

Università degli Studi di Pisa Corso di studi in Ingegneria Nucleare e della Sicurezza Industriale Dipartimento di Ingegneria Civile e Industriale

"Analisi teorico - sperimentale dei letti di ritardo a carboni attivi per il trattamento dei gas nobili radioattivi in impianti nucleari di potenza tipo EPR"

Candidato:

Nicolò Sanzo

Relatori:

Prof. Ing. Donato Aquaro

Prof. Ing. Francesco d'Errico

Dott. Ing. Riccardo Ciolini

Anno Accademico 2011-2012

INDICE

S	OMMARI	0	6
1.	Introduzi	one	7
2.	Modalità	di produzione e trattamento di effluenti in una centrale nucleare	11
	2.1 Sistem	na di trattamento degli effluenti gassosi in un impianti tipo EPR	14
	2.2 Sisten	na TEG, "Traitement des Effluents Gaseux"	15
	2.2.1	Sistema di raccolta, distribuzione e trattamento iniziale degli eff gassosi	luenti 17
	2.2.2	Sistema di ritardo	18
	2.3 Caratt	eristiche e modalità di funzionamento del sistema TEG	19
	2.3.1	Funzionamento stazionario	20
	2.3.2	Funzionamento in eccesso di gas	21
3.	Metodi di	i separazione dei gas nobili	24
	3.1 Il proc	cesso di adsorbimento nei sistemi filtranti a carboni attivi	24
	3.2 Curva	di eluizione e tempo di ritardo	26
	3.2.1	Il modello "dei piatti teorici"	28
	3.2.2	Il modello di diffusione: equazione di Van Deemter	31
	3.3 Influe	nza dei parametri termodinamici sul processo di adsorbimento	33
	3.3.1	Pressione	34
	3.3.2	Temperatura	35
	3.3.3	Contenuto di umidità	36
	3.3.4	Velocità del gas di trasporto e concentrazione dei gas nobili	40
	3.3.5	Effetto combinato dei parametri termodinamici	40
	3.4 Produ	zione di calore durante il processo di adsorbimento dinamico	41

	3.5 Effetto dello xenon sul coefficiente di adsorbimento dinamico del krypton	nel
	carbone attivo	42
	3.6 Effetto dell'azoto sul coefficiente di adsorbimento dinamico del krypton	nel
	carbone attivo	43
4.	Materiali porosi: carboni attivi	46
	4.1 Caratteristiche chimico-fisiche del carbone attivo	47
	4.2 Descrizione dei tre tipi di carbone attivo da caratterizzare	48
	4.2.1 Granulometria e distribuzione dei pori (PSD)	49
	4.2.2 Densità apparente	53
	4.2.3 Analisi morfologica e determinazione delle caratteristiche chimiche	55
5.	Circuito sperimentale di prova MiniTEG 3	57
	5.1 Descrizione generale del circuito sperimentale di prova	57
	5.2 Sistema di umidificazione (HS)	60
	5.3 Sistema di iniezione del tracciante radioattivo (TIGS)	62
	5.4 Cella di prova contenente il letto di ritardo (CTC)	63
	5.5 Sistema di controllo della temperatura (TCS)	64
	5.6 Sistema di conteggio della radioattività (RCS)	66
	5.7 Sistema di misura dell'umidità (RHMS)	72
	5.8 Stazione di controllo e sistema di acquisizione dati (DAS)	74
	5.9 Sistema di registrazione della radioattività	77
6.	"Steady State Operation Mode"	79
	6.1 Procedura operativa	79
	6.1.1 Condizionamento del circuito	79
	6.1.2 Condizionamento del carbone attivo	81
	6.1.3 Iniezione del tracciante radioattivo	82
	6.1.3.1 Stima della quantità di attività da iniettare	83
	6.2 Analisi dei risultati ed elaborazione dei dati	85

10	Bibliogra	fia	134
9.	Conclusio	oni e sviluppi futuri	132
	8.5 Analis	si dei risultati	129
	8.4.3	Attraversamento della superficie del carbone attivo con azoto	128
	8.4.2	Condizionamento della cella di prova e iniezione del radioattivo	tracciante 127
	8.4.1	Condizionamento del carbone attivo	127
	8.4 Procee	dura operativa	126
	8.3 Circui	to sperimentale di prova	125
	8.2 Proget	ttazione della cella di prova	120
	8.1 Deterr	ninazione sperimentale del coefficiente di diffusione	117
8.	"Diffusio	on operation mode"	116
	7.3.2	Transitorio di depressurizzazione	113
	7.3.1	Transitorio di pressurizzazione	111
	7.3 Analis	si dei risultati	110
	7.2.3	Iniezione del tracciante radioattivo	109
	7.2.2	Transitorio di pressione	109
	7.2.1	Preparazione del campione di carbone attivo e condiziona circuito di prova	mento del 107
	7.2 Procee	dura operativa	107
	7.1 Effetti	sulla temperatura provocati dall'incremento di pressione	105
7.	"Transie	nt State Operation Mode"	101
	6.2.4	Determinazione della quantità di acqua assorbita dal carbone	94
	6.2.3	Coefficiente di adsorbimento dinamico sperimentale in funz velocità del gas di trasporto e del contenuto di umidità	ione della 92
	6.2.2	Coefficiente di adsorbimento dinamico sperimentale in funz temperatura e della pressione	ione della 89
	0.2.1	pressione e del contenuto di umidità	ione della 86

SOMMARIO

Viene esposto il lavoro svolto nell'ambito del tirocinio di laurea in Ingegneria Nucleare e della Sicurezza Industriale.

Il lavoro riguarda l'effettuazione di test di caratterizzazione volti alla determinazione sperimentale del coefficiente di adsorbimento dinamico e del coefficiente di diffusione di gas nobili radioattivi (Kr-85 e Xe-133) per tre differenti tipi di carbone attivo. Uno dei tre sarà utilizzato come materiale adsorbente all'interno del sistema di trattamento dell'effluenti gassosi (TEG) dell'impianto nucleare tipo EPR in costruzione a Flamanville, Francia. Tale lavoro è stato svolto in ambito del contratto N°YR4222.

La ricerca svolta ha comportato la progettazione e la realizzazione di un apparato sperimentale denominato MiniTEG3 con il quale è stato possibile caratterizzare il materiale adsorbente per diverse condizioni operative: Stazionarie, Transitorie e Diffusive.

Nella prima parte del testo è presentato e descritto il sistema di trattamento dell'effluenti gassosi dell'impianto nucleare EPR ed è stato introdotto lo stato dell'arte del processo di adsorbimento dinamico e del processo di diffusione.

Nella seconda parte sono stati presentati: l'apparato sperimentale MiniTEG3 e le procedure operative per l'effettuazione dei test di caratterizzazione nelle diverse condizioni operative.

Il lavoro si conclude con l'analisi dei risultati ottenuti descrivendo l'andamento del coefficiente di adsorbimento dinamico in funzione dei parametri di processo (Pressione, Temperatura, Umidità Relativa e Velocità del gas di trasporto) e i valori sperimentali del coefficiente di diffusione. Per ragioni contrattuali, tali risultati, sono presentati in forma normalizzata.

In un ultima fase è stata condotta un elaborazione dei dati acquisiti volta a confrontare il valore del contenuto di umidità all'interno del carbone calcolato con quello effettivamente posseduto durante l'eluizione del tracciante, misurato al termine del test.

1. Introduzione

L'utilizzazione pacifica dell'energia nucleare, in tutte le sue forme, è sempre accompagnata dalla formazione di una certa quantità di scorie e di rifiuti radioattivi, costituiti da un insieme di prodotti aventi diversa forma chimico-fisica e vari valori di radioattività, [1],. In particolare i rifiuti radioattivi possono essere suddivisi in tre gruppi:

- solidi;
- liquidi;
- gassosi.

I rifiuti radioattivi gassosi rappresentano il 59% della quantità totale di rifiuti prodotti e il 30% di essi sono gas nobili. Il problema del loro controllo e della loro gestione rappresenta un aspetto di singolare complessità e di primaria importanza in relazione al rischio potenziale che essi presentano nei riguardi della popolazione e dell'ambiente circostante. In generale, la soluzione del problema dell'eliminazione di tali prodotti radioattivi consiste in pratica nel diluire nell'ambiente naturale gli effluenti liquidi o gassosi di grande volume e di bassa attività specifica (circa il 90% in volume) e nel concentrare invece la massima parte dei rifiuti ad alta e media attività (il restante 10%) in volumi quanto più possibile ridotti, per i quali sia economicamente possibile effettuare operazioni di smaltimento definitivo.

E' evidente che la diluizione nell'ambiente potrà essere consentita solo sulla base del rispetto di precisi criteri e norme di sicurezza tali da garantire la radioprotezione della collettività e dell'ambiente.

L'ICRP, (International Commission on Radiological Protection), [4], e la Direttiva Euratom/96/26, [5], stabiliscono i seguenti limiti in termini di dose efficace massima:

- Lavoratori esposti: 100 mSv nell'arco di 5 anni lavorativi e comunque non più di 50 mSv in uno stesso anno;
- Collettività: 1 mSv/anno.

L'obiettivo principale di questo lavoro è l'effettuazione di test di caratterizzazione su materiali porosi, quali carboni attivi, per la determinazione del coefficiente di adsorbimento dinamico nei confronti di gas nobili radioattivi. Tali carboni attivi saranno utilizzati all'interno dei letti di ritardo del sistema di trattamento degli effluenti gassosi, TEG, (Traitements des Effluents Gazeux), della centrale nucleare francese, tipo EPR, in costruzione presso il sito di Flamanville.

Gli isotopi radioattivi,per i quali è richiesta la determinazione del coefficiente di adsorbimento dinamico sono il Kr-85 e lo Xe-133, che sono maggiormente presenti nell'inventory del sistema di trattamento degli effluenti gassosi della centrale, riportato in Tabella 1.1 [3].

Radioisotopo	Inventory a 3 giorni prima dello shut-		Inventory a 30 ore dopo lo shut-down		
	down del reattore		del reattore		
	Val.di progetto(Bq)	Val. medio(Bq)	Val.di progetto(Bq)	Val. medio(Bq)	
Kr-85m	7,4 10 ¹¹	$2,7 \ 10^{10}$	2,4 10 ¹⁰	8,7 10 ⁸	
Kr-85	1,9 10 ¹¹	2,6 10 ¹⁰	1,6 10 ¹¹	$2,2\ 10^{10}$	
Kr-87	2,6 10 ¹¹	9,3 10 ⁹	5,4 10 ⁵	2,0 10 ⁴	
Kr-88	1,2 10 ¹²	$4,4\ 10^{10}$	5 10 ⁹	1,8 10 ⁸	
Xe-133m	5,6 10 ¹¹	3,6 10 ¹⁰	3,4 10 ¹¹	$2,2\ 10^{10}$	
Xe-133	2,8 10 ¹³	1,8 10 ¹²	2 10 ¹³	$1,2\ 10^{12}$	
Xe-135	3,8 10 ¹²	2,3 10 ¹¹	5,8 10 ¹¹	$3,5 \ 10^{10}$	
Xe-138	2,8 10 ⁸	$1,7 \ 10^{11}$	0	0	
Rb-88	$1,2\ 10^{12}$	$4,4\ 10^{10}$	5,09 10 ⁹	1,8 10 ⁸	
Cs-138	2,8 10 ⁸	1,7 10 ⁷	0	0	

Tabella 1.1 - Inventory del TEG tre giorni prima e trenta ore dopo lo spegnimento.

La scelta di utilizzare per la caratterizzazione dei carboni attivi gli isotopi Kr-85 e Xe-133 risiede nei valori dei loro tempi di dimezzamento, essendo gli unici abbastanza alti da consentire una gestione da un punto di vista sperimentale, come riportato in Tabella 1.2, [3].

Krypton						
Isotopo	Vita media	Energia di decadimento(Mev)				
Vr 92m	105	0,009 (6%)				
K 1-03111	1,9 11	0,032 (94%)				
Kr. 85m	4.6 h	0,824 (81%)				
Ki-65iii	4,0 11	0,305 (19%)				
Kr. 85	10.76 v	0,67 (99,6%)				
M-05	10,70 y	0,15 (0,45%)				
Kr-87	78 min	3,8 (65%) / 2,7 (25%)				
M-07	/0 mm	0,9 (10%)				
Kr. 88	2,77 h	0,52 (70%)				
KI-00		2,4 (30%)				
Kr-89	3 18 min	3,9 (65%)				
	<i>c</i> , <i>c c c c c c c c c c</i>	2,0 (35%)				
		Xenon				
Xe-131m	12 d	0,08 (100%)				
Xe-133m	2,3 d	0,233 (100%)				
Xe-133	5,27 d	0,34 (99%)				
Xe-135m	15,6 min	0,52 (100%)				
Xe-135	9.13 min	0,91 (95%)				
10 155	>,10 mm	0.55 (5%)				
Xe-137	3,9 min	3,5 (100%)				
Xr-138	1,7 min	2,4 (100%)				

 Tabella 1.2 - Vita media e rispettiva energia di decadimento dei radioisotopi del Kripton e dello Xenon

presenti nel TEG.

I test di caratterizzazione sono stati effettuati per condizioni di prova sia stazionarie che transitorie e per differenti valori dei parametri termodinamici di processo (pressione, temperatura, umidità relativa e velocità del gas di trasporto) al fine di poter valutare l'adeguatezza del carbone attivo in tutte le modalità di funzionamento del TEG.

Altri test di caratterizzazione hanno riguardato la determinazione del coefficiente di diffusione effettivo degli stessi carboni attivi, parametro determinante per il comportamento del letto di ritardo quando la portata di gas di trasporto è molto bassa.

Per l'effettuazione dei suddetti test è stato progettato e realizzato un apparato sperimentale dedicato denominato "MiniTEG3", il quale permette di schematizzare con adeguato dettaglio il reale comportamento del sistema di trattamento del TEG della centrale EPR.

Infine, tutti i risultati ottenuti sono stati analizzati ed elaborati utilizzando un procedimento di calcolo al fine di valutare teoricamente, in termini qualitativi e quantitativi, gli effetti dei parametri di processo sul valore del coefficiente di adsorbimento dinamico. Il presente lavoro è stato svolto nell'ambito del contratto N°YR4222.

2. Modalità di produzione e di trattamento degli effluenti in un impianto nucleare

I gas nobili e tutti gli altri prodotti di fissione, in un reattore nucleare che funzioni correttamente, sono contenuti all'interno del combustibile, o della sua incamiciatura in zircaloy, [1][6].

Esistono però delle possibilità di fuoriuscita dal nocciolo di tali prodotti di fissione, principalmente in due casi:

- durante l'estrazione degli elementi di combustibile esaurito e durante la successiva fase di riprocessamento degli stessi;
- in seguito a un transitorio incidentale che porti alla rottura dell'incamiciatura.

Per quanto riguarda la prima modalità di rilascio, poiché gli elementi di combustibile prima di venire riprocessati vengono lasciati in apposite piscine per circa 60 giorni, questo permette agli isotopi radioattivi a vita media molto breve di decadere completamente trasformandosi in isotopi stabili. Rimane quindi solo il problema della rimozione del Kr-85, il quale dovrà essere raccolto e stoccato all'interno di opportuni contenitori a tenuta stagna. La presenza dell'isotopo Kr-85 all'interno dell'inventory di gas rilasciati dal reattore da dover trattare dà infatti luogo a un problema di contaminazione a lungo termine, in quanto, essendo caratterizzato da una vita media pari a 10,7 anni, non esiste nessun materiale poroso capace di ritenerlo per un tempo così lungo. L'unica possibilità per limitare un'eventuale contaminazione è l'adozione di opportuni sistemi capaci di catturare l'isotopo con successivo stoccaggio dello stesso, [1].

Per quanto riguarda la seconda modalità di fuga, oggetto di studio nel presente lavoro, anche se non siamo in presenza di un transitorio incidentale si accetta che durante il normale funzionamento di un reattore si possano avere dei difetti dell'incamiciatura attribuibili a qualche elemento di combustibile: quindi non si può escludere che una frazione, anche se pur minima (circa 1%), del volume totale di gas nobili prodotti,

venga rilasciata all'esterno del reattore. Solo dotando la centrale di un idoneo sistema di trattamento degli effluenti gassosi si riesce ad ottenere valori di radioattività rilasciata nell'ambiente inferiori ai limiti imposti dalle normative vigenti.

2.1 Sistema di trattamento degli effluenti gassosi in un impianto tipo EPR

Il sistema di trattamento degli effluenti (sia di natura solida, liquida che gassosa) ha in generale lo scopo di assicurare il confinamento e il controllo dei rifiuti radioattivi prodotti dal reattore per evitare una contaminazione dell'ambiente circostante e della collettività, garantendo rilasci all'esterno conformi con i limiti di legge, [3]. Tale sistema costituisce uno dei componenti principali costituenti la terza barriera di sicurezza dell'impianto.

Nel caso degli effluenti gassosi, il loro trattamento all'interno della centrale EPR è ripartito tra due sistemi, a seconda della natura radiochimica degli stessi, [3]:

- sistema di trattamento degli effluenti gassosi (TEG) provenienti dall'edificio reattore (BR, Batiment Reactor) e dall'edificio degli Ausiliari BAN (Batiment des Auxilaires Nucleaires);
- EBA (Balayage du Batiment Reactur) per il trattamento di tutti gli altri effluenti gassosi.

Per quanto riguarda quindi il sistema TEG le sue funzioni principali sono:

- diluire la concentrazione, all'interno di grosse portate volumetriche di azoto, dei gas nobili radioattivi ad un livello tale che possano essere liberati nell'atmosfera;
- garantire il trattamento dei gas radioattivi durante transitori operazionali e incidentali;
- limitare la concentrazione di idrogeno a valori minori del 4% in volume e la concentrazione dell'ossigeno a valori minori del 1% in volume al fine di evitare la formazione di miscele esplosive e ridurre i problemi di corrosione legati alla presenza dell'ossigeno nel fluido primario.

Per quanto riguarda invece il sistema di ventilazione EBA, esso provvede a trattare l'aria di scarico proveniente da tutti gli altri edifici utilizzando dei filtri a trappola, idonei in particolare per trattenere lo iodio radioattivo e non. In Figura 2.1 è riportato uno schema di un filtro a trappola utilizzato nell'industria nucleare per il trattamento dello iodio, [2].



Figura 2.1 - Schema di un filtro a trappola utilizzato per la ritenzione dello iodio.

In generale i filtri utilizzati per l'adsorbimento dello iodio, sia in forma molecolare che in forme penetranti, sono costituiti da letti granulari di materiale poroso, in particolare carboni attivi o zeoliti, le quali sono molto utilizzate poiché producono un processo di cattura selettivo. Una volta che i prodotti di fissione sono intrappolati all'interno delle porosità del materiale, si provvede alla fase di sigillatura trasformando il carbone attivo o le zeoliti stesse in materiale ceramico, [2].

2.2 Sistema TEG, "Traitements des Effluents Gazeux"

Il sistema TEG svolge tre fondamentali funzioni di sicurezza, [3] :

- controllo della quantità di radioattività rilasciata all'esterno;
- smaltimento della potenza residua dell'impianto;
- confinamento della radioattività in forma gassosa prodotta.

Il sistema contribuisce alla ritenzione dell'attività prodotta e alla limitazione dei rilasci della stessa nell'ambiente. Svolge inoltre le funzioni di isolamento per le linee di flusso poste a monte e a valle del serbatoio di scarico del pressurizzatore e dell'intero edificio reattore.

Uno dei requisiti di progettazione del sistema è quello di consentire il decadimento di Kr e di Xe rispettivamente per 40 ore e 40 giorni, prima del rilascio in atmosfera. Per far questo il sistema di trattamento, una volta che tutti gli effluenti sono stati raccolti dalle varie parti degli edifici, inizia la corrente di gas attraverso l'intera lunghezza del letto di ritardo contenente il carbone attivo, in modo tale che quest'ultimo ne introduca un sufficiente tempo di ritenzione.

Il sistema è costituito da due sottosistemi concatenati, di cui il primo provvede alla raccolta e distribuzione e al trattamento iniziale degli effluenti, mentre il secondo mentre il secondo provvede alla ritenzione all'interno di letti di ritardo dei gas nobili. Le componenti principali sono installate all'interno dell'edificio degli ausiliari, BAN, e possono essere così schematizzate:

- reti di raccolta e di distribuzione e sistema di trattamento degli effluenti gassosi;
- sistema di ritardo.



In Figura 2.2 è raffigurato lo schema del TEG della centrale EPR, [3].

Figura 2.2 - Schema del sistema di trattamento degli effluenti gassosi, TEG, EPR.

2.2.1 Sistema di raccolta, distribuzione e trattamento iniziale degli effluenti gassosi

Il sistema di raccolta, distribuzione e trattamento iniziale degli effluenti gassosi è suddiviso, a sua volta, in varie zone, [3]:

- o zone di raccolta dei gas radioattivi, di cui fanno parte:
 - il serbatoio di scarico del pressurizzatore, RCP;
 - il serbatoio di raccolta del sistema di controllo volumetrico del reattore, RCV;
 - il serbatoio di raccolta degli effluenti primari provenienti dall'edificio reattore, BR;

- il serbatoio di raccolta degli effluenti gassosi provenienti dall'edificio degli ausiliari, BAN;
- il serbatoio di stoccaggio dell'acido borico, TEP;

Le linee di flusso sono tenute in depressione in modo da confinare il gas radioattivo al loro interno.

- o zona di distribuzione dei gas radioattivi, nella quale:
 - in primis il gas è riscaldato attraverso dei pre-riscaldatori e la condensa è asportata dal sistema RPE;
 - la stazione di regolazione 1 mantiene la pressione a un valore costante pari a
 9 bar, successivamente, a seconda delle modalità di funzionamento del sistema TEG, il gas compresso può subire una decompressione (le valvole di controllo delle stazioni di regolazione sono ridondanti);
 - la stazione di regolazione 2 mantiene la pressione a un valore di 0,8 bar nella parte in depressione del sistema; se la pressione aumenta o diminuisce, la presente stazione di regolazione, fa chiudere o aprire le valvole di controllo;
 - le stazioni di regolazione 4,5 e 6 controllano che i flussi di gas provenienti dal serbatoio di scarico del pressurizzatore, dall'edificio degli ausiliari e dal sistema di controllo volumetrico del reattore, siano costanti.
- o zone nelle quali avviene la preparazione dei gas radioattivi raccolti, in cui:
 - il gas subisce inizialmente un processo di essiccamento per eliminarne l'umidità presente;
 - il condensato proveniente dall'essiccatore viene raccolto ed evacuato mediante il sistema "Purges Events et Exhaures Nucleaires", RPE;
- o zona di ricombinazione di idrogeno e ossigeno, di cui:
 - Il ricombinatore è di tipo catalitico, la formazione di acqua a partire dall'unione di idrogeno e ossigeno inizia alla temperatura ambiente e in presenza del catalizzatore;
 - Poiché la presenza di umidità può provocare una riduzione dell'efficienza del catalizzatore, il ricombinatore è dotato di tre sistemi di surriscaldamento del gas;

- Il vapor d'acqua prodotto dal processo di ricombinazione è condensato attraverso un refrigeratore;
- all'interno del ricombinatore, attraverso l'uso di valvole di controllo ridondanti, giungono l'idrogeno e l'ossigeno in condizioni stechiometriche idonee affinché sia possibile la loro ricombinazione. Quando il livello di depressurizzazione diviene troppo forte si provvede a iniettare azoto attraverso una valvola di regolazione.
- Zona di compressione dei gas radioattivi:
 - I compressori utilizzati sono del tipo ad anello liquido con rotore annegato e sono ridondanti;
 - La tenuta è garantita dalla ricircolazione del fluido costituente l'anello liquido fra le palettature del rotore che inoltre svolge la funzione di lubrificante e di refrigerante delle stesse;
 - Tali compressori sono capaci di aspirare e di comprimere la miscela composta da idrogeno e ossigeno senza rischi di ignizione della stessa;
 - La separazione del liquido che funge da guarnizione e del gas avviene all'interno di un apposito serbatoio, nel quale il liquido viene raffreddato attraverso uno scambiatore e rinviato al compressore.

2.2.2 Sistema di ritardo

Tale sistema è suddiviso a sua volta in diverse zone, [3]:

- o zona di essiccazione, in cui:
 - il gas radioattivo subisce un processo di deumidificazione mediante assorbimento in una colonna con all'interno cristalli di gel di silice;
 - a monte delle linee di ritardo viene effettuata una misura dell'umidità del gas per verificare che si trovi nelle idonee condizioni per la fase successiva.
- o zona di ritardo:

- tale zona è costituita da tre letti di ritardo, contenenti il carbone attivo, collegati in serie;
- il ruolo del carbone attivo è quello di ridurre la radioattività dei gas che lo attraversano introducendo un tempo di ritenzione; tale ritardo deve essere sufficiente affinché i gas possano poi essere rilasciati in atmosfera;
- i gas nobili radioattivi sono trasportati da una corrente di azoto, nel caso di adsorbimento dinamico, attraverso l'intera lunghezza del carbone attivo contenuto nel letto;
- il valore della radioattività è misurato sia all'ingresso che all'uscita dei letti di ritardo;
- il filtro posto a valle delle linee di ritardo ha la funzione di protezione per le valvole di controllo della stazione 3 di regolazione, in particolare nei confronti della polvere di carbone provocata dal meccanismo di abrasione meccanica del letto;
- la stazione di regolazione 3 agisce in due differenti modi a seconda del modo di funzionamento dei letti di ritardo, ovvero manterrà la pressione a un valore di 1,5 bar nel caso in cui il modo di funzionamento sia stazionario, mentre farà aumentare la pressione fino al valore di 9 bar nel caso in cui il sistema debba trattare una quantità di gas in eccesso (questo modo di funzionamento si dice transitorio).

2.3 Caratteristiche e modalità di funzionamento del sistema TEG

Il sistema di trattamento degli effluenti gassosi è caratterizzato da due differenti zone di pressione, [3]:

- una zona in depressione caratterizzata da un valore della pressione approssimativamente pari a 0,8 bar (ass.);
- Una zona in pressione caratterizzata da un valore della pressione approssimativamente variabile tra 1,5 e 9 bar (ass.).

I gas nobili radioattivi, krypton e xenon, sono trasportati all'interno dei letti di ritardo per essere adsorbiti dal carbone attivo, in modo tale da avere il decadimento della loro radioattività per poi poterli liberare, attraverso il camino, nell'atmosfera. La durata del carbone attivo è concepita per un tempo di funzionamento pari a quello della centrale, ovvero 60 anni.

Lo iodio, gli aerosol e il trizio sono principalmente trattenuti in fase liquida a monte dei letti di ritardo, quindi per il dimensionamento del sistema di ritardo non vengono tenuti in conto.

La massa necessaria di carbone attivo dipende da:

- il tempo di ritardo richiesto per il krypton e per lo xenon;
- i parametri di processo: pressione, temperatura e umidità e dal modo di funzionamento.
- il coefficiente di adsorbimento dinamico e il coefficiente di diffusione del carbone attivo.

Le modalità di funzionamento sono due,[3]:

- funzionamento normale: Funzionamento stazionario, (95% del tempo di funzionamento in un anno);
- o funzionamento in transitorio: Funzionamento in eccesso di gas;

2.3.1 Funzionamento stazionario

Il sistema TEG e i suoi sistemi connessi vengono percorsi da un flusso di azoto in un circuito sostanzialmente chiuso. In questa configurazione è la stazione di riduzione 1 che provvede sia all'espansione del gas radioattivo da 9 a 1,5 bar che al suo essiccamento. Il gas secco è anche utilizzato per la rigenerazione del gel di silice.

Una piccola parte di questo gas secco è inviata ai letti di ritardo con una portata molto bassa, pari a circa 0,2 Nm³/h. Durante questa modalità di funzionamento il processo predominante, all'interno dei letti di ritardo, è quello diffusivo dato che la portata di azoto è molto ridotta.

Questa configurazione di funzionamento rappresenta il 95% del tempo di funzionamento in quattro anni del TEG.

2.3.2 Funzionamento in eccesso di gas

Il modo di funzionamento in eccesso di gas interviene nel caso di arresto o di avviamento dell'impianto, quando vi è una relativamente grande movimentazione di fluido primario all'interno dei sistemi interessati. Questa comporta una generazione di grandi volumi di gas che il TEG deve trattare diminuendone il volume; dato che si ha un aumento della pressione nella zona mantenuta in depressione dalla stazione di regolazione 2, è necessario liberare nell'atmosfera il gas in eccesso previo passaggio attraverso i letti di ritardo. Durante questa modalità di funzionamento il processo predominante, all'interno dei letti di ritardo è quello di adsorbimento dinamico dato che la portata di azoto è elevata, quando questa lo diviene troppo si ha la transizione automatica tra i due modi di funzionamento, stazionario - eccesso di gas.

Se il valore della portata, per la stazione di regolazione 3, diviene troppo elevato, il sistema passa automaticamente dal modo di funzionamento in stazionario a quello in eccesso di gas. Il valore della pressione della stazione di regolazione 3 passa dal valore di 1,5 a 9 bar: questo comporta un accrescimento della capacità di stoccaggio di gas da parte dei letti di ritardo.

Peraltro, in questa configurazione, l'essiccatore passa dalla modalità in rigenerazione alla modalità in essiccazione, in modo che, prima dell'ingresso dei letti di ritardo, venga eliminata l'umidità assorbita dal gas.

Terminata la modalità di funzionamento in eccesso di gas, il sistema subisce un transitorio di depressurizzazione da 9 a 1,5 bar. A questo punto il TEG ritorna alla modalità di funzionamento in stazionario.

I test sperimentali di caratterizzazione sono stati studiati in modo da poter valutare il comportamento del letto di ritardo, e quindi del carbone attivo, in tutte le condizioni di funzionamento del TEG. Quindi, per quanto riguarda la modalità di funzionamento "normale" è stato messo a punto un apparato sperimentale che consenta di determinare il coefficiente di diffusione, mentre per quanto riguarda la modalità di funzionamento in "eccesso di gas" è stato messo a punto un secondo apparato sperimentale per determinare il coefficiente di adsorbimento dinamico.

Nelle successive tabelle saranno presentate le matrici di prova dei test di caratterizzazione effettuati.

• Modalità di funzionamento "normale": ("Diffusion Operation Mode")

Test N°	Pressione(bar)	Temperatura(°C)	Umidità(%)	Portata(Ncm ³ /min)
D	1,5	20	0	300

 Tabella 2.1 - Matrice dei test in Diffusion Operation Mode.

Test N°	Pressione(bar)	Temperatura(°C)	Umidità(%)	Velocità(cm/min)
1	1,5	20	0	27
2	3	20	0	27
3	5	20	0	27
4	9	20	0	27
5	1,5	20	0	27
6	3	20	1,5	27
7	5	20	1,5	27
8	9	20	1,5	27
9	1,5	20	1,5	27
10	3	20	3	27
11	5	20	3	27
12	9	20	3	27
13	1,5	50	3	27
14	3	50	3	27
15	5	50	3	27
16	9	50	3	27
17	1.5	20	0	200
18	1,5	20	1,5	200
19	1,5	20	3	200
20	1,5	50	3	100

 Modalità di funzionamento "in eccesso di gas": ("Steady State Operation Mode") e ("Transient State Operation Mode")

Tabella 2.2 - Matrice dei test in Steady State Operation Mode.

Test N°	Pressione(bar)	ne(bar) Temperatura(°C) Velocità(cm/min)		Durata(h)
А	1,5-9	20	27	4
В	1,5-9	20	27	10
С	9-1,5	20	27	10

Tabella 2.3 - Matrice dei test in Transient State Operation Mode.

3. Metodi di separazione dei gas nobili

I metodi utilizzati per la separazione dei gas nobili sono molteplici, quelli più comunemente descritti in letteratura sono, [1]:

- adsorbimento;
- liquefazione con distillazione frazionata;
- diffusione attraverso membrane selettive;
- diffusione termica e attraverso membrane porose;
- centrifugazione.

Tra questi, solo i primi due metodi, sono utilizzati in campo industriale, mentre gli altri sono solo studiati su scala di laboratorio a livello sperimentale.

3.1 Il processo di adsorbimento nei sistemi filtranti a carboni attivi

La metodologia utilizzata per il trattamento dei gas nobili radioattivi, mediante il processo di adsorbimento, porta a considerare l'uso di letti di ritardo a carbone attivo. Il gas nobile radioattivo è adsorbito dal carbone attivo ed è poi rilasciato dopo un certo tempo, [1].

Nel caso in cui gli isotopi radioattivi posseggano un tempo di dimezzamento piccolo, il tempo di ritardo generato dal carbone attivo, è sufficiente per ottenere una riduzione dell'attività a livelli accettabili. La caratteristica peculiare dei letti di ritardo a carboni attivi è quella di poter operare in modo continuo per lunghi periodi di tempo poiché non c'è accumulo di gas nobili una volta che è stato raggiunto il regime; i soli elementi che si accumulano nel letto sono i discendenti non volatili degli isotopi radioattivi.

Nel caso in cui gli isotopi radioattivi posseggano un tempo di dimezzamento grande l'unica possibilità per limitare il rilascio è quello di interrompere il flusso di azoto quando il gas nobile inizia ad uscire dal letto, confinando così tutto il volume di gas. Il letto si trasforma in un sistema di ritenzione della radioattività.

L'adsorbimento di un gas sulla superficie di un solido è conseguenza di un campo di forze che attraggono le molecole del gas sulla superficie del solido. Tali forze di attrazione possono essere di natura fisica (adsorbimento fisico) o chimica (adsorbimento chimico).

Nel caso di gas nobili, il processo di adsorbimento non si può spiegare con interazioni di natura chimica, data l'inerzia chimica dei gas nobili, né di natura elettrostatica essendo le molecole non polari. Le forze di interazione, allora, sono dovute alle sole forze di Van der Waals originate dalle rapide variazioni della densità elettronica negli atomi e nelle molecole. Queste forze di attrazione posseggono un intensità massima ad una distanza dagli atomi superficiali del materiale poroso dell'ordine delle dimensioni atomiche del gas. Il legame che si instaura, gas-solido, per la natura delle forze di Van der Waals, ha carattere temporaneo e reversibile. L'adsorbimento non si presenta come un'adesione permanente delle molecole gassose alla superficie del solido poroso, ma passato un certo tempo il gas desorbe ritornando alla sua fase originaria. Tale processo procede fino a che il potenziale chimico delle molecole in fase gassosa eguaglia quella delle molecole nella fase adsorbita, solo a questo punto si stabilirà fenomeno di equilibrio dinamico dove tante sono le molecole adsorbite dal materiale poroso e tante sono quelle rilasciate.

Un dato essenziale per la progettazione di un letto di ritardo è il coefficiente di adsorbimento dinamico (K) poiché consente di stabilire la quantità e la tipologia, in relazione ad opportune condizioni operative, di carbone attivo necessaria affinché si abbia l'adsorbimento di una determinata quantità di gas radioattivo.

Da un punto di vista teorico il coefficiente di adsorbimento dinamico è definito dal rapporto tra il volume di gas adsorbito e la massa di materiale adsorbente, quando sono state raggiunte le condizioni di equilibrio, [8][9]:

$$K = \frac{Q_{N2} * T}{M_s} \qquad (1)$$

dove,

• Q_{N2} (Ncm³/min) è la portata del gas di trasporto;

- Ť (min) è il tempo medio di ritardo;
- M_s (g) è la massa del campione di carbone.

L'unità di misura di K nel caso di condizioni normali (P=1,01325 bar e T=373,15°K) è Ncm^{3}/g , mentre per condizioni differenti da quelle normali, l'unità di misura è cm^{3}/g :

$$K\left(\frac{cm^{3}}{g}\right) = \left(\frac{1,01325}{P(bar)}\right) \left(1 + \frac{T(^{\circ}C)}{273,15}\right) K\left(\frac{Ncm^{3}}{g}\right)$$
(2)

dove,

• P (bar) e T (°C) sono i valori di pressione e di temperatura nella particolare condizione di prova.

Alle condizioni di equilibrio, il numero di moli di gas nobile adsorbite per unità di massa di carbone attivo (N_{ad}), alla pressione (P) e alla temperatura (T), è ricavabile direttamente dalla definizione di K:

$$N_{ad} \left(\frac{moles}{g}\right) = \frac{K\left(\frac{cm^{3(NPT)}}{g}\right)}{22,4\ 10^{3}} = 0,01291\ \frac{P(bar)}{T(^{\circ}K)}\ K\left(\frac{cm^{3}}{g}\right)$$
(3)

3.2 Curva di eluizione e tempo di ritardo

La curva di eluizione e il tempo di ritardo caratteristico del carbone attivo, possono essere determinati sperimentalmente. Ad oggi la letteratura propone due differenti approcci per descrivere il processo di adsorbimento di gas su carbone attivo, [12][15][17][18]. Il primo approccio considera il letto di ritardo a carbone attivo come un mezzo continuo ed omogeneo (teoria della colonna continua), mentre il secondo approccio considera il letto di ritardo costituito da una serie di camere o piatti di adsorbimento (teoria "dei piatti teorici"), ed è più semplice da un punto di vista applicativo. Entrambi gli approcci convergono alla stessa conclusione: la curva di eluzione tenderà ad una gaussiana perfetta.

Sperimentalmente per determinare il tempo di ritardo un impulso di tracciante radioattivo è iniettato all'interno del gas di trasporto prima che venga raggiunto il letto

contenente il carbone attivo. L'attività del gas radioattivo è misurata a monte e a valle del letto, in questo modo si può costruire il grafico della curva di eluzione ponendo in ordinata il numero dei conteggi (cps), proporzionali alla concentrazione del tracciante e in ascissa il tempo di eluizione.



Figura 3.1 - Curva di eluizione sperimentale.

La curva di eluizione permette quindi di ricavare il tempo caratteristico (T_{max}) o tempo di picco, che nel caso in cui la curva tenda ad una gaussiana, esso coincide con il tempo medio di ritardo (Ť), tempo necessario per un atomo individuale di gas ad attraversare l'intera lunghezza del materiale adsorbente:

$$T_{max} \cong \overline{T} = \frac{K M_s}{Q_{N2}} \quad (4)$$

Introducendo i parametri geometrici e cinetici del sistema la formula (4) può essere scritta nella forma:

$$\bar{T} = \rho K \frac{L}{V} = \rho K T_0 \quad (5)$$

dove,

- ρ (g/cm³) è la densità apparente del carbone attivo;
- K (cm³/g) è il coefficiente di adsorbimento dinamico;

- L (cm) è la lunghezza attiva del letto;
- V (cm/min) è la velocità del gas di trasporto;
- T_0 (min) è il tempo di percorrenza della lunghezza attiva del letto.

L'equazione ci dice che il tempo medio di ritardo medio è direttamente proporzionale a T_0 per un fattore di ritardo dato dal prodotto della densità apparente e del coefficiente di adsorbimento dinamico (ρ K).

3.2.1 Il modello "dei piatti teorici"

L'ipotesi sulla quale si basa il modello dei piatti teorici è quella di pensare al letto di ritardo come costituito da tanti piatti (N) in ognuno dei quali è raggiunta la condizione di equilibrio fra le due fasi, [8][15].



Figura 3.2 - Schematizzazione del letto di ritardo secondo il modello dei piatti teorici.

Tale assunzione consente di descrivere con accuratezza i fenomeni che accompagnano l'eluzione del gas nobile all'interno del letto di ritardo.

Da un punto di vista teorico, per determinare la concentrazione del gas nobile in uscita dal letto di ritardo ($C_N(t)$) occorre risolvere un sistema di N equazioni differenziali del tipo:

$$\frac{dC_i}{dt} = -\frac{Q}{K m/N} \left(C_i - C_{i-1}\right) \tag{6}$$

con i=1-N (numero di piatti teorici). La soluzione del sistema è un equazione del tipo:

$$C_N(t) = \frac{A}{K m} \frac{Q^N t^{N-1}}{(N-1)! \left(K \frac{m}{N}\right)^N} \exp\left(-\frac{Q t}{(K m/N)}\right)$$
(7)

dove (A) è l'attività del gas radioattivo iniettata all'ingresso del letto.

Differenziando ora l'equazione (7), rispetto al tempo, si può ricavare il tempo di residenza (T_N), tempo necessario affinché si raggiunga il valore massimo di attività in uscita dal letto:

$$T_N = \frac{(N-1)}{N} \frac{K m}{Q} = \frac{(N-1)}{N} \bar{T}$$
(8)

dove,

- T_N (min) è il tempo necessario per raggiungere il valore massimo dell'attività in uscita;
- \overline{T} (min) è il tempo medio di ritardo;
- N è il numero di piatti teorici;
- K (cm³/g) è il coefficiente di adsorbimento dinamico;
- m (g) è la massa di carbone attivo;
- $Q (cm^3/min)$ è la portata del gas di trasporto.

Per valori sufficientemente elevati di N il tempo medio di ritardo coincide con il tempo di picco e l'equazione (8) si riduce alla forma più semplice:

$$T_N \to \infty = T_{max} \equiv \overline{T} = \frac{K m}{Q}$$
 (9)

Il numero effettivo di piatti teorici può essere ricavato direttamente dalla curva di eluizione sperimentale derivando la FWHM (Full Width at Half Maximun):

$$\Delta t_{1/2} = FWHM = 2\sqrt{2 \ln 2 \sigma_t} \quad (10)$$

dove (σ_t) è fornito dalla seguente espressione:

$$\sigma_t = \frac{1}{\sqrt{N}}T \quad (11)$$

Sia (τ) il picco di ampliamento relativo, definito come:

$$\tau = \frac{\Delta t_{1/2}}{T_N} \quad (12)$$

Se (τ) è misurato sperimentalmente, si può ricavare il numero di piatti teorici:

$$N = \frac{2 Ln2}{\tau^2} \left(1 + \sqrt{1 + \frac{\tau^2}{2 LN2}} \right)^2 \quad (13)$$

dove,

$$\tau^2 = \left(\frac{8 N Ln2}{(N-1)^2}\right)$$
 (14)

Se, N>>1, le precedenti due equazioni si riducono a:

$$N \approx 5,545 \left(\frac{Tmax}{\Delta t_{1/2}}\right)^2 \quad (15)$$

e quindi K sarà dato:

$$K = \left(\frac{Q_{N2} T_{max}}{M_s}\right) \left(\frac{N}{N-1}\right) \quad (16)$$

Il numero dei piatti teorici gioca un ruolo importante poiché permette di calcolare il fattore atteso di decontaminazione (DF), definito il rapporto tra la concentrazione del gas nobile radioattivo a monte e a valle del letto di ritardo:

$$DF = \frac{C_{in}}{C_{out}} = \sum_{i} \exp[\lambda i (T_{max})i] \qquad (17)$$

Il fattore di decontaminazione in funzione di N è:

$$DF = exp \frac{2N}{5} \left[\sqrt{\frac{15}{2N}} zLn2 \coth\left(\sqrt{\frac{15}{2N}} zLn2\right) - 1 \right]$$
(18)

dove (z)è il rapporto tra il tempo di picco e il tempo di dimezzamento del gas nobile:

$$z = \frac{T_{max}}{T_{1/2}} = \frac{\rho K}{T_{1/2}} L/V_{VS}$$
(19)

In conclusione, al fine di ottimizzare l'efficienza del processo di adsorbimento è necessario massimizzare i valori di z e di N, questo richiede:

- una massimizzazione del coefficiente di adsorbimento dinamico ottenibile con un accurata scelta del materiale adsorbente;
- una massimizzazione della lunghezza del letto di ritardo (L);
- una massimizzazione della velocità del gas di trasporto (V) in relazione alle dimensioni della sezione desiderata del letto.



Figura 3.3 - Fattore di decontaminazione DF in funzione della lunghezza attiva del letto di ritardo.

3.2.2 Il modello di diffusione: equazione di Van Deemter

Il modello dei piatti teorici fornisce una descrizione di tipo cinetico di ciò che accade all'interno del letto di ritardo.

Una descrizione di tipo fenomenologico del processo di adsorbimento può essere condotta utilizzando il modello di diffusione di Van Deemter, [8][23], il quale consente di determinare l'altezza equivalente del singolo piatto teorico denominata HETP (Heigth Equivalent Yheoretical Plate) o più semplicemente H.

L'altezza equivalente del piatto e il numero di piatti teorici, sono legati alla lunghezza attiva del letto di ritardo dalla seguente relazione:

$$L = N H \qquad (20)$$

Il valore di H è ricavabile dall'equazione di Van Deemter, la quale tiene conto dei fenomeni diffusivi che accompagnano l'eluzione del gas nobile all'interno del letto di ritardo:

$$H = \frac{2 \varepsilon \gamma D_m}{Vs} + 2 \lambda p \, dp + \frac{dp^2 V_s \left(K - \varepsilon/\rho\right)}{30 \rho K^2 D_m} \qquad (21)$$

dove,

• H (cm) è l'altezza equivalente di un piatto teorico;

- dp (cm) è la dimensione media delle particelle di carbone;
- Dm (cm²/s) è il coefficiente di diffusione molecolare del gas nobile all'interno del gas di trasporto;
- K (cm³/g) è il coefficiente di adsorbimento dinamico alla pressione e temperatura del letto;
- VS (cm/s) è la velocità superficiale del gas di trasporto;
- γ (adimensionale) è il fattore di tortuosità;
- ε (adimensionale) è la frazione di vuoto del carbone attivo;
- λ_p (adimensionale) è il coefficiente di dispersione assiale;
- ρ (g/cm³) è la densità del carbone attivo.

Le Figure 3.4 a e 3.4 b, riportano l'andamento di curve di eluizione ottenute per impulsi Kr-85 e Xe-133 al variare del numero di piatti teorici.



Figura 3.4 a,b - Simulazione empirica di curve di eluizione per Kr⁸⁵ e Xe¹³³ supponendo variabile il numero di piatti teorici,N.

L'analisi dei grafici di Figura 3.4 mette in evidenza come all'aumentare del numero di piatti teorici la curva di eluizione tende ad assumere la forma di una gaussiana.

In conclusione, l'adeguatezza del processo di adsorbimento dipende dalla combinazione di diversi effetti: quelli dovuti dai parametri termodinamici di processo e quelli relativi all'efficienza con cui il letto di ritardo funziona realmente.

Analizzando gli effetti dei parametri di processo sul coefficiente di adsorbimento dinamico si potrà stabilire i limiti entro i quali il letto di ritardo mostra un comportamento vicino a quello ideale; il comportamento reale sarà determinato in funzione del fattore di efficienza del letto stesso. Un ulteriore effetto da dover considerare in fase di progettazione del sistema di trattamento è quello a lungo termine: costituito dalla potenziale perdita di efficienza del materiale adsorbente dovuta all'invecchiamento dello stesso.

3.3 Influenza dei parametri termodinamici sul processo di adsorbimento dinamico

I principali parametri termodinamici che hanno una maggiore influenza sul processo di adsorbimento dinamico sono, [9][11][14][19][21]:

- pressione;
- temperatura;
- umidità relativa del gas di trasporto;
- velocità del gas di trasporto;
- concentrazioni dei gas nobili radioattivi.

3.3.1 Pressione

L'effetto provocato da un incremento di pressione all'interno del letto di ritardo comporta, [14]:

- un incremento del coefficiente di adsorbimento dinamico se espresso in Ncm³/min, (P=1,01325 bar e T=373,15°K);
- una diminuzione del coefficiente di adsorbimento dinamico se espresso in cm³/min;
- riduzione del volume dei gas da trattare (effetto positivo);

La "potenza" di tale effetto dipende, in primo luogo, dal valore della temperatura alla quale avviene il processo di adsorbimento, in particolare, se la temperatura all'interno del letto di ritardo aumenta, l'effetto derivante dall'incremento di pressione diminuisce:

$$K_{2} = K_{1} \Big[1 + \alpha_{T} \Big(Ln(P_{2}) - Ln(P_{1}) \Big) \Big] \quad (22)$$

dove (α_T) è definito: coefficiente di pressione, funzione della temperatura:

$$\alpha_T = \frac{K_2 - K_1}{K_1 \left[Ln(P_2) - Ln(P_1) \right]} \quad (23)$$

Mediante l'equazione (22) si può ricavare il valore del coefficiente di adsorbimento ad una pressione $P_2 \neq P_1$ noti i valori di α_T e K₁:



Figura 3.5-Andamento sperimentale del coefficiente di pressione α_T per krypton e xenon in funzione della temperatura

Dalla Figura 3.5 si può notare come l'incremento di temperatura comporta un significativo incremento di α_T . E' inoltre evidente che, per una data temperatura, l'effetto di pressione ha maggiore efficacia sull'adsorbimento del krypton anziché dello xenon.

3.3.2 Temperatura

Il coefficiente di adsorbimento dinamico è fortemente dipendente dalla temperatura del letto di ritardo, [16]. Essendo il processo di assorbimento esotermico è accompagnato dalla produzione di calore ed è per questo che è favorito quando l'eluzione avviene a basse temperature. Inoltre, ad alte temperature, la mobilità e l'energia cinetica delle molecole tendono ad aumentare, si ha così una diminuzione della probabilità di interazione fra le due fasi. In parte, l'effetto negativo dovuto dalla temperatura, è controbilanciato per il fatto che contemporaneamente si ha anche un aumento della turbolenza all'interno del letto di ritardo e quindi un aumento dello scambio di massa; ma per valori molto alti di temperatura resterà predominante il solo contributo negativo. Utilizzando l'equazione di Antonie è possibile quantificare le variazioni subite dal coefficiente di adsorbimento in funzione della temperatura:

$$K = \exp(A + \frac{B}{C+T}) \qquad (24)$$
$$\frac{K(T1)}{K(T2)} = \exp(\frac{B}{C+T1} - \frac{B}{C+T2}) \qquad (25)$$

dove,

- K (cm³/g) è il coefficiente di adsorbimento dinamico;
- A,B e C (adimensionali) sono costanti dipendenti dal tipo di gas nobile e sono riportate in Tabella 3.1;
- T (°C) è la temperatura.

Sistema	Coefficienti di Antoine			N°data points	Range di
	Α	B(°C)	C(°C)		T(°C)
Kr-N2	-9,29	7963,78	570,95	29	-120:25
Xe-N2	2,761	857,51	202,41	6	-20:25

Tabella 3.1-Valori delle costanti A,B e C per varie miscele di gas,[16]

3.3.3 Contenuto di umidità

Il carbone attivo è un materiale con una forte tendenza da assorbire umidità dall'ambiente circostante, [9][11]. L'assorbimento di una grande quantità di vapore acqueo comporta un altrettanto grande effetto di riduzione dell'efficienza di ritenzione del carbone attivo nei confronti dei gas nobili. Le molecole di vapore acqueo tenderanno ad occupare parte dei pori della struttura del carbone attivo lasciando poco spazio per le molecole di gas nobile.

Il coefficiente di perdita di efficienza di ritenzione η sarà dato dal seguente rapporto:

$$\eta = \frac{K(W\%)}{K(0\%)}$$
(26)

Il rateo di perdita dell'efficienza di ritenzione, per un dato valore del contenuto di umidità nel carbone, può essere dedotto dai dati sperimentali disponibili per il carbone attivo NUCON G30, [28].


Figura 3.6 - Valutazione sperimentale del coefficiente di riduzione dell'efficienza di ritenzione in funzione del contenuto di umidità nel carbone attivo NUCON G30.

L'assorbimento di vapore acqueo, nel caso di materiali porosi, presenta un fenomeno di isteresi per il quale, il materiale, non ha un comportamento uguale durante le fasi di presa e resa di umidità assorbita, come rappresentato in Figura 3.6, [11].



Figura 3.4 - Fenomeno dell'isteresi in un materiale poroso.

Inoltre l'assorbimento di vapore acqueo avviene con rilascio di calore, circa uguale al calore di condensazione (45 kj/mol), quindi si ha un ulteriore effetto negativo sulle performance del letto di ritardo.

In Figura 3.7 è riportato l'andamento della curva di assorbimento di umidità del carbone attivo in funzione dell'umidità relativa del gas di trasporto, tale curva ha la forma ad "S":



Figura 3.7 - Quantità di acqua adsorbita nel carbone in funzione del valore di umidità relativa del gas di trasporto.

Per valori di umidità relativa del gas di trasporto inferiori a 50% la quantità di vapore acqueo assorbito è direttamente proporzionale al numero di gruppi di ossigeno formati sulla superficie del carbone attivo, mentre per valori superiori al 50%, il volume dei micropori tende ad ostruirsi per capillarità. In questo lavoro sono state effettuate delle prove preliminari di caratterizzazione dei tre differenti carboni attivi al fine di valutare la quantità di acqua assorbita in funzione al tempo di esposizione, i risultati ottenuti sono riportati in Tabella 3.2.

Tempo di esposizione(min)	TEG001	TEG002	TEG003
	W(%in peso)		
0	0	0	0
0.5	0.8	0.76	0.77
1	0.82	0.78	0.8
2	0.9	0.84	0.88
5	1.17	1.13	1.16
10	1.52	1.43	1.46
25	1.68	1.61	1.67

Tabella 3.2 - Umidità assorbita dal carbone in aria per RH=45%.



Figura 3.8 - Evoluzione del contenuto di acqua assorbita nel carbone in funzione del tempo di esposizione.

I risultati ottenuti dimostrano che tutti e tre i carboni attivi assorbono in breve tempo (<1 min) un umidità di circa 0,9% in peso. Al fine di limitare questo fenomeno la preparazione del carbone è effettuata all'interno di una glove box con atmosfera controllata.

3.3.4 Velocità del gas di trasporto e concentrazione dei gas nobili

La teoria suppone che, nella maggior parte dei casi, il coefficiente di adsorbimento dinamico sia indipendente dal valore della velocità del gas di trasporto, [9]. L'effetto della velocità del gas di trasporto si riflette sull'aspetto della penetrazione delle particelle di gas nobile all'interno degli strati stagnanti di carbone attivo e della loro relativa diffusione.

Per quanto riguarda il valore della concentrazione di gas nobili nasce il dubbio se, per alte concentrazioni di krypton e xenon, si abbia una riduzione della capacità di adsorbimento da parte dei carboni attivi. Se così fosse, in caso di rilasci incontrollati di gas radioattivi, i letti di adsorbimento sarebbero inefficaci ad assicurare la corretta riduzione di radioattività. Dalla'analisi di dati sperimentali, [11], ottenuti in simili studi, è stato dedotto che anche alte concentrazioni di gas radioattivo possono essere ben tollerate dai medesimi letti di ritardo anche se è possibile che un elemento sia maggiormente adsorbito rispetto ad un altro per ragioni di maggiore affinità con il carbone attivo.

In generale, in questo lavoro, entrambi gli effetti possono essere trascurati considerando K indipendente dalla velocità e dalla concentrazione.

3.3.5 Effetto combinato dei parametri termodinamici

Quando i parametri termodinamici sono soggetti a piccole e lente variazione rispetto ai loro valori nominali, l'effetto globale che provocano sul coefficiente di adsorbimento dinamico può essere rappresentato da un'unica formula analitica, assumendo come gas di trasporto azoto, [9]:

$$K(T, P, W) = 0.003457 \frac{273 + T}{P} \left[1 + (A_T T + B_T) Ln(P) \right] \exp\left((A_0 + C_w W) + \frac{B_0}{C_0 + T} \right)$$
(27)

dove: A,B,C sono parametri di adattamento al relativo campo di validità rappresentati in Tabella 3.3.

Constants	Kripton	Xenon
A ₀	-9,323761	3,3865
B ₀	7963,7858	871,51
C_0	570,95524	202,4147
A _T	6,12 10 ⁻³	9,7 10 ⁻³
B _T	0,8706	0,65179
C_{W}	-0,1483	-0,1472

Tabella 3.3 - Parametri di adattamento per la formula analitica di K.

3.4 Effetto della produzione di calore durante il processo di adsorbimento

Il processo di adsorbimento, essendo esotermico, avviene con produzione di calore, il quale comporterà un aumento della temperatura all'interno del letto di ritardo con la conseguente riduzione della capacità adsorbente, [17].

Nella fase di progettazione del letto di ritardo, gli effetti della generazione di calore e il conseguente trasferimento, devono essere quindi presi in considerazione specialmente nel caso in cui il parametro temperatura sia controllato.

Nel caso di test di qualificazione in condizioni stazionarie, il processo di adsorbimento può essere considerato isotermico poiché essendo i valori di portata di gas di trasporto, pressione e temperatura costanti, una volta raggiunta la condizione di equilibrio, il numero delle molecole di gas nobile adsorbite saranno uguali a quelle desorbite ad ogni istante e in ogni punto del letto; ciò significa che in queste condizioni lo scambio di calore fra le due fasi non influenza i parametri termodinamici e le performance del letto stesso.

L'effetto di produzione di calore durante il processo di adsorbimento, non può più essere trascurato quando ci troviamo in condizioni transitorie, cioè durante un

incremento di pressione, poiché il profilo di temperatura del letto risulta essere perturbato e il coefficiente di adsorbimento subirà variazioni tali da influenzare il tempo di ritenzione. Al fine di valutare il suddetto fenomeno, durante i test in condizioni transitorie, si effettua un monitoraggio del valore della temperatura all'interno della cella istante per istante.

L'incremento di temperatura dovuto al calore prodotto dal processo di adsorbimento interesserà maggiormente il caso in cui esistono grandi masse di carbone (dell'ordine di centinaia di kg), come nel sistema di trattamento TEG, mentre nel nostro caso avendo masse di carbone dell'ordine delle decine di grammi tale fenomeno è ridotto al tal punto che può essere trascurato.

3.5 Effetto dello xenon sul coefficiente di adsorbimento dinamico del krypton nel carbone attivo

Nel caso in cui, all'interno di un letto di ritardo contenente circa 17 grammi di carbone attivo, sono iniettati i gas nobili radioattivi, krypton e xenon. In questo caso si ottiene una curva di eluizione tipica di sistema binario, caratterizzato quindi da differenti valori di affinità, [29].

Il krypton ha un'affinità più bassa, in termini di adsorbimento su carbone attivo, comparata a quella di xenon, perciò sarà trattenuto per un tempo minore. Questo perché lo xenon, avendo un'alta affinità con il carbone attivo, riesce ad espellere le molecole di krypton già adsorbite a vantaggio proprio adsorbimento. In particolare è stato riscontrato, sulla base di test sperimentali, che la quantità di krypton adsorbita dal carbone attivo diminuisce all'aumentare della pressione parziale dello xenon, inoltre tale effetto diviene più importante al diminuire della temperatura.



Figura 3.9 - Effetto della coesistenza di Xe nei confronti della quantità adsorbita di Kr da parte del carbone attivo in funzione della temperatura, [29].

Nel nostro lavoro, i test di caratterizzazione, vengono effettuati utilizzando un singolo tracciante alla volta, quindi il problema della riduzione del coefficiente di adsorbimento dinamico del krypton per coesistenza di xenon deve essere considerato.

3.6 Effetto dell'azoto sul coefficiente di adsorbimento dinamico del krypton nel carbone attivo

L'azoto essendo presente in alte concentrazioni negli effluenti gassosi di una centrale nucleare, poiché utilizzato come gas di trasporto, sarà necessario valutare l'influenza che può avere sul coefficiente di adsorbimento dinamico di altri gas, in particolare nei confronti del krypton. In Figura 3.10 è riportato l'andamento dell'isoterma di adsorbimento dell'azoto su carbone attivo.



Figura 3.10 - Isoterme di adsorbimento dell'azoto su carbone attivo.

La quantità di azoto adsorbito da parte del carbone attivo è minore rispetto a quella di krypton, ma la differenza non è così ampia, essendo pari a un solo ordine di grandezza, [29].

Se però grandi quantità di azoto coesistono insieme agli altri gas nobili, questo è il caso in cui l' azoto è il gas di trasporto, l'effetto di inibizione sul coefficiente di adsorbimento del krypton probabilmente prenderà luogo.

Questo studio condotto da K. Munakata et al., ha messo a confronto i casi in cui si utilizzano come gas di trasporto l'azoto e l'elio e come gas nobile radioattivo il krypton. Analizzando i risultati ottenuti si vede come la quantità di krypton adsorbito dal carbone attivo diminuisca nel caso di coesistenza con azoto, mentre nel caso di elio, come gas di trasporto, non si riscontra nessun effetto negativo, come riportato in Figura 3.11.



Figura 3.11 - Isoterme di adsorbimento di Kr in $N_2 e H_e$ su carbone attivo, [29].

I risultati rivelano inoltre che l'effetto inibitorio sul coefficiente di adsorbimento dinamico da parte dell'azoto diviene grande al diminuire della temperatura (T=195 °K). Questo effetto inibitorio dovuto alla coesistenza di azoto sul coefficiente di adsorbimento di krypton non può essere trascurato soprattutto nel caso di basse temperature (<200°K).

Un possibile sviluppo futuro di questo lavoro sarà la realizzazione di un apposito apparato sperimentale per la determinazione del coefficiente di adsorbimento dinamico da un punto di vista quantitativo, al fine di valutare per quali condizioni di prova si ha una maggiore effetto di inibizione.

4. Materiali porosi: carboni attivi

Esistono molti materiali che possiedono una struttura porosa con diametri dei pori dell'ordine di qualche Amstrong, [1][2][12][15][16].

Tale struttura porosa può essere riscontrata ad esempio, in materiali come carboni e cristalli di zeolite deidratate, oppure si può formare anche nella carbonizzazione di alcuni materiali organici quali PVC, legno, ecc..

I pori a causa della loro piccola dimensione permettono solo il passaggio delle molecole più piccole e impediscono quello delle molecole più grandi.

Questo è un fattore limitante in relazione all'applicazione in processi industriali di adsorbimento, causa il loro basso coefficiente di utilizzazione.

Il carbone attivo è un carbone microporoso in cui il fattore limitante l'applicazione nei processi industriali viene rimosso trattando opportunamente tale materiale con processi di attivazione in modo da ingrandire la dimensione dei pori iniziali per mezzo di reazioni chimiche con vapore o con anidride carbonica a temperatura elevata,maggiore di 1000°C,ottenendo così una struttura altamente adsorbente.

Nella struttura ottenuta le dimensioni dei pori possono variare in un range estremamente ampio in relazione alle modalità di attivazione e al tipo di materiale di partenza. La superficie interna dei pori costituisce la grande superficie specifica di scambio che caratterizza la bontà dei carboni attivi come materiali per l'adsorbimento di sostanze gassose.

4.1 Caratteristiche chimico-fisiche del carbone attivo

La scelta del tipo più idoneo di carbone attivo per una determinata applicazione deve tenere conto dei principali fattori caratterizzanti le prestazioni del materiale:

- grandezza dei pori, varia a seconda della materia prima impiegata e del grado di trattamento subito. Generalmente il volume dei pori varia in un range compreso tra 0.7-1.8 cm³/g;
- superficie specifica di scambio interna, l'elevato valore è dovuto al processo di attivazione subito dal carbone il quale provoca un elevato sviluppo della struttura porosa dei granuli di materiale. Generalmente il valore della superficie specifica di scambio interna varia in un range compreso tra 500-1500 m²/g, ciò è la causa dell'elevata capacità di adsorbimento del carbone attivo;
- dimensione e forma dei grani, le dimensione dei grani non superano di norma qualche millimetro, mentre la forma è scelta in funzione del particolare processo di adsorbimento da realizzare e delle perdite di carico massime ammissibili;
- contenuto di ceneri, parametro che indica la concentrazione di materiale non adsorbente all'interno del carbone attivo;
- contenuto di umidità;
- indice di benzene, parametro che permette di valutare l'affinità del carbone per varie categorie di composti organici.

4.3 Descrizione dei tre tipi di carbone attivo da qualificare

I tre campioni di carbone attivo da qualificare forniti da EDF-CNEN sono stati così indicizzati: TEG001CAR, TEG002CAR e TEG003CAR e sono rappresentati in Figura 4.1.



Figura 4.1 - Immagini dei tre campioni di carbone attivo da qualificare.

In prima analisi, si può notare che i tre campioni si differenziano per aspetto fisico e per forma, in particolare il TEG001 è un carbone attivo di tipo granulare (GAC, Granular Active Carbon), con dimensione dei grani variabile tra 0.4 e 7 millimetri, mentre i carboni TEG002 e TEG003 sono a forma di pellet di geometria cilindrica le quali vengono ottenute per estrusione da una matrice di polvere e leganti come ad esempio catrame. In particolare si può notare che il carbone TEG002 è costituito da pellet di dimensioni maggiori rispetto a quelle di TEG003. Con l'applicazione di procedure standard, fornite dalla American Society of Testing Materials ASTM, [26][27] è stato possibile ricavare le principali caratteristiche dei tre carboni attivi, in particolare, la granulometria, il diametro medio dei grani, la distribuzione dei pori, la densità apparente, la morfologia e la composizione chimica.

4.2.1 Granulometria e distribuzione dei pori (PSD)

La procedura, [26], per l'effettuazione del test di granulometria consiste nel pesare una certa quantità di carbone attivo del campione da analizzare e di porla poi sul primo di una serie di setacci aventi aperture di dimensioni variabili tra 400 e 0.710 m,riportate in Tabella 4.1. L'intera serie di setacci verrà messa in vibrazione mediante un agitatore meccanico sotto condizioni standard per un determinato periodo di tempo. Trascorso il tempo di prova, sarà possibile determinare la percentuale del peso totale trattenuto in ogni setaccio, data dal peso di materiale trattenuto dal i-esimo setaccio diviso il peso totale del campione iniziale per cento:

$$\% Retained = \frac{Wsieve}{Wtot} \ 100 \ \% \quad (1)$$

Sieve N° (mesh)	Mesh size (mm)	
5	4,00	
6	3,35	
7	2,80	
8	2,36	
10	2,00	
12	1,70	
14	1,40	
16	1,18	

Tabella 4.1 - Dimensione delle aperture della serie di setacci utilizzati.

Nelle Figure 4.2 a,b e c è riportata la distribuzione in peso (in %) del campione in funzione della dimensione delle particelle (in mm).



a) TEG001.



b) TEG002.



c) TEG003.

Figura 4.2,a,b,c - Andamento della distribuzione in peso dei tre campioni di carbone attivo in funzione della dimensione delle particelle.

Analizzando i risultati ottenuti dal test della granulometria possiamo concludere che:

- il carbone TEG001 ha una dimensione media dei grani di 2.375mm e quella caratteristica di 2.5mm;
- il carbone TEG002 ha una dimensione media dei grani di 2.828mm e quella caratteristica di 2,8mm;
- il carbone TEG003 ha una dimensione media dei grani di 2.749mm e quella caratteristica di 2.8mm.

Per la misura del diametro medio non esiste nessuna normativa standard da seguire, può essere determinato in diversi modi, uno di questi consiste nel misurare la frazione di carbone trattenuto in ogni serie di setacci dopo vibrazione. Un metodo alternativo è quello di pesare alcuni campioni di carbone, dividere il peso del campione per il numero dei grani che lo costituiscono, ottenendo così il peso medio di un singolo grano, il quale deve essere diviso per la densità granulometrica, al fine di ottenere il volume medio. Conoscendo il valore del volume medio, e, approssimandolo a quello di una sfera di egual diametro, è possibile poi ricavare il valore del raggio.

La determinazione della distribuzione dei pori all'interno della struttura dei carboni è stata effettuata mediante un'analisi PSD (Pore Size Distribution), la tecnica utilizzata è: adsorbimento e desorbimento, nel carbone attivo, di azoto a basse temperature (77°K). Lo strumento che è stato utilizzato è un micrometro ASAP2010. La procedura consiste nel:

- degassare il carbone fino alla pressione di 0,001 torr. Sotto contemporaneo e costante riscaldamento alla temperatura di 150°C per 24 ore;
- adsorbimento isotermico di azoto a 77°K;
- determinazione della distribuzione dei pori.

I risultati dell'analisi PSD sono riportati in Figura 4.3.



Figura 4.3 – Analisi PSD dei tre carboni attivi.

Dall'analisi dei risultati ottenuti si nota che il carbone TEG003 ha valori della superficie specifica e del volume specifico dei pori pari a circa il doppio rispetto a quelli degli altri due carboni.

4.2.2 Densità apparente

L'applicazione di questo metodo consente la determinazione della densità apparente di un carbone attivo. La condizione necessaria per l'applicazione del test è che il carbone attivo abbia il 90% dei grani di dimensione maggiore di 80 mesh ovvero 0.170mm, [27].

La densità apparente o densità di bulk, è determinata attraverso la misura del volume di impacchettamento, il quale si ottiene per caduta libera di un campione di carbone attivo,provocata da un apposito apparecchio in vibrazione, all'interno di un cilindro graduato in modo da poter determinare la massa relativa al volume che si vuole conoscere.

La procedura di applicazione del test consiste nel selezionare 100, 250 o 500 ml, mediante un cilindro graduato, di campione di carbone da testare a seconda delle appropriate dimensioni dei grani. Il diametro interno del cilindro graduato deve essere almeno 10 volte maggiore del diametro medio dei grani del campione da testare. Successivamente si provvederà a posizionare il campione di carbone all'interno del serbatoio dell'apparato vibratorio e un secondo cilindro graduato, di capacità pari a 100 ml, viene posto all'uscita dello stesso. A questo punto si può attivare l'apparecchio impostando un rateo di flusso, non inferiore a 0.75 ml/s e non superiore a 1 ml/s, in modo tale da avere un tasso di caduta nel secondo cilindro lineare e uniforme. Infine si andrà a pesare il contenuto del cilindro mediante una bilancia elettronica. In Figura 4.4 è rappresentato l'apparecchio vibratorio da utilizzare per la conduzione del test.



Figura 4.4 - Apparato vibratorio per la conduzione del test.

Con i dati raccolti è possibile calcolare la densità apparente del campione, utilizzando la relazione fornita dalla medesima norma:

$$dapp\left(\frac{g}{ml}\right) = \frac{Mcar}{Vcar} \quad (2)$$

4.2.3 Analisi morfologica e determinazione delle caratteristiche chimiche

L'esame morfologico dei tre campioni di carbone attivo è stato condotto mediante l'uso di un microscopio elettronico a scansione (SEM) utilizzando differenti campi spaziali variabili tra 100 e 5 millimetri, [1][11].

Nelle Figure 4.5 a,b e c sono rappresentate le immagini della struttura morfologica dei tre campioni di carbone attivo, ottenute direttamente con il SEM:



c)TEG003.

Figura 4.5 a,b,c - Struttura morfologica dei tre campioni di carbone.

Per la determinazione della composizione chimica dei campioni è stata ottenuta con la medesima tecnica SEM, la distribuzione degli elementi chimici presenti in percentuale è mostrata in Figura 4.6.



Figura 4.6 - Composizione chimica dei tre campioni di carbone attivo.

La composizione chimica dei tre carboni attivi è molto simile in termini di concentrazioni di carbonio, ossigeno e silicio, mentre differisce, da carbone a carbone, per gli altri elementi chimici di minor importanza.

5. Circuito sperimentale di prova "MiniTEG 3"

In questo capitolo è descritto in dettaglio il circuito sperimentale di prova per i test in condizioni stazionarie e transitorie, denominato "MiniTEG3", che è stato progettato e realizzato appositamente per la caratterizzazione dei tre differenti carboni attivi in ambito del contratto N°YR4222 con EDF.

In particolare, sono presentati e descritti: il "Processes and Instruments" (P&I), il layout e relative modalità di funzionamento dei componenti principali, il sistema di acquisizione dei dati (DAS) e il sistema di controllo implementato mediante l'uso del software Labview.

5.1 Descrizione generale del circuito sperimentale di prova

I principali sistemi che costituiscono il circuito sperimentale di prova sono:

- sistema di umidificazione del gas di trasporto "Humidification System (HS)";
- sistema di iniezione del gas tracciante radioattivo "Tracer Injection Gas System (TIGS)";
- cella di prova contenente il letto di carbone attivo "Carbon Cell System Test (CTC)";
- sistema di controllo della temperatura "Temperature Control System (TCS)";
- sistema di conteggio della radioattività "Radiation Counting System (RCS)";
- sistema di misura dell'umidità del gas di trasporto "Relative Humidity Measure System (RHMS)".

A questi si aggiungono:

- sistema di acquisizione dei dati Data Acquisition System (DAS);
- sistema o stazione di controllo.

In Figura 5.1 è riportato il diagramma il P&I del MiniTEG3, mentre in Figura 5.2 è riportato il layout dei componenti costituenti il circuito sperimentale disposti sulla struttura di sostegno generale di tipo "Bosh".



Figura 5.1 - P&I del MiniTEG3.



Figura 5.2 - Vista centrale del layout del circuito sperimentale.

5.2 Sistema di umidificazione (HS)

Nelle Figure 5.3 a e 5.3 b sono riportati i dettagli relativi ai componenti che costituiscono il sistema di umidificazione.



Figura 5.3 - Ritaglio del P&I del solo sistema di umidificazione.



Figura 5.4 - Ritaglio del layout del solo sistema di umidificazione.

Il componente principale del sistema di umidificazione è il C.E.M. (Controlled Evaporation Mixing, CEM 201) ed è posizionato sotto la linea di mandata dell'azoto. Al

C.E.M. arrivano due linee separate: la prima contenente azoto secco e la seconda contenente acqua.

Sulla prima linea sono presenti un riduttore manuale di pressione (PR102) e una valvola di controllo, Carrier Gas Control (FCV001). Il flusso di acqua, proveniente dal recipiente in pressione (PV101), è regolato mediante la valvola di controllo, Liquid Flow Control (FE101).

Il C.E.M. e le valvole di controllo di portata di acqua e gas sono collegate a un'unità elettronica di controllo esterna, interfacciabile con la stazione di controllo mediante una comunicazione di tipo RS232, la quale consente la gestione, attraverso l'uso di un software dedicato (Flow DDE e FlowPlot, Bronkhorst), dei parametri di esercizio: temperatura di evaporazione del C.E.M., pressione, portata di azoto e portata di acqua.

Il controllo della pressione è affidato ad una terza valvola munita di controllo retro azionato, EL-PRESS (EPC), (PE201).

In uscita dal C.E.M. si ottiene così il flusso di azoto con il livello di umidità richiesto, il quale è misurato, istante per istante, da una sonda di umidità (TE201-DE201).

In Figura 5.5 è riportato lo schema di funzionamento del C.E.M..



Figura 5.5 - Schema di funzionamento del componente C.E.M..

Le caratteristiche tecniche del C.E.M. e delle tre valvole di controllo Liquid Flow , Gas Flow e EL-PRESS sono riportate in Tabella 5.1:

Liquid Flow (mg/h)	Gas Flow (Nl/min)	Pressure (bar)	Temperatura (°C)
0,1 - 100	0 - 2	1 - 9	0 - 200
5 - 1000	0 - 4	1 - 9	0 - 200

Tabella 5.1 - Caratteristiche tecniche del C.E.M..

5.3 Sistema di iniezione del gas tracciante radioattivo (TIGS)

Il sistema di iniezione del gas tracciante radioattivo (TI201) è stato progettato e realizzato appositamente per l'effettuazione di questi test di caratterizzazione ed è posizionato immediatamente a valle della sonda di umidità TE201-DE201. Il materiale utilizzato è acciaio inox AISI304. In Figura 5.6 è riportata una foto del componente realizzato.



Figura 5.6 - Foto del Sistema di rottura della fiala.

La funzione di questo sistema è quella di provocare la rottura della fiala di vetro, contenente il gas nobile, così che avvenga l'iniezione di attività all'interno del gas di

trasporto. Il meccanismo di rottura è di tipo pneumatico, in particolare il sistema ospita un cilindro a corsa breve al quale è collegato il pistone che funge da maglio. L'azionamento del cilindro a corsa breve è effettuato direttamente dalla stazione di controllo. In Figura 5.7 è riportata una foto del pistone e delle fiala di vetro.



Figura 5.7 - Pistone e fiala di tracciante radioattivo.

L'azionamento del cilindro comporta la contemporanea attivazione del sistema di registrazione dell'attività.

Immediatamente a valle del sistema di rottura della fiala è posizionato il primo dei due Geiger-Muller (RE201) e la cella di prova contenente il carbone attivo. Il secondo rivelatore (RE202) è posizionato invece a valle del letto di ritardo.

5.4 Cella di prova contenente il letto di carbone attivo (CTC)

Il sistema Carbon Test Cell, riportata in Figura 5.8, è costituita da:

- una struttura di supporto posizionata all'interno del bagno termostatato;
- un corpo centrale cilindrico e raccordi conici di ingesso e di uscita del flusso;
- l'unità di cella di prova.

L'intero sistema è stato progettato e realizzato in acciaio AISI304 appositamente per questo lavoro, avendo mantenuto il rapporto tra la lunghezza del letto e il diametro della cella, pari a L/D=7, uguale a quello dei letti di ritardo presenti nel TEG.

La cella di prova è sostenuta da tre aste, anch'esse in acciaio inox, le quali sono ancorate sul fondo del recipiente cilindrico. All'estremità superiore delle aste sono inserite delle molle le quali consentono l'aggancio e lo sgancio rapido della cella dal circuito. Al fine di mantenere una temperatura costante all'interno della cella durante l'eluzione del tracciante, il recipiente cilindrico colmo di acqua è percorso da una serpentina di rame la quale è percorsa da un fluido termoregolato da un termo criostato. Il monitoraggio del valore della temperatura interna della cella è affidato a una sonda di temperatura (TE203) la quale comunica con la stazione di controllo.

In Figura 5.8 sono riportate le foto della cella di prova e della struttura di supporto della stessa.



Figura 5.8 - Foto della cella di prova e della struttura di supporto.

5.5 Sistema di controllo della temperatura (TCS)

Il sistema di controllo della temperatura è costituito da due apparecchiature esterne che hanno la funzione di portare e mantenere al valore di temperatura di setpoint le varie zone del circuito: cavo scaldante e termo-criostato. Il cavo scaldante è avvolto su tutti i componenti posti tra l'uscita del C.E.M. e lo scarico del circuito, mentre il termocriostato è dedicato al riscaldamento o al raffreddamento dell'acqua all'interno della quale è immersa la cella di prova. Entrambi gli apparecchi sono dotati di una centralina elettronica esterna dalla quale possono essere impostati i setpoint di temperatura e attraverso la quale avviene il controllo in retroazione degli stessi.

Il monitoraggio della temperatura del circuito avviene in tre differenti punti: all'uscita del C.E.M. mediante la prima sonda di umidità (TE201-DE201), all'interno del letto di ritardo mediante la sonda di temperatura (TE203) e all'uscita del letto di ritardo mediante la seconda sonda di umidità (TE202-DE202). Tutti e tre i valori misurati sono trasmessi e acquisiti dalla stazione di controllo.

Le caratteristiche tecniche degli apparecchiature sono:

- [-60; 200 °C] con una potenza riscaldante di 40 W/m per il cavo scaldante;
- [-20; 80 °C] con una potenza riscaldante di 2000 W per termo criostato.

Nelle Figure 5.9 *a* e *b* sono riportate le foto delle apparecchiature utilizzate.



Figura 5.9a - Cavo scaldante.



Figura 5.9b - Termocriostato, modello Julabo FP50.

5.6 Sistema di conteggio della radioattività (RCS)

Il sistema di conteggio della radioattività è costituito da tre rivelatori Geiger-Muller (RE201, RE202 e RE203) che sono posizionati immediatamente a monte e a valle del letto di ritardo (rivelatori RE201 e RE202) e immediatamente a valle della valvola di controllo della pressione (PCV201) il rivelatore RE203. I rivelatori Geiger-Muller sono del tipo LND720, LND725 e LND 712 a doppia finestra beta e gamma. I primi due sono utilizzati rispettivamente per pressioni minori o uguali a 5 bar e minori o uguali a 9 bar, mentre il terzo ha la finestra in mica ed è utilizzabile solo a pressione atmosferica. I modelli acquistati sono riportati nelle Figure 5.10a e b.



Figura 5.10a - Rivelatori Geiger-Muller modelli LND 720 e LND 725.



Figura 5.10b - Rivelatore Geiger-Muller modello LND712.

Le strutture di supporto dei rivelatori sono state progettate e realizzate appositamente per il loro impiego, all'interno del circuito sperimentale di prova, utilizzando acciaio inox del tipo AISI304. Il gas nobile radioattivo in movimento, disciolto all'interno del gas di trasporto, attraversa le strutture di supporto contenenti i rivelatori i quali all'interno di un certo tempo (Δt) effettuano la misura dei conteggi. I valori misurati sono trasferiti e acquisiti dalla stazione di controllo mediante un dedicato sistema di registrazione della radioattività.

Nelle Figure 5.11 a e b sono riportate le foto delle strutture di supporto dei rivelatori.



Figura 5.11a – Struttura di supporto per i rivelatori Geiger-Muller modello LND725 e LND 720.



Figura 5.11b – Struttura di supporto per il rivelatore Geiger-Muller modello 712.

Il rivelatore Geiger-Muller LND 712 è utilizzato per i test di caratterizzazione che prevedono l'isotopo Xe-133 come tracciante radioattivo, poiché essendo un rivelatore a

finestra di mica, ha una sensibilità maggiore (circa tre volte) rispetto a quella posseduta dagli altri modelli. Lo Xe-133 a differenza del Kr-85 è più difficile da misurare poiché l'energia media dei beta (β^{-}) emessi è di circa 100KeV, valore molto inferiore rispetto a quelli emessi dal Kr-85. In Figura 5.12 è riportato lo schema di decadimento dei due isotopi.



Figura 5.12 – Schema di decadimento di Kr-85 e Xe-133.

Il rivelatore Geiger-Muller è uno strumento utilizzato per misurare il numero di decadimenti che avvengono in un intervallo di tempo e si limita a mettere in relazione il numero di conteggi con la grandezza radiometrica. E' costituito essenzialmente da un tubo cilindrico di materiale conduttore, chiuso alle estremità, con all'interno un filo metallico coassiale isolato dal conduttore. Il conduttore è riempito con del gas, che solitamente è argon, a bassa pressione.

Tra il catodo (le pareti del cilindro conduttore) e l'anodo (il filo metallico interno) si stabilisce una differenza di potenziale di circa 1000 volt, il campo elettrico nel tubo non è costante ma varia con tale legge:

$$E(r) = \frac{v}{r} Ln\left(\frac{b}{a}\right) \qquad (1)$$

dove r è la distanza dall'anodo e b e a sono rispettivamente i raggi del catodo e dell'anodo.

In Figura 5.13 è riportato uno schema semplificato di un rivelatore Geiger-Muller.



Figura 5.13 – Schema semplificato di un rivelatore Geiger-Muller.

La velocità di deriva degli elettroni prodotti dalla ionizzazione degli atomi del gas dipende dall'inverso della pressione secondo la seguente relazione:

$$vd \alpha \frac{E}{P}$$
 (2)

d'altronde se la pressione diminuisce, tende a diminuire anche la sezione d'urto del contatore. Il gas scelto deve avere una bassa affinità elettronica, cioè non si deve combinare facilmente con gli elettroni dando origine a ioni negativi.

Il passaggio di una particella ionizzante produce una ionizzazione all'interno del tubo. Gli ioni prodotti, accelerati dal campo elettrico, producono a loro volta una ionizzazione secondaria, terziaria e così via, dando origine al cosiddetto effetto valanga. Una singola ionizzazione può provocare $10^6 \div 10^8$ ionizzazioni successive, perdendo qualsiasi informazione sull'energia della particella incidente. Il passaggio di una particella viene rivelato come una variazione di tensione ai capi di una resistenza posta in parallelo al tubo.

Gli ioni positivi creano una nuvola attorno all'anodo e schermano il campo elettrico, questo fa sì che il rivelatore abbia una tensione di soglia superata la quale si entra nella zona di conteggio. Il numero di conteggi e l'ampiezza del segnale sono indipendenti dalla tensione applicata. Dato che il passaggio di ogni particella crea una vera e propria scarica all'interno del tubo, si capisce che questo strumento non é particolarmente indicato per rivelare un elevato numero di decadimenti al secondo. Infatti il tempo che deve intercorrere affinché il contatore rilevi due ionizzazioni consecutive deve essere almeno dell'ordine delle decine di µs. Per ovviare in parte a questo inconveniente si aggiungono dei gas, detti di quenching (spegnimento), con bassa energia di ionizzazione che assorbono parte della carica degli ioni positivi, riducendo il tempo che può intercorrere tra due rilevamenti, detto tempo morto. Le caratteristiche di funzionamento di un rivelatore Geiger-Muller sono riportate in Figura 5.14.



Figura 5.14 - Curva caratteristica di un rivelatore Geiger-Muller.

La curva caratteristica presenta una zona di lunghezza pari alle centinaia di Volt caratterizzata da una piccola pendenza, la quale viene chiamata "plateau".

La tensione di lavoro del contatore è scelta a circa 1/3 del plateau, in modo che eventuali variazioni nella tensione di alimentazione V del contatore non lo portino al di fuori della regione di lavoro; d'altra parte, l'applicazione di una tensione più alta può produrre cariche spurie all'interno del rivelatore.

Al fine di determinare il valore dell'efficienza del rivelatore, non essendo possibile eliminare del tutto il tempo morto, è utile poter correlare il numero di conteggi registrati con il numero di conteggi che invece sono stati persi.

Indicando con N_c il numero di conteggi registrati e con N_t il numero di conteggi reali, cioè ipotizzando un tempo morto pari a zero, si possono mettere in relazione i due parametri attraverso la seguente formula:

$$N_c = \psi N_t \quad (3)$$

dove, con il simbolo ψ si indica l'efficienza del sistema di rivelazione, [25].

Questo coefficiente dipende da molti fattori e spesso risulta di difficile valutazione. Mediante un approccio più intuitivo si riesce ad ottenere una stima di tale parametro, in particolare, supponendo il tempo morto indicato con il simbolo τ e si indica con la lettera C il numero totale di conteggi registrati nel tempo t, si può determinare il valore della frequenza di conteggio come:

$$N_c = \frac{C}{t} \qquad (4)$$

Il rateo di conteggi persi sarà dato:

$$N_{persi} = \tau N_c N_t \qquad (5)$$

e ovviamente in numero dei conteggi reale sarà la somma dei conteggi persi più quelli registrati:

$$N_t = N_{persi} + N_c \quad (6)$$

dall'unione delle due relazioni suddette si ottiene che il valore dei conteggi reali può essere scritto nella forma:

$$N_t = \frac{N_c}{1 - \tau} N_c \qquad (7)$$

Quindi il valore dell'efficienza di un contatore Geiger Muller può essere espressa come:

$$\psi = (1 - \tau) N_c \quad (8)$$

5.7 Sistema di misura dell'umidità (RHMS)

Il sistema di misura dell'umidità è costituito da sonde di umidità (TE201-DE201 e TE202-DE202) le quali sono posizionate rispettivamente a valle del C.E.M. e a valle del letto di ritardo. La modalità di funzionamento di questi igrometri consiste nel misurare la temperatura della corrente di gas nella quale è immersa e la temperatura di dew-point. Per dew point si intende un stato termodinamico (P e T), in corrispondenza del quale una miscela bifase multicomponente diviene satura di vapore. Per valori di temperatura maggiori a quella di dew-point si ha la presenza della sola fase vapore, mentre per valori minori il le due fasi rimangono in equilibrio. I valori misurati sono trasmessi ad una centralina esterna la quale li elabora in modo da ricavare il valore di umidità relativa e del titolo. Le centraline di entrambe le sonde comunicano i dati elaborati alla stazione di controllo mediante una connessione del tipo RS232, i quali sono trattati da un software dedicato (EE Logger e EE Visualization) che fornisce per via grafica l'andamento temporale dei parametri.

Nelle Figure 5.15 a e 5.15 b sono riportate le rappresentazioni del grafico dell'andamento del titolo in ingresso e le sonde di umidità.



Figura 5.15a – Grafico dell'andamento dell'umidità


Figura 5.15b – Sonda di umidità e centralina di controllo.

Il grafico fornisce l'andamento del titolo in ingresso e in uscita al letto di ritardo. Quando il titolo in uscita torna ad essere uguale a quello in ingresso il carbone ha raggiunto la condizione di equilibrio dinamico alla quale la quantità di acqua assorbita è uguale a quella desorbita.

Le strutture di supporto per le sonde di umidità sono state appositamente progettate e realizzate in acciaio inox AISI304. In Figura 5.16 è riportata una foto del corpo della struttura di supporto.



Figura 5.16 - Supporti per le sonde di umidità

5.8 Stazione di controllo e sistema di acquisizione dati (DAS)

Il circuito sperimentale di prova è interfacciato alla stazione di controllo esterna mediante la quale si effettua il monitoraggio, l'acquisizione dei dati e la gestione di tutti i componenti elettronici. La stazione di controllo è costituita da:

- un unità di controllo pneumatica la quale è costituita da elettrovalvole capaci di commutare i segnali di comando provenienti dalla stazione di controllo;
- un quadro elettrico con scheda di interfaccia del tipo National Instruments per la commutazione dei segnali da analogici in digitali;
- un PC e il software di controllo e di acquisizione integrato e automatizzato (Labview).

Nelle successive Figure sono rappresentati i componenti che costituiscono la stazione di controllo.



Figura 5.17 - Pannello di comando del circuito sperimentale



Figura 5.18 – Stazione di controllo del circuito sperimentale



Figura 5.19 – Unità di controllo pneumatico e quadro elettrico

Il pannello di comando è stato così strutturato: sul lato sinistro si visualizzano in tempo reale gli andamenti grafici dei parametri di processo (pressione interna della cella, temperatura del C.E.M., portata di acqua e portata di azoto), nella parte centrale c'è uno schema a blocchi del circuito interattivo e in alto c'è una finestra all'interno della quale si impostano i valori setpoint dei parametri di processo. Al disopra di quest'ultima c'è un menù a tendina dal quale si può scegliere le seguenti schermate: salvataggio dati, indicatori statistici e lettura Geiger-Muller. Le suddette schermate sono rappresentate nelle successive Figure.



Figura 5.20 – Pannello di controllo del salvataggio dati.



Figura 5.21 – Pannello di controllo degli indicatori statistici.

Il grafico di Figura 5.21 mostra l'andamento della quantità di acqua assorbita, in funzione del tempo, dal carbone attivo durante la fase di condizionamento.

INIZIALIZZAZIONE ACC		
BRONKHORST	INDICATORI STATISTICI	SALVATAGGIO DATI
Periode cicle (s)	Ritardo di rottura (cicli) Ritardo di rottura (s)	Cicli effettuati Tempo trascorso
	Read string	
	1. 309	
	1	
	Stato ATTIVO FIALA 2	
START FIALA 1	START FIALA2	STOP

Figura 5.22 – Pannello di controllo della lettura dei Geiger-Muller.

Il pannello di controllo della lettura dei rivelatori è stato così strutturato: in alto è possibile impostare il valore del Δt all'interno del quale deve essere effettuata la misura e il numero di cicli di ritardo prima dell'inizio della registrazione; nella parte centrale, mediante una finestra, si visualizzano le misure dei due rivelatori; in basso sono presenti

i tasti di "start" e "stop" del programma. Il tasto "start" comporta la contemporanea attivazione della registrazione della radioattività e del sistema di rottura della fiala.

5.9 Sistema di registrazione della radioattività

Per registrare la curva di eluizione del gas tracciante radioattivo che attraversa il letto di ritardo è stata realizzata un'appropriata catena elettronica di conteggio e di registrazione dei dati. In Figura 5.23 è riportato lo schema a blocchi generale del sistema di registrazione della radioattività.



Figura 5.23 - Schema a blocchi del sistema di registrazione della radioattività.

A1, A2 e A3 sono i rivelatori Geiger-Muller i quali comunicano con la catena di registrazione elettronica nucleare la quale è costituita dai seguenti componenti:

- NIM mini-Bin modello CANBERRA 2000, modulo di alimentazione a bassa tenzione;
- modello CANBERRA 3002, modulo di alimentazione ad alta tensione;
- modello CANBERRA 512, doppio contatore/timer.

In Figura 5.24 è riportata una foto della catena di registrazione.



Figura 5.24 – Catena di registrazione della radioattività.

Per separare il segnale di uscita dei rivelatori dall'alta tensione (900 V per i modelli LND 720 e 725 e 500 V per il modello LND 712) sono stati realizzati dei partitori di segnale costituiti da un circuito elettrico con una resistenza e un condensatore da 50 pF, il circuito elettrico è rappresentato in Figura 5.25.



Figura 5.25 – Circuito elettrico dei partitori di segnale.

La prova ha termine quando il valore della radioattività misurato con il rivelatore a valle del letto di carbone (RE202), eguaglia quello di fondo, successivamente i dati registrati sono elaborati attraverso il software Gnuplot; il software è scaricabile gratuitamente dal sito <u>http://www.gnuplot.info/</u>.

Il software, dopo avere impostato le specifiche di setpoint del test (modalità operativa, tipo di carbone attivo, massa a secco del carbone attivo, gas nobile utilizzato e attività iniettata, pressione, temperatura, umidità e velocità del gas di trasporto), genera la curva sperimentale di eluzione e calcola il coefficiente di adsorbimento dinamico e il tempo di picco.

6. Steady State Operation Mode

6.1 Procedura operativa

La procedura generale operativa per l'effettuazione dei test in condizioni stazionarie può essere suddivisa in tre differenti fasi:

- Condizionamento del circuito;
- Condizionamento del campione di carbone;
- Iniezione del tracciante radioattivo.

6.1.1 Condizionamento del circuito

Durante la fase di condizionamento del circuito si devono eseguire le operazioni necessarie al fine di portare i valori dei parametri di processo a quelli di setpoint. La procedura di condizionamento del circuito consiste nel:

- attivare il sistema di acquisizione dati per la fase condizionamento circuito;
- avviare il sistema di controllo esterno della temperatura, con il quale si impostano i setpoint del termo criostato e del cavo scaldante a 20°C o a 50°C a seconda del test;
- si predispone la fiala contenente il tracciante radioattivo all'interno del sistema di rottura;
- impostare i setpoint di pressione e di temperatura di evaporazione all'interno del C.E.M.;
- nel caso in cui i test di qualificazione devono essere effettuati per valori di umidità assorbita dal carbone attivo pari a 0% in peso, la fase di

condizionamento del circuito si riduce al solo flussaggio della portata di azoto di setpoint, calcolata utilizzando la formula (3), al fine di portare l'umidità relativa in ingresso e in uscita dal letto di ritardo a valori inferiori al 3% (minimo raggiungibile):

$$Q_N = v \,\pi \, r^2 \frac{p}{p0} \, \frac{T0}{T} \quad (1)$$

 nel caso in cui i test di qualificazione devono essere effettuati per valori di umidità assorbita dal carbone attivo diversa dallo 0% in peso, durante la fase di condizionamento del circuito si imposta contemporaneamente anche il setpoint dell'acqua in modo che all'uscita del C.E.M. si ottenga il gas di trasporto con un determinato valore di RH; la procedura di calcolo del setpoint da impostare consiste nel calcolare il valore di umidità relativa e il titolo:

$$RH = 155,5 \frac{x P}{Fc \ a \exp\left(\frac{b T}{T+c}\right)}$$
(2)

dove,

$$Fc = 1 + A + P \left[B + C \left(T + D + E P \right)^2 \right]$$
(3)

con:

a(mbar)	b	c(°C)	Α	B(1/mbar)	C(1/mbar	D(°C)	E(1/°C
					°C)		mbar)
6,11	17,32	238,88	4,1 10E-3	3,48 10E-6	7,4 10E-10	30,6	-0,038

il valore del titolo si ricava dalla seguente espressione:

$$x = \frac{pv_{sat} RH Mv}{100 p_{N2} MN2} \qquad (4)$$

dove P_{sat} è la pressione di saturazione che può essere calcolata con ad esempio la correlazione empirica di Buck, [18]:

$$P_{sat} = 6,1121 (1,0007 + 3,46 \ 10^{-6} \ p) \exp(\frac{17,502 \ T}{240,97 + T})$$
(5)

quindi il valore di setpoint di portata acqua può essere ricavato dalla relazione (6):

$$Q_{H20} = Q_{N2} \rho x \qquad (6)$$

- contemporaneamente si essicca la massa di carbone attivo necessaria per il test, mediante la termobilancia, all'interno della glove box, riportata in Figura 6.1, (adottando questa procedura si riesce a limitare il valore di umidità assorbita all'interno del carbone attivo inferiore all'1% in peso);
- il carbone essiccato è trasferito all'interno della cella di prova la quale a sua volta è collegata al circuito di prova.



Figura 6.1 - Termobilancia e sonda di umidità all'interno della glove box.

Solo quando tutti i parametri di processo hanno raggiunto il valore di set point, si può procedere al condizionamento del carbone.

6.1.2 Condizionamento del carbone attivo

Durante questa fase il carbone attivo, che possiede un valore iniziale di umidità assorbita <1% in peso, subisce un processo di umidificazione. Tale processo consiste nel flussare il letto di ritardo con una miscela di azoto e vapore d'acqua, in questo modo

il carbone assorbe parte del vapore presente e raggiunge un valore di umidità assorbita di equilibrio vicino a quello di setpoint.

La procedura di condizionamento del carbone consiste nel:

- attivare il sistema di acquisizione dati per la fase di condizionamento del carbone;
- attivare l'indicatore statistico il quale calcola l'umidità assorbita dal campione in funzione del tempo, utilizzandole le relazioni (7) e (8):

$$W(\%) = W_0 + \frac{\Delta m}{ms} \ 100$$
 (7)

$$\Delta m = \rho Q \int (xin - xout) dt \qquad (8)$$

 quando il titolo misurato in ingresso è lo stesso di quello misurato in uscita, a meno delle perdite di carico, si inizia a flussare il letto di ritardo con la miscela di azoto e vapore d'acqua; a questo punto il titolo in uscita inizierà a diminuire, raggiunto il valore di minimo il titolo inizierà a risalire per ritornare a quello iniziale arrivando così ad una condizione di equilibrio;

La curva di assorbimento di umidità, fornita dal grafico di Figura 5.20, avrà un andamento crescente se il carbone sta assorbendo il vapore d'acqua, mentre avrà un andamento decrescente nel caso opposto.

6.1.3 Iniezione del tracciante radioattivo

Durante questa fase, mediante il TIGS (Tracer Gas Injection System), si rompe la fiala di vetro e si inietta il gas tracciante radioattivo all'interno della corrente di azoto. Il gas liberatosi, attraverserà il primo rivelatore Geiger-Muller per poi raggiungere il letto di ritardo dove subirà l'adsorbimento da parte del carbone attivo.

La procedura di iniezione del tracciante radioattivo:

• attivare il sistema di acquisizione dati per la fase di iniezione del tracciante;

- attivare il sistema di registrazione della radioattività, funzione del pannello di controllo: "Lettura Geiger";
- impostare il valore dell'intervello di tempo entro il quale viene effettuata la misura (Δt);
- compilare la chek list con la quale l'operatore verifica che i valori di tutti i parametri di processo siano corretti.

A questo punto si aziona il cilindro a corsa breve con la contemporanea registrazione dei conteggi misurati dai due rivelatori Geiger-Muller. Quando le misure dei conteggi di entrambi i rivelatori raggiungono quelli dovuti al fondo l'eluzione del tracciante è terminata e si può procedere all'elaborazione dei dati mediante il software Gnuplot per ottenere la curva di eluzione sperimentale.

Il carbone attivo al termine della prova è nuovamente essiccato, con la termobilancia, al fine di misurare il reale valore di umidità assorbita alla quale è stato effettuato il test di caratterizzazione.

6.1.3.1 Stima del valore dell'attività iniettata

Per calcolare il tasso di conteggio di radioattività CN(t) per unità di tempo posseduta dal gas di trasporto a valle del letto di ritardo si può utilizzare il seguente modello teorico:

$$C_N(t) = \frac{\psi A N^n}{\left(\frac{K m}{Q}\right)(N-1)!} \left(\frac{t}{K m}{Q}\right)^{N-1} \exp\left(-N \frac{t}{K m}{Q}\right)$$
(9)

dove,

- t (s) è il tempo di eluzione;
- A (Bq) è l'attività iniettata all'interno del gas di trasporto a monte del letto di ritardo;
- y (conteggio/Bq) è il valore della risposta del rilevatore Geiger-Muller;
- N è il numero dei piatti teorici;
- K (cm^3/g) è il coefficiente di adsorbimento dinamico;

- M_s (g) è la massa di carbone attivo;
- Q (Ncm³/s) è la portata del gas di trasporto.

Supponendo il numero di piatti teorici (N) è molto maggiore dell'unità, N>>1, si può considerare la curva di eluzione come una gaussiana:

$$C_N(t) = \frac{\psi A}{\sigma \sqrt{2\pi}} exp - \frac{(t - Tmax)^2}{2\sigma^2} \qquad (10)$$

raggiungendo il valore massimo in corrispondenza di t= T_{max} :

$$C_N(T) = \frac{\psi A}{\sigma \sqrt{2\pi}} = Cmax \quad (11)$$

dove il numero massimo di conteggi registrati η_{max} è dato:

$$n_{max} = C_{max} \theta = \frac{\psi \ \theta \ A}{\sigma \sqrt{2\pi}} \qquad (12)$$

L'attività (A) necessaria da iniettare a monte del letto di ritardo, affinché si abbia un errore in lettura <3%, deve essere:

$$\frac{\Delta n_{max}}{n_{max}} \le 3\% \quad \rightarrow \quad \frac{1}{\sqrt{n_{max}}} \le 3\% \quad \rightarrow \quad n_{max} \ge 1000 \tag{13}$$
$$\frac{\psi \,\theta \,A}{\sigma \sqrt{2n}} \ge n_{max} \quad \rightarrow \quad \psi \,\theta \,A \ge n_{max} \sigma \sqrt{2n} \tag{13a}$$

con σ deviazione standard:

$$\sigma = \frac{1}{\sqrt{N}} \frac{K m}{Q} \tag{14}$$

con A:

$$A \ge \frac{n_{max}}{\psi \theta} \frac{K m}{Q} \sqrt{\frac{2\pi}{N}}$$
(15)

se:

$$N = \frac{L}{H}; \quad m = \rho V = \frac{1}{4}\rho \pi D^2 L; \quad Q = \frac{1}{4}\pi D^2 Vs$$
(15a)

l'espressione dell'attività minima diviene:

$$A = \frac{n_{max}}{\psi \,\theta} \frac{\rho K}{Vs} \sqrt{2\pi HL} \qquad (16)$$

Dalla formula (16) si nota che il valore dell'attività da iniettare è: indipendente dalla massa di carbone (M_s) e dal diametro della cella (D); direttamente proporzionale al prodotto tra la densità del letto di ritardo (ρ) e il coefficiente di adsorbimento dinamico (K) e inversamente proporzionale all'efficienza del rivelatore (ψ), al tempo di conteggio (Δ t) e alla velocità del gas di trasporto (Vs).

Per un valore dell'efficienza del rilevatore pari a circa $0.065*10^{-2}$ cont/Bq, un valore del coefficiente di adsorbimento dinamico di circa 60 cm³/g e un Δt di 1 sec si ottiene un valore di attività minima necessaria pari a circa 1MBq.

6.2 Analisi dei risultati e elaborazione dei dati

L'analisi dei risultati condotta è tesa a valutare l'andamento sperimentale del coefficiente di adsorbimento dinamico in funzione dei parametri di processo. I valori sperimentali del coefficiente di adsorbimento dinamico e del coefficiente di diffusione effettivo ottenuti mediante i test di caratterizzazione non possono essere esposti, in quanto riservati. Saranno presentati in forma normalizzata.

Il parametro di normalizzazione utilizzato è il valore del coefficiente di adsorbimento dinamico ottenuto nel test effettuato ai seguenti valori: pressione 1,5 bar, temperatura 20°C, umidità relativa 0% e velocità del gas di trasporto 27 cm/min.

6.2.1 Coefficiente di adsorbimento dinamico sperimentale in funzione della pressione e del contenuto di umidità

Nelle Figure 6.2 *a,b* e *c* è riportato l'andamento sperimentale del coefficiente di adsorbimento dinamico dei tre carboni al variare della pressione e per tre valori del contenuto di umidità assorbita. La temperatura della cella è 20° C e la velocità del gas di trasporto di 27 cm/min.



a) TEG001.



Coefficiente di adsorbimento dinamico in funzione della pressione e dell'umidità

b) TEG002.



Coefficiente di adsorbimento dinamico in funzione della pressione e dell'umidità

c) TEG003.

Figura 6.2 a,b,c - Andamento del coefficiente di adsorbimento dinamico in funzione della pressione e del contenuto di per T=20°C e V=27 cm/min, per Kr-85.

L'andamento di K in funzione della pressione è simile per i tre carboni attivi. All'aumentare della pressione il coefficiente di adsorbimento dinamico diminuisce con andamento logaritmico. In particolare si ha all'incirca una riduzione di K del 5-6% per incremento di 1 bar di pressione nell'intervallo 1,5-9 bar.

L'andamento del K in funzione del contenuto di umidità (W) è un esponenziale decrescente, essendo η coefficiente di riduzione di K dovuto a W. Tale coefficiente è una funzione decrescente della pressione quindi si può concludere che per P elevate l'effetto dovuto all'umidità è meno importante.

Il valore di tale coefficiente può essere ricavato utilizzando le equazioni (17) e (18):

$$K(W, P) = K(P, W = 0\%) \exp[-(\eta(P)W)]$$
 (17)

$$Ln[K(W)] = Ln[K(0)] - \eta(P)W \quad (18)$$

dove,

- K (W, P) è il coefficiente di adsorbimento dinamico corrispondente ai valori di umidità W e di pressione P;
- K (P, W=0%) è il valore del coefficiente di adsorbimento corrispondente ai valori di umidità W=0% e al valore alla pressione P;
- $\eta(P)$ è il coefficiente di riduzione del K.

L'andamento del coefficiente di riduzione di K dovuto al W (η) in funzione di P è riportato in Figura 6.3.



Figura 6.3 - Andamento del coefficiente di riduzione (η *) normalizzato in funzione della pressione.*

6.2.2 Coefficiente di adsorbimento dinamico sperimentale in funzione della temperatura e della pressione

Nelle Figure 6.4 *a,b* e *c* sono riportati gli andamenti sperimentali del coefficiente di adsorbimento dinamico in funzione della temperatura (20 e 50 °C) e della pressione per il valore teorico del contenuto di umidità assorbita dal carbone del 3%,per V=27 cm/min, per Kr-85.



a) TEG001.



Coefficiente di adsorbimento dinamico in funzione della temperatura e della pressione

b) TEG002.



Coefficiente di adsorbimento dinamico in funzione della temperatura e della pressione

c) TEG003.

Figura 6.4 a,b,c - Andamento del coefficiente di adsorbimento dinamico in funzione della temperatura e della pressione per un valore teorico del contenuto di umidità di 3%, per V=27 cm/min, per Kr-85.

Per il carbone TEG002, per il quali sono stati ricavati i più alti valori del coefficiente di adsorbimento dinamico in tutte le condizioni di prova, sono stati effettuati dei test di caratterizzazioni aggiuntivi per determinare l'effetto della temperatura anche nel caso in cui il contenuto di umidità fosse <1%.

I risultati ottenuti sono riportati in Figura 6.5.



Figura 6.5 - Andamento del coefficiente di adsorbimento dinamico in funzione della temperatura e della pressione per un valore del contenuto di umidità <1%, per V=27 cm/min, per Kr-85.

Dall'analisi dei risultati ottenuti si vede che la temperatura è il parametro di processo che influenza maggiormente il coefficiente di adsorbimento dinamico, in particolare si può concludere che:

- per pressioni basse, raddoppiando il valore della temperatura del letto di ritardo si ottiene al massimo, una riduzione di circa il 30% del coefficiente di adsorbimento dinamico;
- l'incremento di temperatura, di pressione e di umidità assorbita comportano tutti una diminuzione del coefficiente di adsorbimento dinamico;

- per valori di temperatura del letto di ritardo di 20°C, le variazioni del coefficiente di adsorbimento dinamico in funzione della pressione e del contenuto di umidità assorbita sono marcate;
- per valori di temperatura del letto di ritardo di 50°C, le variazioni del coefficiente di adsorbimento dinamico in funzione della pressione e del contenuto di umidità assorbita sono ridotte ed è solo la temperatura a governare il processo;

6.2.3 Coefficiente di adsorbimento dinamico sperimentale in funzione della velocità del gas di trasporto e del contenuto di umidità

Nelle Figure 6.6 a,b e c è riportato l'andamento sperimentale del coefficiente d'adsorbimento dinamico in funzione della velocità del gas di trasporto e del contenuto di umidità alla temperatura del letto di ritardo di 20°C e alla pressione di 1,5 bar, per Kr-85.



a) TEG001.







c) TEG003.

Figura 6.6 a,b,c - Andamento del coefficiente di adsorbimento dinamico in funzione della velocità del gas di trasporto e del contenuto di umidità, per T=20°C, P=1,5 bar, per Kr-85.

Dall'analisi dei risultati ottenuti possiamo concludere che un incremento della velocità del gas di trasporto comporta un incremento, variabile tra il 3 e il 6% a seconda del tipo di carbone, del coefficiente di adsorbimento dinamico.

6.2.4 Determinazione della quantità di acqua assorbita dal campione

La procedura di calcolo indipendente per la determinazione del quantitativo di acqua assorbita dal campione durante la fase di condizionamento del carbone attivo consiste nel calcolare, istante per istante, il valore ($\Delta x=x_{in}-x_{out}$) della differenza tra il titolo in ingresso e il titolo in uscita dal letto di ritardo. Il valore di Δx corrisponde all'area compresa tra la curva del titolo in ingresso e quella del titolo in uscita, depurata delle perdite di carico, come riportato in Figura 6.7.



Figura 6.7 - Andamento grafico del titolo in ingresso e del titolo in uscita durante la fase di condizionamento del carbone.

La procedura di calcolo consiste in:

 trasformare i valori acquisiti della portata di acqua dall'unità di misura in g/h all'unità di misura in g/min:

$$Q_{iH20}(g/_{min}) = \frac{Q_{iH20}(g/_{h})}{60}$$
 (24)

 calcolare il valore della densità dell'azoto in funzione dei reali valori di temperatura e pressione di prova:

$$\rho_i(Ti, Pi) = \rho(Tn, Pn) \left(\frac{Pi}{1,01325}\right) \frac{273,15}{Ti}$$
(25)
con $\rho(T_N = 273,15^{\circ}K, P_N = 1 \text{ atm}) = 0,00125 \text{ g/cm}^3$

 trasformare i valori acquisiti della portata di azoto, dall'unità di misura in Ncm³/min all'unità di misura in cm³/min:

$$Q_{iN2}(cm^{3}/_{min}) = \frac{1,01325}{Pi} \frac{Ti}{273,15} Q_{iN2} \left(\frac{Ncm^{3}}{min} \right)$$
(26)

 calcolare il valore del titolo in ingresso (x_{in}) in funzione delle portate misurate di acqua e di azoto:

$$x_{i(in)}\binom{g}{g} = \frac{Q_{iH2O}\binom{g}{\min}}{Q_{iN2}\binom{cm^3}{\min}}\rho_i(Ti,Pi)\binom{g}{cm^3}$$
(27)

calcolare il valore dell'area totale (A_{tot}) compresa tra le curve del titolo in ingresso e del titolo in uscita. Tale valore rappresenta la quantità totale di acqua che percorre il circuito, tra t=t₀ e t=t_f, comprensiva delle perdite di carico:

$$A_{tot} = M_{tot}(g) = \sum \left(x_{i(in)} \left(\frac{g}{g} \right) - x_{i(out)} \left(\frac{g}{g} \right) \right) Q_{iN2} \left(\frac{cm^3}{min} \right) \rho_i(Ti, Pi) \left(\frac{g}{cm^3} \right) \Delta t \quad (28)$$

dove, $\Delta t = 1$ s

 calcolare il valore dell'area denominata (A₁) che rappresenta la quantità di acqua persa, tra t=t₀ e t=t_f, dovuta alle perdite di carico presenti nel circuito:

$$A_{1} = M_{1}(g) = \sum \left(x_{i(in)} (g/g) - x_{i=1(out)} (g/g) \right) Q_{iN2} (cm^{3}/min) \rho_{i}(Ti, Pi) (g/cm^{3}) \Delta t \quad (29)$$

dove, $\Delta t = 1$ s

• calcolare il valore dell'area denominata (A₂) che rappresenta la quantità effettiva di acqua assorbita dal carbone:

$$A_2 = A_{tot} - A_1$$
 o $M_2(g) = M_{ass.}(g) = M_{tot} - M_1$ (30)

• calcolare il valore del contenuto di umidità W^* (% in peso) come:

$$W^*(\%in \ peso) = W_0 + \frac{M_{ass.}}{M_s} \ 100 \ (31)$$

Il valore di W^* calcolato si confronta con quello misurato al termine della prova con la termobilancia.

In Tabella 6.2 sono riportati i parametri di processo dei test di caratterizzazione che sono stati utilizzati per il calcolo del contenuto di umidità assorbita.

Test	Carbone	Pressione (bar)	Temperatura (°C)	RH (%)	Velocità (cm/min)
А				12	27
В	1	1,5	50	30	27
С				12	100
D				30	100

Tabella 6.2 – Parametri di processo dei test di caratterizzazione utilizzati per il calcolo del contenuto di

umidità assorbita.

Nelle successive Figure 6.8 a,b,c e d sono riportati gli andamenti sperimentali del titolo in ingresso e del titolo in uscita durante la fase di caratterizzazione del carbone attivo TEG001.



a) TEG001-P=1,5 bar; T=50°C; RH=12%; V=27 cm/min.







TEG001 - P=1,5 bar; T=50 °C; RH=12%; V=100 cm/min





d) TEG001-P=1,5 bar; T=50°C; RH=30%; V=100 cm/min.

Figura 6.8 a,b,c,d – Andamento sperimentale del titolo in ingresso e del titolo in uscita durante la fase di condizionamento del carbone attivo, per differenti valori di RH e di velocità del gas di trasporto.

Test	Q _{N2media} (Ncm ³ /min)	$Q_{H2Omedia}(g/h)$	ρ _{medio} (g/cm ³)	RH _{media}	M _{H2Oass.} (g)	W _{calc.} (%)	W _{mis.} (%)
А	115.36	0.05		12.75	0.0868	1.33	1.27
В		0.131	0.0015	29.86	0.287	2.38	2.33
С	427.25	0.19	010010	11.58	0.0788	1.28	1.22
D		0.483		30.77	0.366	2.81	2.76

In Tabella 6.3 sono riportati i risultati dei valori calcolati confrontati con quelli misurati.

Analizzando i risultati ottenuti si nota che nel caso in cui la temperatura della cella è pari a 20°C la differenza tra il valore calcolato e quello misurato è minore del 2%, mentre nel caso in cui la temperatura è pari a 50°C la differenza può superare anche il 5%.

La discrepanza tra i due valori è dovuta a quattro possibili cause:

- perdita di umidità assorbita da parte del carbone attivo durante per depressurizzazione rapida della cella;
- errore dovuto alla precisione degli strumenti di misura;
- errore di stima del valore del contenuto di umidità iniziale del carbone (W0), per il quale è stato assunto essere pari allo 0,9% in peso. Tale valore è stato dedotto dai risultati delle prove preliminari di adsorbimento in aria;
- effetto della temperatura sull'efficienza di assorbimento di acqua da parte del carbone.

Alte velocità del gas di trasporto hanno come effetto quello di accelerare la fase di condizionamento del carbone.

Per valutare l'effetto della temperatura del letto e quindi del carbone è stato ripetuto il test N°A per un valore di T=20°C mantenendo costanti gli altri parametri di processo. In Figura 6.12 è riportato l'andamento grafico dell'assorbimento di acqua durante la fase di condizionamento del carbone.

Tabella 6.3 – Confronto dei risultati calcolati con quelli misurati.



Figura 6.12 - Andamento sperimentale del titolo in ingresso e del titolo in uscita durante la fase di condizionamento del carbone attivo, per T=20°C, TEG001.

Test	T(°C)	RH _{media}	M _{H2Oass.} (g)	W _{calc.} (%)	W _{mis.} (%)
А	20	12,75	0,0868	1,65	1,62

Tabella 6.4 – Risultati ottenuti test N°A, $T=20^{\circ}C$.

Dai risultati ottenuti si può concludere che la temperatura influisce anche sulla qualità della fase di condizionamento del carbone, in quanto il quando il carbone si trova ad una T=50°C perderà parte dell'umidità assorbita per evaporazione.

In particolare questo fenomeno è risultato essere più marcato per per i carboni TEG002 e TEG003 i quali mostrano, poiché, avendo i grani a forma di pellets, hanno un minor tasso di assorbimento di acqua rispetto ai grani di forma irregolare del TEG001.

7. Transient State Operation Mode

L'effettuazione di questi test consente di studiare il comportamento transitorio, in termini di coefficiente di adsorbimento dinamico, del letto di ritardo quando l'iniezione del tracciante radioattivo avviene in presenza di un incremento del valore della pressione del gas di trasporto la quale passa dal valore stazionario iniziale, P_1 a P_2 , con una pendenza a_p .

Il profilo della pressione all'ingresso del letto di ritardo sarà dato:

$$P(t) = P_1 + a_p t \quad e \quad \frac{\partial P}{\partial t} = a_p \qquad (1)$$

dove:

- P_1 (bar), è il valore della pressione presente nella condizione stazionaria iniziale;
- a_p (bar/s), è il valore della rampa con cui la pressione raggiunge il valore di pressione finale, P₂, partendo dal valore di pressione iniziale, P₁;
- t (s) è il tempo impiegato affinché il transitorio compia il relativo incremento.

Quindi, nel nostro caso, il valore di, a_p, da assumere, da un punto di vista teorico, risulterà essere:

- Per t=4 h, ovvero t=14.440 s, $a_p=7,5/14.440=5*10^{-4}$ bar/s;
- Per t=10 h, $a_p=2*10^{-4}$ bar/s.

Lo scopo è quello di ricavare i valori di K durante l'incremento della pressione all'interno del letto di ritardo al fine di confrontare il comportamento del sistema di trattamento tra le condizioni transitorie e quelle stazionarie.

Il requisito da rispettare per l'effettuazione di un corretto test è mantenere il valore della velocità del gas all'interno cella costante, V=27 cm/min. Affinché questo sia possibile, deve avvenire, contemporaneamente all'incremento della pressione, l'incremento, in opportune proporzioni, della portata normale di azoto.

Dal punto di vista pratico, il contemporaneo incremento di due diversi parametri non è possibile, in quanto il software (Floplot) utilizzato per il controllo e la regolazione ha due limiti:

- il tempo di salita o di discesa con cui si può far variare un parametro controllato, tra 0-100% del valore assumibile dello stesso, è compreso tra 0-3000 sec;
- non è consentito far variare linearmente e contemporaneamente più di un parametro alla volta.

In relazione ai suddetti limiti il transitorio è stato suddiviso in un numero opportuno di gradini di incremento dei due parametri consecutivamente, al fine di mantenere la durata totale del transitorio stesso pari a 4 e 10 ore.

In particolare saranno realizzati due differenti transitori di pressurizzazione, da 1,5 a 9 bar, della durata rispettiva di 4 e 10 ore, e uno di depressurizzazione, da 9 a 1,5 bar, della durata di 10 ore, riassunti in Tabella 7.1.

Test N°	Durata del transitorio(h)	Range di pressione(bar)	Velocità(cm/min)	Temperatura(°C)	RH(%)
А	4	1,5-9	27	20	0
В	10	1,5-9	27	20	0
С	10	9-1,5	27	20	0

Tabella 7.1 - Transient Operation Mode Test.

La funzione che utilizzata dal software per impostare il valore del tempo di salita/discesa è denominata Setpoint Slope, ed è mostrata in Figura 7.1.

🛗 Instrument Settings	
Channel & control mode DDE server channel	Setpoint controller DDE server channel
FlowDDE - 4 -	Flow0DE • 1 •
SNM12200951E (DEPC) w	
Mode 0. Bus/RS232	3 Send 80% 20%
Actual readings	5 +1% 60% 10%
Valve 26,94% 0,081 A	ž <u>-1% 50% 0%</u>
Basic Controller Alarm & Court	1
Controller features	Valve curve correction
Controller type: \$ 40	Factor: 1,0 Signal: 1 %
Valve in safe position after startup	Valve powers
Monitor change at setpoint step	Open: \$0,040 A Max: \$0,185 A
Valve voltage drift compensation	Lawn man Set open to low
Automatic slope for plot valves Automorrection valve open	
Valve output steps	Setpoint slope
Valve overshoot protection	Setpoint slope: 2 3000,0 sec
PID settings	
PID-Kp (fluidset 1) PIE	D-Ti PID-Td
8 10 12 0,01	0,100 0,100
4- 16 0,001	0,001
2 10 50	
slow 0 20 Fast 0,000	5,000 slow 0,000 5,000 Fast
2500,000	0,250 sec v 0,000 sec
Response settings	
Open-from-zero Norn	nal (step) Stable stuation
Oslow 255 Fast Oslow	255 fast Oslow 255 fast
Load Save as Restore sett	ings Request Close

Figura 7.1 - Instrument Setting, Setpoint Slope.

Mediante la funzione SetpointScript è possibile creare il transitorio desiderato, potendo impostare un numero (n) di gradini della durata d=t, e di incremento $x=V_{finale}-V_{iniziale}$, per i parametri di processo che si vuole far variare. Un immagine della suddetta funzione è mostrata in Figura 7.2.

Duration	Setpoint	Channel	
0 🗘 0,0 s	2,9 %	÷ 2	1
1 🗘 180,0 s	‡ <u>16,7</u> %	\$ 0	Run script
2 🗘 0,0 s	3,1 %	2 2	0 for unlimited
3 🗘 180,0 s	÷ 17,8 %	÷ 0	
4 🗘 0,0 s	\$ 3,3 %	2	
After script is stop	ped, send se	tpaint 0%	1
Load Save	•	Default	Clear
	0 \$ 0,0 s 1 \$ 180,0 s 2 \$ 0,0 s 3 \$ 180,0 s 4 \$ 0,0 s After script is stor Load Saw	O O O O O S 2.9 % S 1.0 % S	Didduot Despare Crimer 0 0,0 (s 2,9 (% 2 1 180,0 (s 16,7 (% 0 2 0,0 (s 3,1 (% 2 3 180,0 (s 17,8 (% 0 4 0,0 (s 3,3 (% 2 After script is stooped, send setpoint 0% Load Save Default

Figura 7.2 - Setpoint Script.

Il software, in automatico, partendo dal primo gradino, varierà il parametro scelto nella casella relativa ai canali (channel) portandolo al valore impostato nella casella relativa al setpoint (setpoint), con una velocità di salita o di discesa pari a quella impostata nella funzione SetpointSlope. Il parametro scelto sarà mantenuto a quel valore per la quantità di tempo impostata nella casella relativa alla durata del gradino.(duration). La Figura 7.3, mostra un andamento di un transitorio relativo ai parametri pressione e portata normale di azoto.



Figura 7.3 - Transitorio di pressione e portata normale di azoto.

Analizzando il grafico di Figura 7.3 si nota che per i tratti in cui la pendenza della curva dei parametri è diversa da zero la velocità all'interno della cella tenderà ad essere diversa dal valore desiderato

I canali sono stati così assegnati:

- CH1 (verde): Temperatura C.E.M.;
- CH2 (rosso): Portata normale di azoto;
- CH3 (giallo): Percentuale di apertura valvola di regolazione della pressione;
- CH4 (blu): Pressione.

7.1 Effetti sulla temperatura provocati dall'incremento di pressione

Per valutare il possibile effetto sulla temperatura del letto di ritardo derivante dalla pressurizzazione/depressurizzazione dell'azoto è stato utilizzato il seguente approccio: nell'ipotesi di adsorbimento adiabatico, utilizzando l'espressione del coefficiente di adsorbimento dell'azoto può essere data da:

$$K_{N2}\left(\frac{Ncm^{3}}{g}\right) = K_{0}\frac{\frac{P}{P_{0}}\exp\left(\frac{\Delta H}{RT}\right)}{\left(1 + \sqrt{\frac{P}{P_{0}}\exp\left(\frac{\Delta H}{RT}\right)}\right)^{2}}$$
(2)

dove P è la pressione del gas espressa in bar, T è la temperatura espressa in grado Kelvin e R è la costante universale dei gas (R=8,32 kJ/mol.°K), se supponiamo ora che l'azoto entra all'interno del letto di ritardo sempre alla stessa temperatura, la fonte di calore che può provocare un incremento di temperatura è costituita dal solo calore rilasciato durate il processo di adsorbimento e di desorbimento, quindi tale variazione può essere espressa attraverso la seguente relazione:

$$\frac{dT}{dt} = \frac{Q_{ads}}{\rho_b C_b} \frac{dq}{dt} \quad (3)$$

dove q è la quantità di azoto adsorbita per unità di massa di carbone attivo :

$$q\binom{mol}{g} = \frac{K_{N2}(Ncm^{3}/g)}{22,4\ 10^{3}}$$
(4)

e quindi:

$$\frac{dT}{dt} = \frac{1}{22,4\ 10^3} \frac{Q_{ads}}{\rho_b C_b} \frac{dK_{N2}}{dt} \quad (5)$$

Pertanto, mediante l'uso delle suddette relazioni è possibile relazionare la variazione logaritmica della pressione del gas di trasporto durante il transitorio con la corrispondente variazione logaritmica della temperatura.

In Figura 7.4 è riportato il grafico che mostra l'incremento della temperatura del letto in funzione del tempo di evoluzione del transitorio di pressurizzazione (t=0-240min, P=1,5-9bar, $T_0=20^{\circ}$ C):



Figura 7.4 - Evoluzione della temperatura del letto dovuto all'effetto dell'adsorbimento dell'azoto durante la fase di pressurizzazione.

E' stata condotta una valutazione numerica dell'incremento di temperatura all'interno dl letto di ritardo nel caso di transitorio di pressione della durata di 4 ore passando dalla pressione iniziale di 1,5 bar alla pressione finale di 9 bar. I risultati ottenuti sono riportati in Tabella 7.2.

Time(min)	P(barg)	ΔP(barg)	T(°C)	ΔT(°C)
	1,5		20	
0	2	0,5	20,78	3,9
40	2,5	0,5	21,59	3,9
80	3,5	1	22,53	4,35
120	4,5	1	23,2	2,97
160	6	1,5	23,97	3,32
200	7,5	1,5	24,53	2,34
240	9	1,5	24,97	1,79

Tabella 7.2 - Valutazione numerica del transitorio di pressurizzazione.

Analizzando i risultati ottenuti si può notare che effettivamente, in caso di adsorbimento adiabatico,il transitorio di pressione comporta un aumento della temperatura di circa 5°C.

Nel nostro caso sperimentale, essendo la struttura della cella di prova immersa all'interno di un bagno termostatato costituito da oltre 250 litri di acqua alla temperatura fissa di 20°C, il processo di adsorbimento dinamico è considerato isotermico, ovvero ogni incremento di temperatura che si verifica all'interno del letto di ritardo viene immediatamente smorzato.

Durante tutto il tempo di eluzione del transitorio di pressione il valore della temperatura del letto di ritardo, fornito dalla sonda di temperatura T201, sarà registrato col fine di verificare se effettivamente l'incremento di temperatura dovuto al processo di adsorbimento non comporti apprezzabili variazioni della temperatura del letto di ritardo.

7.2 Procedura operativa

La procedura operativa per l'effettuazione dei test in condizioni transitorie è suddivisa in tre differenti fasi:

- preparazione del campione di carbone attivo e condizionamento del circuito di prova;
- transitorio di pressione e di portata normale di azoto;
- iniezione del tracciante radioattivo.

7.2.1 Preparazione del campione di carbone attivo e condizionamento del circuito di prova

Tutti i test da effettuare in condizioni transitorie sono prevedono un valore del contenuto di acqua all'interno del carbone W (% in peso) uguale a zero.

La fase di preparazione del campione di carbone attivo consiste nell'essiccazione dello stesso mediante la termobilancia al fine di asportare l'umidità assorbita. Contemporaneamente si procede al condizionamento del circuito di prova impostando i valori di setpoint di pressione e di portata normale di azoto dai quali avrà inizio il transitorio.

Quando le condizioni di prova sono state raggiunte il carbone essiccato è trasferito all'interno della cella, la quale, a sua volta, è posizionata all'interno della vasca e connessa all'apparato sperimentale.

7.2.2 Transitorio di pressione

Ogni transitorio è stato suddiviso in tre step, in modo tale che la durata totale restasse rispettivamente di 4 e le 10 ore:

- I°⇒ P ⇒ [1,5 3 bar] con t ⇒[0-48 min] per (d=4 ore) e t ⇒ [0-120 min] per (d=10 ore);
- II° \Rightarrow P \Rightarrow [3 5 bar]con t \Rightarrow [0-64 min] per (d=4 ore) e t \Rightarrow [0-160 min] per (d=10 ore);
- III° ⇒ P ⇒ [5 9 bar]con t ⇒ [0-128 min] per (d=4 ore) e t ⇒ [0-320 min] per (d=10 ore);

Ogni step è costituito da n gradini di variazione dei parametri di pressione e di portata normale di azoto:

- $I^{\circ} \Rightarrow n^{\circ} \text{ gradini} \Rightarrow [16, d=180 \text{ s}] \text{ per } \Delta P \Rightarrow [0,1 \text{ bar}], n^{\circ} \text{ gradini} \Rightarrow [16, d=0 \text{ s}]$ per $\Delta Q_{N2} \Rightarrow [8 \text{ Ncm}^3/\text{min}] \text{ per } (d=4 \text{ ore});$
- II° \Rightarrow n° gradini \Rightarrow [21, d=188,6 s] per $\Delta P \Rightarrow$ [0,1 bar], n° gradini \Rightarrow [22, d=0 s] per $\Delta Q_{N2} \Rightarrow$ [8 Ncm³/min] per (d=4 ore);
- III° \Rightarrow n° gradini \Rightarrow [41, d=187,3 s] per $\Delta P \Rightarrow$ [0,1 bar], n° gradini \Rightarrow [42, d=0 s] per $\Delta Q_{N2} \Rightarrow$ [8 Ncm³/min] per (d=4 ore).
Nel caso dei transitori di durata pari a 10 ore si determina il numero dei gradini moltiplicandoli per un fattore pari a 10/4=2,5.

Per il transitorio di depressurizzazione è necessario percorrere in senso opposto quello realizzato per la pressurizzazione della durata di 10 ore.

Durante questa fase si provvede a:

- posizionare la fiala di vetro contenente il tracciante radioattivo all'interno dell'apposito sistema di rottura;
- iniziare l'acquisizione dei dati relativi ai parametri di prova;
- caricare tramite la funzione SetpointScriptil I°, II° o III° step del transitorio che si vuole eseguire.

Il programma in automatico gestirà l'evoluzione dl transitorio, gradino per gradino fino al termine dello stesso.

7.2.3 Iniezione del tracciante radioattivo

L'iniezione del tracciante radioattivo, all'interno del letto di ritardo, deve avvenire quando il valore della pressione durante il transitorio assume dei valori ben precisi, in particolare vediamo che per ogni step l'iniezione del tracciante deve avvenire per:

- $I^{\circ} \Rightarrow P = [2,25 \text{ bar}] \Rightarrow t = [16 \text{ min}];$
- $II^{\circ} \Rightarrow P = [4 \text{ bar}] \Rightarrow t = [23 \text{ min}];$
- $III^{\circ} \Rightarrow P = [7 \text{ bar}] \Rightarrow t = [60 \text{ min}].$

Al termine dell'eluizione del tracciante radioattivo si attende la fine del transitorio e si procede con il trattamento dei dati acquisiti, mediante il software Gnuplot, per la determinazione del valore del coefficiente di adsorbimento. Il trattamento dei dati consiste inoltre nel verificare che i valori di velocità media dell'azoto e di temperatura, all'interno della cella di prova, avuti durante tutto il transitorio, siano rimasti vicino ai rispettivi valori di setpoint, ovvero non si accettano errori maggiori del 5%.

7.3 Analisi dei risultati

L'analisi dei risultati condotta è tesa a valutare il comportamento del letto di ritardo quando l'eluzione del tracciante radioattivo avviene durante un transitorio di pressione. Per brevità, sono riportati i risultati ottenuti durante il transitorio di pressurizzazione della durata di 4 ore e il transitorio di depressurizzazione della durata di 10 ore per il carbone attivo TEG002.

Nelle Figure 7.5 e 7.7 si riportano gli andamenti dell'area del picco misurato in uscita in funzione della pressione, mentre nelle Figure 7.6 e 7.8 si riportano gli andamenti dei parametri di processo (temperatura del letto, velocità del gas di trasporto e portata di azoto) durante i transitori di pressione.

7.3.1 Transitorio di pressurizzazione



Figura 7.5 - Andamento delle curve di eluzione durante il transitorio di pressione, TEG002.



Figura 7.6 - Andamento dei parametri di processo e loro valore medio, TEG002.

In Tabella 7.3 sono riportati i risultati ottenuti per il test di pressurizzazione della durata di 4 ore per il carbone attivo TEG002.

Transitorio di pressurizzazione	1 st step	2 nd step	3 rd step
Pressure range	1.5 - 3 bar	3 bar - 5 bar	5 bar - 9 bar
Tempo di salita	48 min	64 min	128 min
Q _{N2media} [cm3/min]	85.59 ± 1.2 %	84.61 ± 0.7 %	84.94 ± 0.4 %
v _{media} [cm/min]	27.24 ± 1.2 %	26.92 ± 0.7 %	27.03 ± 0.4 %
Tempo d'iniezione, t _{inj}	16 min	23 min	60 min
Pressione, [bar] al t _{inj}	1.99 bar	3.78 bar	6.98 bar
T _{max} [min]	10.73 min	8.93 min	7.19 min
Pressione media [bar]	2.2 bar	3.93 bar	7.08 bar
K _{norm.} [cm3/g]	1.205 ± 0.9 %	1.007 ± 0.12 %	0.843 ± 0.8 %

Tabella 7.3 - Parametri di processo e risultati per il transitorio di pressurizzazione (P=1,5-9,d=4h), TEG002.

7.3.2 Transitorio di depressurizzazione



Figura 7.7 - Andamento delle curve di eluzione durante il transitorio di pressione, TEG002.



Figura 7.6 - Andamento dei parametri di processo e loro valore medio, TEG002.

Transitorio di	1 st step	2 nd step	3 rd step
Pressure range	5 bar - 9 bar	5 bar - 3 bar	3 bar – 1,5 bar
Tempo di salita	320 min	160 min	120 min
Q _{N2media} [cm3/min]	85,59 ± 1.2 %	84,61 ± 0.7 %	84,43 ± 0.4 %
v _{media} [cm/min]	27,11 ± 1.2 %	$26,92 \pm 0.7$ %	27,03 ± 0.4 %
Tempo d'iniezione, t _{ini}	150 min	57.5 min	40 min
Pressione, [bar] al t _{inj}	6.99 bar	3.98 bar	2.23 bar
T _{max} [min]	7,23 min	9,31 min	10,21 min
Pressione media [bar]	7,08 bar	3,93 bar	2,2 bar
K _{norm.} [cm3/g]	0.815 ± 0.7 %	1.02 ± 0.9 %	1.13 ± 0.8 %

Tabella 7.4 - Parametri di processo e risultati per il transitorio di depressurizzazione (P=9-1,5,d=10h), TEG002.

Dall'analisi dei risultati ottenuti si nota che, all'aumentare della pressione l'area del picco misurato all'uscita tende a restringersi. Questo fenomeno si traduce in una progressiva riduzione del tempo medio di ritenzione e del coefficiente di adsorbimento dinamico. Questo comportamento rispecchia quello ottenuto per i test di caratterizzazione in condizioni stazionarie.

In Figura 7.9 a e b è riportato il confronto tra i valori del coefficiente di adsorbimento dinamico ottenuti in condizioni stazionarie con quelli ottenuti in condizioni transitorie per il carbone attivo TEG002, per Kr-85.



Figura 7.9a – Andamento del K durante il transitorio di pressurizzazione, per TEG002 e Kr-85.



Figura 7.9b – Andamento del K durante il transitorio di depressurizzazione, per TEG002 e Kr-85.

Dall'analisi dei risultati si può concludere che::

- per il transitorio di pressurizzazione, i valori ottenuti, in condizioni transitorie, del K, si dispongono al centro dello step di pressione;
- per il transitorio di depressurizzazione, i valori ottenuti, in condizioni transitorie, del K, tendono ad essere più vicini al valore di K ottenuto (in condizioni stazionarie) al valore di pressione da cui inizia lo step di pressione.

8. Diffusion Operation Mode Tests

Il fenomeno della diffusione diventa predominante, rispetto al fenomeno di adsorbimento dinamico, quando il valore della portata del gas di trasporto che attraversa il letto di ritardo è molto bassa, [22][23].

Il fenomeno della diffusione di una particella all'interno di un mezzo è descritto dalla legge di Fick:

$$\vec{J} = -D(T, P, C)\vec{\nabla}C \qquad (1)$$

dove:

- D (cm²/s) è il coefficiente di diffusione il quale dipende dai valori di temperatura, pressione e concentrazione;
- ∇C è il gradiente di concentrazione, è la forza trainante del meccanismo di diffusione.

La predominanza di tale fenomeno dipenderà inoltre da tutta una serie di condizioni d'esercizio e caratteristiche dei materiali, in particolare:

- Pressione;
- Temperatura;
- Umidità;
- Concentrazione del gas target;
- Caratteristiche chimico-fisiche del gas target;
- Caratteristiche chimico-fisiche del gas di trasporto;
- Tipo e struttura del materiale adsorbente.

Sulla base proprio della struttura del materiale adsorbente, e quindi sulla dimensione relativa tra i pori e i diametri delle particelle di gas, si possono distinguere tre differenti meccanismi diffusivi:

• Pore Diffusion o Macropore Diffusion, è il meccanismo diffusivo prevalente quando le dimensioni dei pori della struttura del materiale adsorbente sono tali

da consentire alle particelle di gas un facile accesso all'interno alla struttura stessa;

- Surface Diffusion, o diffusione superficiale, è il meccanismo diffusivo predominante quando siamo in presenza di particelle di gas che si muovono sulla superficie del materiale adsorbente, tale meccanismo è governato dalla migrazione interparticellare delle stesse;
- Micropore Diffusion, è il meccanismo diffusivo dominante quando la dimensione media della particella del gas da adsorbire è simile a quella dei micropori del materiale, in tal caso la velocità con la quale avviene il meccanismo diffusivo è limitante l'intero processo di adsorbimento

8.1 Determinazione sperimentale del coefficiente di diffusione

Si considera il caso in cui la diffusione del gas radioattivo avviene su tutta la lunghezza o profondità del letto di ritardo (l_b) costituito da carbone attivo.

Si suppone che la concentrazione dell'attività iniettata del gas tracciante sia costante, ovvero $C_{in}=C_0$ espressa in Bq/cm³. Se con, C=C(X,Y,Z), si indica la concentrazione di gas radioattivo presente nel carbone attivo nel punto di coordinate (x,y,z) dove con z si esprime la profondità della cella partendo dal punto di ingresso del gas, l'equazione generale della diffusione che descrive la variazione temporale della concentrazione di radioattività lungo l'asse z della cella di prova contenente il carbone, può essere espresse mediante la legge di Fick opportunamente modificata per includere anche i termini relativi all'adsorbimento e al decadimento:

$$\frac{\partial C}{\partial t} + \lambda C = \frac{\gamma \varepsilon Dm}{\rho K} \left(\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} \right)$$
(2)

dove,

- ϵ (adim.) è la frazione di vuoto presente nel particolare carbone attivo;
- γ (adim.) è il fattore di tortuosità;
- ρ (g/cm³) è la densità apparente del particolare carbone attivo;

- K (cm³/g) è il coefficiente di adsorbimento dinamico;
- C (Bq/cm³) è la concentrazione del gas tracciante radioattivo all'interno della struttura del carbone;
- D_m (cm²/s) è il coefficiente di diffusione molecolare relativo all'azoto;
- λ_i è la costante di decadimento del particolare radioisotopo.

Nel nostro caso, per ragioni di simmetria radiale, i contributi delle derivate della concentrazione rispetto alle coordinate (x e y) possono essere eliminati, cosicché, l'equazione della diffusione si riduce in un equazione monodimensionale dipendente solo dalla coordinata z:

$$\frac{\partial C(z,t)}{\partial t} = D_e \frac{\partial^2 C(z,t)}{\partial z^2} - \lambda C(z,t) \qquad (3)$$

dove D_e è il coefficiente di diffusione effettivo:

$$D_e = \frac{\gamma \,\varepsilon}{\rho \,K} D_m \qquad (4)$$

Per poter risolvere l'equazione della diffusione occorre definire le condizioni iniziali e quelle al contorno:

- Condizioni iniziali \Rightarrow C (z,0) = 0; 0<z<lbr/>l_b
- Condizioni al contorno ⇒ C (0,t) = p*K*C₀ all'ingresso del letto; (∂C(z,t)/∂z) = 0 per t>0 all'uscita del letto.

La prima condizione al contorno discende dal fatto che la concentrazione del gas tracciante deve essere, al disopra e al disotto dell'interfaccia carbone-azoto, uguale, mentre la seconda condizione al contorno è legata al fatto che il letto è chiuso, per $z=l_b$, e che quindi l'attività in uscita da quel lato è pari a zero.

Quando il valore del tempo in cui avviene il processo di diffusione è molto minore del valore del tempo di dimezzamento del radioisotopo utilizzato, $T_i=Ln(2)/\lambda_i$, è possibile trascurare il termine relativo al decadimento, ($\lambda_i \Rightarrow 0$).

Integrando l'equazione della diffusione su tutta la lunghezza del letto di ritardo, l'attività accumulata dal carbone in funzione del tempo è data:

$$A(t) = \rho K C_0 S l_b \left(1 - \frac{8}{\pi^2} \left(\exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) + \frac{1}{9} \exp\left(-\frac{9t}{\tau}\right) + \frac{1}{25} \exp\left(-\frac{-25t}{\tau}\right) + \dots \right) \right)$$
(5)

dove S è la sezione trasversale della cella e τ è la costante di tempo che governa il processa di accumulo della radioattività da parte del carbone:

$$\tau = \frac{4 \, l_b^2}{\pi^2 D_e} = \frac{4 \, \rho \, K l_b^2}{\pi^2 \gamma \, \varepsilon \, D_m} \tag{6}$$

L'attività rilasciata in funzione del tempo $A_{out}(t)$ è data:

$$A_{out}(t) = A_0\left(\left(\exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) + \frac{1}{9}\exp\left(-\frac{9t}{\tau}\right) + \frac{1}{25}\exp\left(-\frac{-25t}{\tau}\right) + \dots\right)\right) \quad (6)$$

dove A₀ il valore dell'attività massima registrata al tempo t=0:

$$A_0 = \frac{8}{\pi^2} \rho \, K \, C_0 \, S \, l_b \qquad (7)$$

Il procedimento con il quale si determina la misura del coefficiente di diffusione effettivo (D_e) consiste nel misurare, mediante un rivelatore Geiger-Muller, in funzione del tempo, la quantità, in termini di cps, di attività rilasciata dal carbone attivo quando questo è flussato, sulla superficie, con un'opportuna portata di azoto.

Il valore del coefficiente di diffusione, poi, sarà estratto per via grafica, come mostrato in Figura 8.1.



Andamento della curva di diffusione

Figura 8.1 - Esempio di estrapolazione grafica del D_e nel caso di ⁸⁵Kr.

Si entra nel grafico con il valore del rapporto tra l'attività massima, A₀ per t=0, che è una quantità nota, e l'attività misurata all'uscita A_{out}(t) quando questo vale 1/2 e si ricava il corrispettivo valore di $\tau_{1/2}$, con il quale poi si può ricavare il D_e utilizzando la seguente espressione:

$$D_e = \left(\left(\frac{Ln2}{\tau_{1/2}} \right) - \lambda \right) \frac{4 \, l_b^2}{\pi^2} \qquad (8)$$

8.2 Progettazione della cella di prova

L'effettuazione dei test in modalità di diffusione ha richiesto la progettazione di una seconda cella di prova la quale sarà impiegata alle seguenti condizioni di esercizio:

- Pressione=1,5 bar abs.;
- Temperatura=20 °C;
- Umidità=0%.

Il materiale utilizzato per la realizzazione dell'intero componente è acciaio inossidabile, AISI 304, in virtù del fatto che la cella sarà immersa in un recipiente colmo di acqua che funge da bagno termostatato.

La condizioni di base sulle quali è stata condotta la progettazione del componente sono:

1. Errore di misura del D_e minore o uguale al 5%, quindi:

•
$$E = \frac{\Delta D_e}{D_e} = \left(2\frac{\Delta l_b}{l_b} + \frac{\Delta \tau}{\tau}\right) \le 0,05$$
 (9);
• $con 2\frac{\Delta l_b}{l_b} = \frac{d_p}{l_b}$ $e \quad \frac{\Delta \tau}{\tau} = \frac{\theta}{\tau}$ (9a).

dove d_p in cm è l'errore massimo che si può commettere sulla misura di l_b e corrisponde al diametro medio del grano del campione di carbone e θ in s è l'errore massimo che si può commettere sulla misura di τ e corrisponde all'intervallo di conteggio scelto per i rivelatori Geiger-Muller. In Tabella 8.1, sono riportati i valori del diametro medio dei tre campioni di carbone:

Campione di carbone	<d<sub>p> (cm)</d<sub>
TEG001	0,2375
TEG002	0,2828
TEG003	0,2749

Tabella 9.1- $\langle d_p \rangle$ in cm dei tre campioni di carbone attivo

2. Errore sulla misura dell'attività minore o uguale al 3%

•
$$\frac{\Delta N_0}{N_0} \le 0.03 \rightarrow \frac{1}{\sqrt{N_0}} \le 0.03 \rightarrow N_0 \ge 1000 \ (cps)$$
 (10);
• $A_0 = \frac{N_0}{\theta \, \xi} \ (kBq)$ (11).

Dove ξ è l'efficienza del rivelatore espressa in kBq/s e N₀ è il numero di conteggi al secondo in cps.

Una volta noto il valore di A_0 è possibile calcolare il valore dell'attività minima da iniettare, A_{inj} :

$$A_{inj} = \frac{\pi^2}{8} \left(1 + \frac{K M_c}{V_l} \right) A_0 \qquad (12)$$

dove, K è il coefficiente di adsorbimento dinamico, M_{c_i} è la massa del carbone attivo e V_1 è il volume libero della cella.

3. Il valore della portata di azoto con la quale si deve attraversare la superficie del carbone attivo deve essere abbastanza elevata da garantire un valore della concentrazione C_0 sulla superficie del carbone uguale zero, per ogni θ , in modo che il gradiente di concentrazione che governa il processo di diffusione sia sempre rigenerato, dove θ , è la costante di tempo di conteggio:

•
$$Q_{N2}\left(\frac{Ncm^{3}}{min}\right) = \frac{V_{l}}{\theta} = \frac{\pi R^{2}h}{\theta}$$
 (13);
• $con h = H - l_{b}$ $e H = 12cm$ (13a)
• $\frac{V_{l}}{\theta} = \frac{\pi R^{2}h}{\theta}$ (14)
• $v\left(\frac{cm}{min}\right) = \frac{Q_{N2}}{\pi R^{2}}$ (15)

Per trovare il miglior compromesso tra i parametri in gioco, le suddette espressioni algebriche sono state importate su di un foglio di calcolo, tipo Excel.

Nelle successive Tabelle sono riportati i risultati relativi ai calcoli di progettazione del componente:

$A_{inj} = \frac{\pi^2}{8} \left(1 + \frac{K M_c}{V_l} \right) A_0 (KBq) \ con M_c = \rho \ V_c = \rho \ \pi R^2 l_b$							
$A_0 = \frac{N_0}{\theta \xi} (kBq)$							
(g/cm ³)	$\theta(s)$	N ₀ (cps)	ξ(kBq/s)	A ₀ (kBq)	A _{inj} (KBq)		
	1			1481	1872		
0,5	15	1200	0,81	101	124		
	30			50	62		

Tabella 8.2-Calcolo dell'attività da iniettare in funzione di θ , per $l_b=5cm$

$Q_{N2}\left(\frac{Ncm^{3}}{min}\right) = \frac{V_{l}}{\theta} = \frac{\pi R^{2}h}{\theta} = \frac{\pi R^{2}H - l_{b}}{\theta}$						
$v(^{Cm}/_{min}) = \frac{Q_{N2}}{\pi R^2}$						
R(cm)	l _b (cm)	θ(s)	Q _{N2} (Ncm ³ /min)	v(cm/min)		
2,1	5	1	5400	390		
		15	360	26		
	$Q_{N2} \le 4000 Ncm^3/min$					

Tabella 8.3-Calcolo della portata normale di azoto in funzione di θ , R con l_b =5cm

$E = \frac{\Delta D_e}{D_e} = \left(2\frac{\Delta l_b}{l_b} + \frac{\Delta \tau}{\tau}\right) \le 0.05$								
$\tau = \frac{4 \rho K l_b^2}{\pi^2 \gamma \varepsilon D_m}$								
<d<sub>p>(cm)</d<sub>	l _b (cm)	d_{pm}/l_b	$\theta(s)$	τ(h)	θ/τ	$D_{m(exp)}(cm^2/s)$	Е	τ/Θ
0,26	4	0,065	15	2,2	0,0019	0,09	0,067	528
	5	0,052	15	3,54	0,0011		0,052	849
E ≤ 0,05								

Tabella 8.4-Calcolo della precisione di misura in funzione di l_b e θ

Il valore del coefficiente di diffusione molecolare (D_m) è stato ottenuto dalla letteratura nel caso specifico di diffusione di radom su carbone attivo, [22].

Analizzando i risultati presentati nelle Tabelle possiamo concludere che il valore della precisione, P, con la quale si misura il coefficiente di diffusione effettivo, dipende maggiormente dall'errore che si effettua sulla misura dell'altezza del carbone attivo mentre l'errore che si commette sulla misura della costante di tempo è pressoché trascurabile.

Il rapporto τ/θ fornisce il numero di punti sperimentali registrati durante la prova.

D'altra parte, per valori di θ troppo elevati, si avrebbe una portata troppo bassa, tale da non rigenerare, con adeguata velocità, il gradiente di concentrazione sulla superficie di carbone, e il processo di diffusione cesserebbe.

Sulla base di un processo di ottimizzazione sono stati scelti, per i parametri di progetto, i seguenti valori:

- R = 21mm;
- $\theta = 15$ sec;
- $l_b = 50 \text{ mm};$
- h = 65 mm;
- A_{inj} minima ≈ 0.2 MBq;
- $Q_{N2} \approx 360 \text{ Ncm}^3/\text{min};$
- v≈ 26 cm/min;
- P≈ 5%.

Nelle Figure 8.2 a e 8.2 b sono riportate le foto del componente progettato.



Figura 8.2 a-"Cella di prova" per i test in diffusione



Figura 8.2 b-Cella di prova, struttura di supporto e bagno termostatato

8.3 Circuito sperimentale di prova

In Figura 8.3, si riporta il P&I relativo al circuito sperimentale realizzato per l'effettuazione dei test per la determinazione del coefficiente di diffusione:



Figura 8.3-P&I del circuito sperimentale per diffusion operation mode test

Per l'effettuazione dei test in condizioni di diffusione sono è stato necessario apportare alcune modifiche al circuito sperimentale,Mini Teg3,utilizzato in precedenza per i test in condizioni stazionarie e transitorie,in particolare,sono stati eliminati il sistema di rottura della fiala (TI201) il rivelatore Geiger-Muller in ingresso alla cella di prova (GM201) ed è stata sostituita la cella stessa con quella descritta nel paragrafo precedente. In questo caso, infatti, l'iniezione del tracciante radioattivo all'interno della cella di prova sarà effettuata con un altro metodo, descritto nel successivo paragrafo.

Per quanto riguarda il di monitoraggio, il controllo e l'acquisizione dei dati, sia di tipo termodinamico che di tipo nucleare, i sistemi ed i software utilizzati rimangono gli stessi a quelli utilizzati nelle precedenti prove in condizioni stazionarie e transitorie.

8.4 Procedura operativa

La procedura operativa per l'effettuazione di un test in condizioni di diffusione è costituita da tre fasi principali,così denominate:

- Condizionamento carbone;
- Condizionamento cella di prova e iniezione del tracciante radioattivo;
- Attraversamento della superficie del carbone attivo con azoto.

In Figura 8.4, è riportato lo schema di funzionamento della cella di prova:



Figura 8.4-Schema di funzionamento della cella di prova per i test in diffusione

8.4.1 Condizionamento del carbone attivo

Durante questa fase il campione di carbone da caratterizzare subisce il processo di essiccazione con la termobilancia col fine di asportare tutta l'umidità assorbita. Per avere una lunghezza attiva di carbone attivo di $l_b=5$ cm occorrono circa 34 grammi. Terminato il processo di essiccazione, il carbone, sarà trasferito e disteso all'interno della cella di prova.

L'effettuazione delle suddette operazioni deve essere condotta all'interno di una glove box, la cui atmosfera ha un valore di umidità relativa inferiore al 5%, così si riesce a limitare l'assorbimento di acqua da parte del carbone.

8.4.2 Condizionamento della cella di prova e iniezione del tracciante radioattivo

Durante questa fase avviene l'iniezione del tracciante radioattivo all'interno della cella contenente il carbone essiccato.

Le operazioni da seguire possono essere così schematizzate:

- Vd101,Vd102 e Vd103 manualmente chiuse;
- Vd101 e Vd103 manualmente chiuse,Vd102 manualmente aperta;
- Mediante l'uso di una pompa si crea il vuoto all'interno della cella;
- Vd101,Vd102 e Vd103 manualmente chiuse;
- Mediante l'uso di un maglio si provvede alla rottura della fiala contenente il tracciante radioattivo,la quale è situata all'interno di un tubo di gomma chiuso all'estremità;
- Vd102 e Vd103 manualmente chiuse, Vd101 manualmente aperta,aprendo la valvola Vd101, il gas radioattivo liberato dopo la rottura della fiala sarà richiamato all'interno della cella di prova contenete il carbone essiccato;

- Vd101,Vd102 e Vd103 manualmente chiuse, si mantiene questa situazione fino a quando la concentrazione del gas radioattivo è uguale in tutti i punti, compreso il carbone, della cella. Per favorire il processo di diffusione del gas radioattivo la cella deve essere agitata in modo che tutte le facce dei grani di carbone entrano in contatto con il tracciante iniettato;
- Immersione della cella di prova all'interno del bagno termostatato e si connette al circuito di prova;

8.4.3 Attraversamento della superficie del carbone attivo con azoto

Durante questa fase si lambisce la superficie del carbone attivo con azoto secco e contemporanea si avvia la registrazione dei conteggi mediante il rivelatore Geiger-Muller (RE202) posto all'uscita.

Le operazioni da seguire possono essere così schematizzate:

- Vd101,Vd102 e Vd103 manualmente chiuse;
- Impostazione del valore di setpoint di portata normale di azoto $Q_{N2}=300$ Ncm³/min;
- Impostazione del valore di setpoint della costante di tempo di conteggio θ =15s;
- Vd102 e Vd103 manualmente aperte, Vd101 manualmente chiusa;
- Deduzione grafica del coefficiente di diffusione sperimentale.

8.5 Analisi dei risultati

L'analisi dei risultati condotta è tesa a valutare il comportamento del letto di ritardo quando il fenomeno predominante è quello diffusivo.

In Tabella 8.5 sono riportate le condizioni di esercizio dei test di caratterizzazione in diffusione.

	A _{inj} (KBq)	Temperatura(°C)	Pressione(bar)	Massa(g)	Portata(Ncm ³ /min)	Nobil Gas
TEG001	914,51			31,613		
TEG002	1112,71	20	1,5	32,520	300	Kr-85
TEG003	1096,23			31,900		

Tabella 8.5 – Parametri di prova per i test in condizioni di diffusione.

Nelle Figure 8.5 a,b e c sono riportate le curve sperimentali ottenute dai test dalle quali si ricava il coefficiente di diffusione effettivo.



Figura 8.5a – Curva sperimentale di diffusione per il carbone attivo TEG001, per Kr-85.



Figura 8.5b – Curva sperimentale di diffusione per il carbone attivo TEG002, per Kr-85.



Figura 8.5c – Curva sperimentale di diffusione per il carbone attivo TEG003, per Kr-85.

Per il calcolo del tempo τ non sono stati considerati i dati acquisiti durante i primi 10 minuti di registrazione in quanto corrispondono all'attività presente nel volume libero al

disopra del carbone attivo. L'errore massimo con il quale sono stati ottenuti i valori del coefficiente di diffusione è minore del 2,5%.

Il fenomeno di diffusione e il processo di adsorbimento dinamico sono inversamente proporzionali tra di loro, infatti, se un materiale poroso ha un elevato valore di K avrà un basso coefficiente di diffusione e viceversa:

$$D_e = \frac{\varepsilon \, \gamma}{\rho \, K} D_m \quad (16)$$

dove, ε è la frazione di vuoto del carbone, γ è il fattore di tortuosità che dipende dalle dimensione e dalle forme dei grani e D_m è il coefficiente di diffusione molecolare del gas nobile all'interno dell'azoto (è circa uguale per tutti i gas nobili, lo si può considerare costante). Il fattore di tortuosità può essere assunto essere uguale al quadrato della frazione di vuoto, [17]:

$$\gamma = \varepsilon^2 \qquad (17)$$

Quindi sulla base delle relazioni (16) e (17) possiamo scrivere in generale che:

$$\frac{D_{e1}}{D_{e2}} = \frac{\varepsilon_1 \gamma_1}{\varepsilon_2 \gamma_2} \frac{\rho_2 K_2}{\rho_1 K_1} \qquad (18)$$

Per carboni attivi che hanno caratteristiche strutturali molto simili la formula (18) si riduce al semplice rapporto:

$$\frac{D_{e1}}{D_{e2}} = \frac{\rho_2 K_2}{\rho_1 K_1} \tag{19}$$

Mentre per carboni attivi con strutture molto diverse tra loro il termine relativo alla tortuosità non può essere trascurato.

Dai risultati ottenuti è stato possibile verificare che il rapporto tra i coefficienti di diffusione effettivo per due carboni differenti è uguale all'inverso del rapporto dei corrispettivi coefficienti di adsorbimento dinamico.

In particolare:

$$\frac{D_{e1}}{D_{e2}} = 1,36 \cong \frac{\rho_2 K_2}{\rho_1 K_1} = 1,37$$
 $\frac{D_{e3}}{D_{e2}} = 1,57 \cong \frac{\rho_2 K_2}{\rho_3 K_3} = 1,54$

9. Conclusioni e sviluppi futuri

È stato descritta l'attività svolta nell'ambito della tesi di laurea magistrale in Ingegneria Nucleare svolto presso il Laboratorio di Misure Nucleari del Dipartimento di Ingegneria Civile e Industriale di Pisa.

Il lavoro ha riguardato la determinazione sperimentale del coefficiente di adsorbimento dinamico e del coefficiente di diffusione effettivo per tre differenti tipi di carbone attivo, da utilizzare all'interno dei letti di ritardo del sistema di trattamento degli effluenti gassosi (TEG) della centrale nucleare EPR in costruzione a Flamanville, Francia.

I principali vantaggi del processo di adsorbimento dinamico per il trattamento dei gas nobili radioattivi (Kr-85 e Xe-133 nel presente caso) sono:

- semplicità ed economicità del processo;
- possibilità di lavorare per periodi di tempo lunghi, dello stesso ordine della vita della centrale.

Nell'ambito dello studio è stata presa in considerazione l'analisi del comportamento dei carboni attivi in funzione delle variabili di processo, al fine di valutare le prestazioni del letto di ritardo nelle due modalità di funzionamento del TEG: "normali" (condizione di diffusione) e in "eccesso di gas" (condizioni stazionarie e condizioni transitorie).

Il lavoro ha comportato la progettazione di un circuito sperimentale di prova con la realizzazione di numerosi componenti dedicati i quali consentissero una buona riproduzione del reale comportamento del TEG.

I risultati sperimentali ottenuti dai test in condizioni stazionarie e transitorie hanno evidenziato che il coefficiente di adsorbimento dinamico, in generale:

- decresce all'aumentare della temperatura del letto di ritardo, della pressione e del contenuto di umidità;
- aumenta leggermente all'aumentare della velocità del gas di trasporto;

Il parametro di processo che più influenza il carbone è la temperatura T. A valori maggiori di 20°C, gli effetti dovuti alla variazione degli altri parametri sono fortemente attenuati.

La temperatura del carbone influenza la fase di condizionamento dello stesso. Per temperature di 50°C quantità di acqua, una quantità di acqua, corrispondente a circa lo 0,4% in peso, è persa per evaporazione. A basse pressioni raddoppiando la temperatura l'efficienza del carbone si riduce del 30%, quindi per avere lo stesso tempo di ritardo occorrerà una maggiore quantità di carbone.

Per quanto riguarda la pressione, un suo aumento all'interno del sistema di trattamento dei gas nobili comporta due effetti contrastanti:

- la diminuzione del coefficiente di adsorbimento dinamico K;
- la diminuzione del volume di gas da trattare.

Le curve di eluizione sperimentali registrate mediante l'apparato sperimentale di prova sono pressoché simmetriche con un coefficiente di correlazione r^2 maggiore di 0,98.

I valori preliminari del coefficiente di adsorbimento dinamico, per lo Xe-133, sono circa un ordine di grandezza maggiori rispetto a quelli ottenuti per il Kr-85, in particolare nelle condizioni esaminate.

Gli sviluppi futuri di questo lavoro dovranno riguardare la determinazione sperimentale del coefficiente di adsorbimento dinamico per lo xenon al variare della pressione, umidità relativa, temperatura e velocità del gas di trasporto.

Inoltre occorre determinare l'effetto provocato dalla saturazione del gas di trasporto sul coefficiente di adsorbimento dei gas nobili.

10.Bibliografia

- A.Mori;Gestione degli effluenti gassosi radioattivi presso impianti nucleari di potenza;Università degli studi di Pisa,1999
- [2] Mazzini M.; Nota tecnica sulla filtrazione degli scarichi radioattivi aeriformi negli impianti nucleari,2010
- [3] Rapport Preliminaire Surete,RPS,EPR,Flamanville 3,Pubblic Version,http://www.edf.com/html/epr/rps/index.pdf
- [4] Recommendations of the International Commission on Radiological Protection, ICRP 21 (1-3), 1991
- [5] Raccomandazioni Europee, Direttive Euratom 96/29 del 13 maggio 1999
- [6] Petrangeli G; Sicurezza Nucleare,2003
- [7] W.E. Browing, R.E. Adams e R.D. Ackley; Removal of Fission Product Gases from Reactor Off-Gas Streams by Adsorption; ORNL report, n°59-6-47,1959
- [8] G. Curzio e A. Gentili; Noble gas adsorption characteristics of charcoal beds: Analitycal Chemistry, vol.n°44,1972
- [9] F. Castellani,G. Curzio e A. Gentili; Effects of misture on krypton adsorption characteristics of charcoal beds,Sonderdruck,17.Jg.1975
- [10] F. Castellani, G. Curzio e A. Gentili; Krypton diffusion in Granular characoal;
 Analytical Chemestry, vol.n°48,1978
- [11] Underhill D.W., Moeller D.W.; The effects of temperature, misture, concentration, pressare and mass transfer on the adsorption of krypton and xenon on activated carbon; NUREG-0678, US Nuclear Regulatory Commission, August 1980
- [12] Underhill D.W., Moeller D.W.; "Review of the adsorption of radioactive krypton and xenon on activated carbon", Paper conference in the 16th DOE Nuclear air cleaning conference, 1980

- [13] P.A. Gauden et al.; Estimating the pore size distribution of activated carbon from adsorption data of differebt adsobates by various methods; Journal Of Colloid and Interface Science 273,2004
- [14] G.O. Wood; A Model for Adsorption Capacities of Charcoal beds_Challenge concentration effect, American Industrial Hygiene Association journal, vol.n°48,1987
- [15] Lapidus L.; Mathematics of adsorption in beds. J.Phys.Chem;vol.56,1956
- [16] J. Mugge, H. Bosch e T. Reith; Measuring and modelling gas adsorption kinetics in single porous particle; Chemical Engineering Science, vol.n°56,2001
- [17] Motoyuki Suzuky; <<*Adsorption Engineering>>*,Kodansha Ltd. Ed., Tokyo,1990
- [18] L. Marcussen; Comparison of experimental and predicted breackthrough curves for adiabatic adsorption in fixed bed, Chem. Eng. Sci.,25,1982
- [19] N.S. Raghavan and D.M. Ruthven; Dynamic behaviour of an adiabatic adsorption, Chem. Eng. Sci., 39, 1984
- [20] E. Eckert e R. Drake; Analysis of heat and mass transfer, Mcgraw-Hill, New York, 1972
- [21] D. Ruthven; Principles of Adsorption and Adsorption Process; Wiley and Sons, New York, 1984
- [22] K. Foerster; Delaying Radioactive Fission Product Inert Gaseg in Cover Gas and Offgas Streams of reactors by means of Activated Charcoal Delay Lines; Kerntechinik, vol.n°13,1971
- [23] Van Deemter J.J., Zuiderweg F.J., Klinkenberg A.; Longitudinal diffusion and resistance to mass transfer as causes of nonideality in chromatography; Chem. Eng. Sci.; vol.5 (1956)271-289.
- [24] F.O. Lopez, A.C. Canoba; "Rn-222 gas diffusion and determination of its adsorption coefficient on activated charcoal"; Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, vol.252,No.3 (2002)515-521
- [25] D. W. Underhill; "Diffusive sampling of radon"; Health Physics, vol.84, n.3 (2003)287-295
- [26] ASTM D2862-70; ASTM International, West Conshocken, 1994

- [27] ASTM D2854; ASTM International, West Conshocken, 1994
- [28] Nucon Internationa Ltd.; NUCON Technical Bulletin 11B10, 2010
- [29] K.Munakata et al; "Adsorption Equilibria of Krypton, Xenon, Nitrogenand Their Mixtures on Molecular Sieve 5A and Activated Charcoal"; Journal of Nuclear Science and Technology, 36:9, 818-829,1999