29. An. N. Nesmeyanov *An. N. Radiochemistry* MIR Publishers, English translation, Moskow, 1974.
30. M. Bonardi, F. Groppi, *Masurio-99m, masurio-99g, renio-186g e renio-188g: radioelementi chimici isomorfi, ma con attivita' specifica e proprieta' chimico-fisiche differenti. Storia e produzione di radiotraccianti. Metodiche di produzione e controllo di qualita'*. Report **INFN/TC-01/04**, SIS-Pubblicazioni, Frascati, Roma, Italy, 2001.
31. G. J. Leigh, ed., *International Union of Pure and Applied Chemistry, IUPAC, Commission of the Nomenclature of Inorganic Chemistry. Nomenclature of Inorganic Chemistry*. Blackwell Sci. Publ., Oxford, UK, 1991. ISBN: 0-632-02319-8.
32. J. F. Ziegler, J. P. Biersack and U. Littmark, *The Stopping and Range of Ions in Solids*, Pergamon Press, New York, 1985 (new edition in 1999).
33. J. F. Ziegler, *SRIM-2000, Stopping and Range of Ions in Matter*, IBM-Research, Yorktown, New York, USA, 2000.
34. M. Napolitano for TRASCO Collaboration, *Status of the High Current Proton Accelerator for the Trasco Program*, Report INFN/TC-00/23, SIS-Pubblicazioni, Frascati, Roma, Italy, 2000.
35. C. Pagani, *Scientific Issues and Status of Franco-Italian Collaboration on the SC Linear Accelerator for ADS*, Proc. Workshop on Utilisation and Reliability of High Power Proton Accelerators, Aix-en Provence, France, 22-24 November 1999, AEN-NEA, OECD, Paris, France, 2001. ISBN: 92-64-18749-9.
36. The European Technical Working Group on ADS, *A European Roadmap for Developing Accelerator Driven Systems (ADS) for Nuclear Waste Incineration, Executive Summary*, ENEA, Litografia Fabiano snc, Canelli, Asti, Italy, May 2001.
37. An. N. Nesmeyanov, *Saturated Vapour Pressure of Elements*, MIR ed., Acad. Sci. of the USSR, Moskow, 1961.
38. M. Gallorini, C. Birattari, M. Bonardi, L. Magon, E. Sabbioni, *Preparation of high specific activity radiotracers for radioanalytical studies*, *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **160** (1992) 493-503.

39. K. Kobayashi, S. Yamamoto, S. Lee, et al. Measurement of neutron-induced fission cross-sections of ^{239}Th and ^{231}Pa using LINAC-Driven lead slowing-down spectrometer, Nucl. Sci. Eng. **139** (2001) 273-281.
40. D. Karamanis, M. Petit, Andriamonje, et al., Neutron radiative capture cross section of ^{232}Th in the energy range from 0.06 to 2 MeV, Nucl. Sci. Eng. **139** (2001) 282-292.
41. S. Fan, Y. Ye, Z. Zhao, H. Yu, Z. Luo, Study of properties of the neutron production target induced from 150-MeV incident proton energy for the China ADS, Nucl. Sci. Eng. **139** (2001) 318-326.
42. M. Kureta, H. Akimoto, T. Hibiki, K. Mishima, Void fraction measurement in subcooled-boiling flow using high-frame-rate neutron radiography, Nucl. Technol. **136** (2001) 241-254.
43. K. Debertin, R. G. Helmer. Gamma- and X-ray Spectrometry with Semiconductor Detectors. North-Holland, Amsterdam, The Netherland, 1988.
44. G. Gilmore, J. D. Hemingway. Practical Gamma-Ray Spectrometry. John Wiley & Sons, New York, 1995. ISBN: 0-471-95150-1.
45. J. K. Shultis, R. E. Faw, Radiation Shielding, ANS, La Grange Park, IL, USA, 2000, pp. 82-83. ISBN: 0-89448-456.
46. C. Apolstolidis, R. Carlos-Marquez, W. Janssens, R. Molinet, T. Nikula, A. Ouadi, Cancer treatment using Bi-213 and Ac-225 in radioimmunotherapy, Nuclear News, 12 (2001), 29-33.

INDICE

- Titolo, Autori, Abstract, p. 1
1. PREMESSA, p.2
 2. EXPERIMENTAL BREEDER REACTOR-I: EBR-I, p.2
 - 2.1 Gli albori dell'energia elettronucleare, p.3
 3. SISTEMA BINARIO sodio-potassio, Na-K, e nuovi METALLI LIQUIDI. Diagrammi di stato di miscele binarie a P costante. Punto eutettico, punto peritettico, determinazione del punto eutettico mediante tempo di raffreddamento e curva di raffreddamento, p.9
 - 3.1 La Regola delle fasi di Gibbs
 4. RISCHI, BENEFICI, COSTI, AMBIENTE, SALUTE
 5. REATTORI di NUOVA GENERAZIONE: un accenno, p.18
 6. HYDRICITY e l'assoluzione dell'idrogeno dalla tragedia dell'Hindenburg, p.19
 - 6.1 Impieghi non energetici dell'idrogeno, p.20
 - 6.2 La pericolosità dell'IDROGENO e del METANO a confronto, p.25
 - 6.3 Metodi per produrre "hydricity" mediante energia nucleare, p.29
 - 6.4 Produzione di metanolo per celle a combustibile, p.30
 7. NUCLEAR TRANSMUTATION: NTR, p.30
 - 7.1 Il caso "plutonio", p.34
 - 7.2 L'ADS, Accelerator Driven System, ADS, for Transmutation e NSS, Neutron Spallation Sources, p.36
 - 7.3 METALLI LIQUIDI: piombo, bismuto ed eutettico Pb-Bi (LBE), p.41
 - 7.3.1 Ossidazione e riduzione nei sistemi di raffreddamento a Metalli Liquidi
 - 7.3.2 Diagramma di stato della lega Pb-Bi
 - 7.3.3 L'equilibrio fra due fasi di un singolo componente puro
 - Pressione di vapore saturo del Pb
 - Pressione di vapore saturo del Bi
 - Pressione di vapore saturo dell'LBE
 - 7.4 TECNICHE DI ATTIVAZIONE, p.54
 - 7.4.1 Attivazione protonica e neutronica di Pb e Bi, p.54
 - 7.5 Altri metalli liquidi: un accenno, p.56
 8. LE NUOVE SFIDE TECNOLOGICHE e LE APPLICAZIONI AVANZATE degli ACCELERATORI (AAA), p.56
 9. NEUTRONICA E SVILUPPO DI NUOVI MATERIALI, p.57
 10. APPLICAZIONI "NON ENERGETICHE" DELL'ENERGIA del NUCLEO, p.57
 - 10.1 Californio-252: sorgente di neutroni ed applicazioni biomediche e industriali, p.58
 - 10.2 Il "nano-generatore" $^{213}\text{Bi}/^{213}\text{Po}$ per la terapia radiometabolica mediante particelle alfa di alta energia, p.59
 11. STUDENT MINI-CONFERENCE, p.60
 12. CONCLUSIONI e ringraziamenti, p.60
 13. RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI, p.62