MINISTERUL EDUCAȚIEI ȘI CERCETĂRII
Universitatea Națională de Știință și Tehnologie
POLITEHNICA București
Blvd. Splaiul Independenței, nr. 313, sector 6, București
DOCTORAL SCHOOL MATERIALS SCIENCE AND ENGINEERING

REZUMAT EXTINS
AL TEZEI DE DOCTORAT

ADSORBȚIA ELEMENTELOR VOLATILE RADIOTOXICE LA REACTORUL GENIV-LFR

Coordonatori științifici

Prof. univ. emerit Dr. Ing. Mărioara **ABRUDEANU**
CSI Dr. Ing. Mariano **TARANTINO**

Echipa de îndrumare și integritate

CSI Dr. Ing. Dario **DIAMANTI**
CSI Dr. Fiz. Vasile **RADU**
CSII Dr. Fiz. Daniela **DIACONU**
Conf. Dr. Ing. Fiz. Cătălin **DUCU**

Doctorand Ana Maria **DICU (IVAN)**

2026

INTRODUCERE

Dezvoltarea sistemelor nucleare avansate de Generație IV a intensificat eforturile orientate către îmbunătățirea siguranței reactorilor, sustenabilității și eficientizării utilizării resurselor. Dintre aceste tehnologii, reactoarele rapide răcite cu plumb (LFR) s-au impus ca o opțiune promițătoare datorită caracteristicilor favorabile de securitate, incluzând punctul de fierbere ridicat și inerția chimică a agentului de răcire (plumb), precum și compatibilitatea acestora cu ciclurile de combustibil închise. În acest context, ALFRED (Advanced Lead Fast Reactor European Demonstrator) reprezintă o inițiativă europeană majoră, având ca obiectiv demonstrarea fezabilității tehnologice a sistemelor LFR și susținerea implementării lor viitoare [9].

Un aspect critic al funcționării LFR îl constituie comportamentul impurităților generate în timpul operării reactorului. Acestea includ produșii de fisiune eliberați din combustibil și produșii de activare formați prin activarea neutronică a agentului de răcire și materialelor structurale. Deși majoritatea acestor specii rămân dizolvate sau reținute în metalul lichid, o parte dintre radionuclizi prezintă o volatilitate semnificativă atât în condiții normale de operare, cât și în situații accidentale [13]. Transferul acestora din plumbul lichid în gazul de acoperire reprezintă una dintre principalele căi de contribuție la termenul sursă radiologic al reactorului [16].

În ciuda importanței sale, predicția cantitativă a comportamentului radionuclizilor volatili în sisteme cu metale lichide grele rămâne afectată de incertitudini semnificative. Abordările existente se bazează în mare măsură pe termodinamica de echilibru și utilizează frecvent seturi de date incomplete sau învechite, în special în ceea ce privește constantele de volatilitate conform legii Henry la temperaturi relevante pentru reactor [11,15]. În plus, aceste abordări neglijează adesea influența proceselor de transport și a condițiilor operaționale specifice sistemului, conducând la estimări ale termenului sursă conservatoare, dar potențial nerealiste. În consecință, metodologiile actuale nu surprind pe deplin caracterul cuplat al comportamentului impurităților, în care distribuția termodinamică, interacțiunile chimice și mecanismele de transport acționează simultan.

Alte limitări decurg din lipsa datelor experimentale obținute în condiții reprezentative. În mod particular, validarea modelelor termodinamice este îngreunată de absența unor tehnici analitice fiabile capabile să cuantifice impuritățile la nivel urme în matrice dominantă de plumb. Efectele puternice de matrice, inclusiv suprimarea semnalului și interferențele spectrale, complică semnificativ aplicarea metodelor analitice convenționale. În același timp, mecanismele care guvernează transportul speciilor volatile din faza lichidă către gazul de acoperire, precum formarea și ascensiunea bulelor, transferul de masă la interfață și amestecarea în faza gazoasă, rămân insuficient caracterizate.

Aceste limitări evidențiază necesitatea unei abordări de cercetare integrate, capabile să trateze comportamentul impurităților într-un mod coerent din punct de vedere fizic. În mod particular, evaluarea precisă a termenului sursă și dezvoltarea unor strategii fiabile de monitorizare impun considerarea combinată a trei aspecte esențiale: (i) echilibrul termodinamic care guvernează repartiția lichid–gaz; (ii) capabilitatea analitică necesară pentru cuantificarea impurităților la nivel de urme; și (iii) procesele de transport care controlează migrarea și detecția speciilor în sistemul reactorului.

Prezenta teză răspunde acestei necesități prin dezvoltarea și aplicarea unui cadru integrat pentru investigarea elementelor radiotoxice volatile în reactoarele rapide răcite cu plumb, cu referire particulară la sistemul ALFRED. Ipoteza centrală este că o abordare combinată, care integrează modelarea termodinamică, investigațiile experimentale și dezvoltarea metodelor analitice, permite o caracterizare cantitativă și coerentă fizic a comportamentului impurităților în condiții relevante pentru operarea reactorului.

Pornind de la aceste necesități, cercetarea este structurată în jurul a patru întrebări principale:

- **RQ1**: Cum poate fi îmbunătățit termenul sursă al reactorului ALFRED utilizând date termodinamice actualizate și inventare extinse de impurități?

- **RQ2**: Ce metodologii analitice permit cuantificarea fiabilă a impurităților la nivel de urme în plumb lichid?
- **RQ3**: Ce mecanisme guvernează transportul speciilor volatile din faza lichidă către gazul de acoperire?
- **RQ4**: Cum influențează procesele de retenție și adsorbție repartiția radionuclizilor și cum pot fi acestea exploatate pentru îmbunătățirea monitorizării și evaluării securității?

Pentru abordarea acestor întrebări, cercetarea este organizată în jurul a trei obiective principale:

- **(O1)** reevaluarea termenului sursă pentru reactorul ALFRED utilizând date termodinamice și experimentale actualizate;
- **(O2)** dezvoltarea unei metodologii analitice robuste pentru determinarea impurităților la nivel de urme în plumb;
- **(O3)** proiectarea și operarea unei instalații experimentale dedicate investigării transportului gazelor nobile în condiții reprezentative.

Originalitatea tezei constă în integrarea acestor abordări complementare într-o metodologie unificată pentru analiza comportamentului impurităților. În loc să trateze echilibrul termodinamic, măsurarea analitică și fenomenele de transport ca aspecte separate, lucrarea demonstrează că acestea trebuie considerate în mod corelat pentru a stabili o relație coerentă între inventarele de impurități din agentul de răcire și concentrațiile măsurabile în gazul de acoperire.

Prin această abordare integrată, cercetarea contribuie la aprofundarea înțelegerii comportamentului impurităților în sisteme cu metale lichide grele și la dezvoltarea unor metodologii fiabile de monitorizare și evaluare a securității pentru reactoarele rapide răcite cu plumb din Generația IV.

Din perspectivă științifică, teza contribuie la îmbunătățirea înțelegerii repartiției lichid–gaz în sisteme cu metale lichide grele, în special prin generarea de noi date experimentale pentru elemente volatile cheie. Din perspectivă metodologică, aceasta stabilește o capabilitate analitică pentru cuantificarea impurităților la nivel de urme în matrice de plumb și oferă o bază experimentală pentru investigarea proceselor de transport în condiții controlate. Din perspectivă aplicativă, rezultatele susțin dezvoltarea unor evaluări mai realiste ale termenului sursă și a unor strategii de monitorizare mai eficiente pentru sistemele LFR din Generația IV.

Cercetarea are un caracter multidisciplinar, combinând elemente de inginerie nucleară, termodinamică, știința materialelor, chimie analitică și radiochimie. Prin abordarea naturii cuplate a comportamentului impurităților la intersecția acestor domenii, teza contribuie la reducerea decalajului dintre predicția teoretică, validarea experimentală și implementarea practică în sistemele de reactor.

În acest mod, lucrarea oferă atât o perspectivă fundamentală asupra comportamentului elementelor radiotoxice volatile în metale lichide grele, cât și un cadru practic pentru cuantificarea și monitorizarea acestora, contribuind astfel la dezvoltarea unor tehnologii de reactoare rapide răcite cu plumb din Generația IV sigure și fiabile.

1. Analiza literaturii privind comportamentul impurităților în metale grele lichide

Acest capitol stabilește fundamentul teoretic și științific pentru evaluarea impurităților radioactive în reactorul ALFRED. Sunt analizate originea, comportamentul și potențialele căi de eliberare ale radionuclizilor generați în timpul funcționării reactorului, fiind evaluat totodată stadiul actual al cunoașterii privind proprietățile lor termodinamice și mecanismele de transport în sisteme cu metale lichide grele.

Termenul sursă reprezintă un concept central în analiza de securitate nucleară, descriind inventarul, compoziția și eliberarea potențială ale materialelor radioactive atât în condiții normale de operare, cât și în scenarii accidentale. Acesta este definit nu doar prin cantitatea de radionuclizi, ci și

prin formele lor fizico-chimice, mecanismele de eliberare și evoluția temporală [4], factori care influențează direct evaluarea riscului radiologic, proiectarea sistemelor de securitate și procedurile de licențiere.

1.1. Generarea radionuclizilor și căile de transfer

În reactorul ALFRED, impuritățile radioactive provin în principal din activarea neutronica a plumbului și a materialelor structurale, precum și din produșii de fisiune generați în combustibilul nuclear. În funcție de proprietățile lor termodinamice, acești radionuclizi pot rămâne dizolvați în plumbul lichid, se pot acumula la interfețele structurale sau pot migra către gazul de acoperire [18].

Căile potențiale de eliberare includ defecte structurale, pierderi din sistemul gazului de acoperire, interacțiuni între circuitele primar și secundar, precum și pierderi de etanșeitate ale anvelopei reactorului [17]. Aceste scenarii definesc condițiile limită pentru evaluarea termenului sursă și evidențiază necesitatea unei înțelegeri aprofundate a transportului impurităților în întregul sistem al reactorului.

Migrarea radionuclizilor este guvernată de procese fizico-chimice cuplate. La interfața lichid–gaz, evaporarea și condensarea controlează schimbul de fază, în timp ce în faza lichidă dizolvarea, precipitația și reacțiile chimice determină stabilitatea impurităților. La interfețele structurale, procesele de adsorbție și depunere influențează acumularea pe termen lung. În ansamblu, aceste mecanisme conduc la o redistribuire dinamică a radionuclizilor în sistem.

1.2. Inventarul produșilor de activare și de fisiune

Simulările neutronice realizate în cadrul proiectului LEADER oferă estimări cantitative ale inventarului de radionuclizi [21,22]. Produșii de activare sunt prezenți în concentrații extrem de reduse, de ordinul ppb–ppt raportat la masa totală de plumb lichid, după cum este ilustrat în Fig. 1. În ciuda fracției de masă reduse, importanța lor radiologică poate fi semnificativă datorită activității specifice ridicate [114].

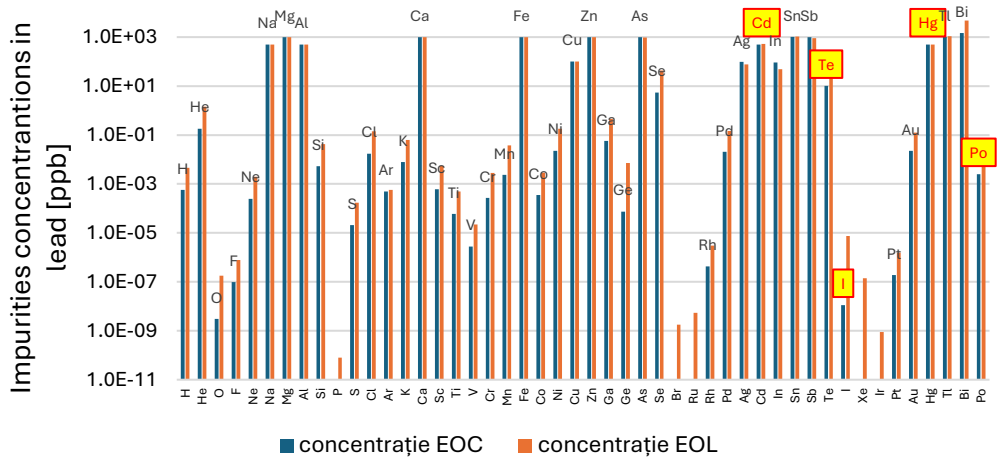


Fig. 1 Concentrația produșilor de activare în plumbul lichid după 5 ani de iradiere (EOC) și la sfârșitul duratei de viață (EOL)

În condiții normale de operare, produșii de fisiune sunt reținuți în matricea combustibilului sau în plenumul gazos al tecilor elementelor combustibile. În cazul deteriorării tecii combustibilului, o fracțiune dintre aceștia poate fi eliberată în agentul de răcire. Dintre aceștia, radionuclizii volatili precum iodul, cesiul, telurul și gazele nobile reprezintă principalii contribuitori la termenul sursă gazos. După cum se observă în Fig. 2, izotopii cu timp de înjumătățire scurt domină activitatea totală, în timp ce speciile cu viață lungă contribuie într-o măsură mai redusă, dar pot rămâne relevante prin toxicitate, volatilitate și tipul de transport.

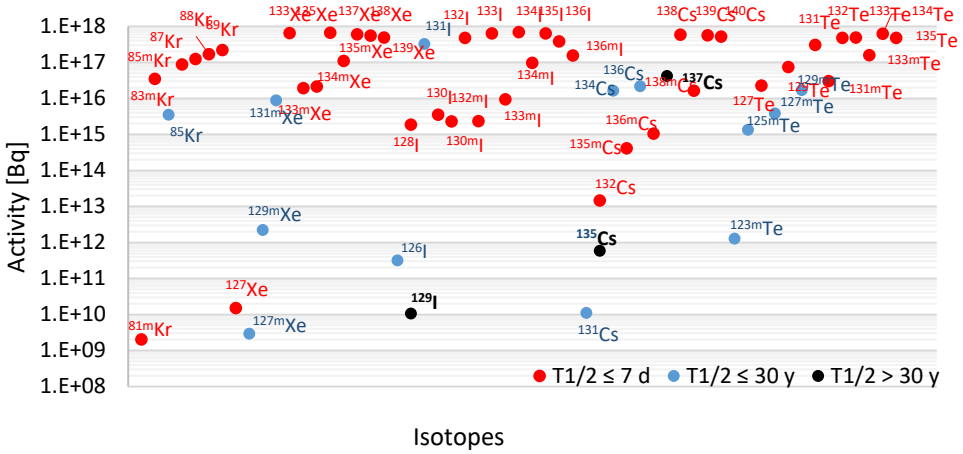


Fig. 2 Activitatea produșilor de fisiune volatili calculată pe zona activă a ALFRED la EOC – date din [22]

1.3. Cadrul termodinamic al comportamentului

Comportamentul impurităților în plumb lichid este guvernat de echilibrul termodinamic. Repartiția între fazele lichidă și gazoasă este controlată de potențialul chimic, dependent de temperatură, concentrație și interacțiuni cu solventul [18].

În condițiile caracteristice LFR, impuritățile sunt prezente în concentrații foarte mici, ceea ce permite asumarea soluțiilor diluate ideale și aplicarea legii Henry pentru a corela concentrația dizolvată cu presiunea parțială de echilibru:

$$P_A = K_{H,A} \cdot X_A \tag{1}$$

unde K_H este constanta de volatilitate a legii Henry, dependentă de temperatură și care include atât presiunea de vapori a elementului pur, cât și coeficientul de activitate al acestuia. Această constantă reprezintă un parametru esențial în evaluarea volatilității radionuclizilor și a transferului lor către gazul de acoperire.

Combinată cu legea gazului ideal, această relație permite estimarea inventarului gazos, însă reprezintă doar o aproximație de ordinul întâi. În sisteme reale, comportamentul impurităților este influențat de interacțiuni chimice cu plumbul, oxigenul dizolvat și alte specii. Formarea oxizilor reduce în general volatilitatea, în timp ce formarea de compuși gazoși o poate crește. De asemenea, compoziția gazului de acoperire (oxigen, hidrogen, vapori de apă) joacă un rol determinant.

Fenomenelor de interfață, precum adsorbția, îmbogățirea la suprafață și limitările cinetice, pot conduce la abateri de la echilibrul termodinamic, subliniind necesitatea validării experimentale.

1.4. Sinteza lacunelor de cunoaștere

Analiza evidențiază mai multe limitări majore în înțelegerea actuală a comportamentului impurităților în sisteme cu metale lichide grele.

O primă lacună privește fiabilitatea evaluării termenului sursă, afectată de utilizarea unor baze de date termodinamice incomplete sau depășite și de neglijarea unor specii volatile relevante (Hg, Cd, Te), ceea ce conduce la incertitudini semnificative.

A doua limitare este de natură analitică. Determinarea impurităților la nivel de urme în plumb este îngreunată de efecte puternice de matrice, care reduc sensibilitatea și acuratețea măsurătorilor, limitând validarea experimentală a modelelor.

O a treia lacună privește procesele de transport. Deși modelele de echilibru descriu potențialul de eliberare, cinetica migrației impurităților, în special rolul convecției, difuziei și transferului de masă, rămâne insuficient caracterizată.

În final, lipsa datelor experimentale obținute în condiții reprezentative pentru reactor limitează validarea modelelor, multe studii fiind realizate în sisteme simplificate sau la concentrații nereprezentative.

1.5. Obiectivele cercetării

Pentru a răspunde la aceste neajunsuri, teza propune un program de cercetare structurat, orientat către îmbunătățirea înțelegerii și cuantificării comportamentului radionuclizilor volatili în LFR.

Primul obiectiv vizează reevaluarea termenului sursă al reactorului ALFRED prin integrarea datelor termodinamice actualizate și a rezultatelor experimentale, inclusiv extinderea inventarului de impurități și determinarea experimentală a constantei de volatilitate Henry pentru telur evaporat din metale grele lichide.

Al doilea obiectiv urmărește dezvoltarea unei metodologii analitice pentru determinarea impurităților la nivel de urme în plumb, bazată pe separarea matricei și tehnici de înaltă sensibilitate.

Al treilea obiectiv constă în investigarea experimentală a transportului gazelor nobile prin proiectarea și operarea unei instalații dedicate, capabilă să reproducă condiții relevante pentru sistemele LFR.

Concluziile capitolului

Comportamentul impurităților în LFR este guvernat de interacțiunea complexă dintre procese termodinamice, chimice și de transport. Deși plumbul lichid asigură retenția majorității radionuclizilor, anumite specii volatile pot contribui la termenul sursă gazos și trebuie luat în considerare în analizele de securitate.

Analiza evidențiază limitările cunoștințelor actuale și necesitatea unor abordări integrate care să combine modelarea, experimentarea și tehnicile analitice avansate. Prin definirea contextului științific și identificarea lacunelor majore, capitolul oferă baza conceptuală pentru dezvoltările ulterioare prezentate în teză.

2. Cercetări experimentale asupra impurităților volatile

2.1. Reevaluarea termenului sursă pentru reactorul ALFRED

Capitolul 3 este dedicat reevaluării termenului sursă radiologic asociat impurităților volatile în reactorul ALFRED. Analiza abordează o problemă centrală de securitate în sistemele cu metale lichide grele, și anume repartiția produșilor de activare și de fisiune între agentul de răcire pe bază de plumb și gazul de acoperire. Deși majoritatea radionuclizilor sunt puternic reținuți în faza lichidă, un număr limitat de specii prezintă o volatilitate suficientă pentru a se acumula în faza gazoasă. Chiar și la concentrații foarte reduse, aceste specii sunt relevante pentru protecția radiologică, monitorizarea reactorului și analiza accidentelor

Capitolul combină modelarea termodinamică cu rezultate experimentale noi pentru a furniza o estimare mai realistă a inventarului radiologic din faza gazoasă. Comparativ cu evaluările anterioare [30], analiza utilizează constante actualizate ale legii Henry, extinde gama elementelor investigate și include date experimentale noi pentru telur obținute în cadrul prezentei teze. Această abordare contribuie direct la îmbunătățirea estimării termenului sursă.

2.1.1. Metodologia aplicată și datele de intrare

Evaluarea termenului sursă se bazează pe ipoteza echilibrului termodinamic între impuritățile dizolvate în plumbul lichid și speciile lor gazoase corespunzătoare. Pentru soluții diluate, repartiția la echilibru este descrisă prin legea Henry, utilizând constante de volatilitate dependente de temperatură, derivate din corelații experimentale. Prin combinarea acestor constante cu fracțiile molare ale

radionuclizilor din agentul de răcire, se pot determina presiunile parțiale de echilibru și activitățile corespunzătoare în gazul de acoperire.

Analiza ia în considerare condiții reprezentative de operare pentru ALFRED (430–520 °C) [95], precum și un scenariu tranzitoriu de tip ULOF, cu temperaturi de până la 750 °C [20]. În Tabel 1 sunt sintetizate elementele volatile analizate, împreună cu inventarele, activitățile și fracțiile molare în plumbul lichid, presupunând dizolvarea completă. Se adoptă o ipoteză conservativă, care neglijează sistemele de purificare și circulație a gazului, oferind astfel o estimare de tip limită superioară pentru inventarul gazos.

Rezultatele sunt exprimate atât în termeni de concentrații de masă, cât și de activități radioactive, permițând corelarea directă cu criteriile de expunere ocupațională și o evaluare mai relevantă a impactului radiologic [96].

Tabel 1 Inventarul elementelor volatile și fracțiile molare corespunzătoare la dizolvare 100% în plumbul lichid

Elemente	Masa APs [g]	Activitatea APs [GBq]	Fracția molară APs	Masa FPs [g]	Activitatea FPs [GBq]	Fracția molară APs + FPs
Poloniu	8.59E-3	1.43E3	2.50E-12	-	-	-
Mercur	1.70E3	4.90E3	5.17E-7	-	-	-
Cadmiu	1.71E3	3.29E3	9.28E-7	4.53	2.71E4	9.30E-7
Telur	3.43E1	5.30E-4	1.64E-8	2.71E1	3.21E6	2.93E-8
Iod	3.83E-8	-	1.84E-17	1.26E1	9.34E6	6.06E-9
Cesiu	-	-	-	2.42E2	4.66E5	1.11E-7
Kripton	-	-	-	1.68E1	3.72E6	1.20E-8
Xenon	-	-	-	2.69E2	1.81E7	1.23E-7

2.1.2. Comportamentul principalilor produși de activare volatili

Analiza identifică poloniul (Po), mercurul (Hg) și cadmiul (Cd) drept principalii produși de activare care contribuie la termenul sursă volatil.

Poloniul prezintă o volatilitate extrem de redusă, peste 99,999% din inventar fiind reținut în plumbul lichid în intervalul de temperatură analizat [51]. Cu toate acestea, relevanța sa radiologică rămâne ridicată datorită emisiei alfa și toxicității extreme [42,43].

Mercurul este cel mai volatil produs de activare, având presiuni parțiale de echilibru cu mai multe ordine de mărime mai mari decât alte impurități metalice [57]. Astfel, devine elementul dominant în inventarul gazos în condiții normale de operare. Deși majoritatea rămâne dizolvată, fracția transferată în gaz poate atinge sau depăși limitele de expunere, subliniind necesitatea unor sisteme eficiente de monitorizare și retenție

Cadmiul reprezintă a doua impuritate volatilă ca importanță și este deosebit de relevant deoarece provine atât din procese de activare, cât și de fisiune. În lipsa datelor experimentale privind evaporarea Cd din metale lichide grele, evaluarea s-a bazat pe presiunea de vapori a elementului pur [59]. Rezultatele arată că acesta contribuie semnificativ la inventarul gazos chiar și în regim normal, importanța sa crescând în condiții de defect al tecii combustibilului.

2.1.3. Telurul: determinarea experimentală a constantei de volatilitate

O contribuție majoră a acestui capitol constă în determinarea experimentală a constantei de volatilitate a legii Henry pentru telur. Acest element este de interes deoarece este generat atât ca produs de activare, cât și de fisiune și prezintă un comportament termodinamic similar cu cel al poloniului.

Pentru a compensa lipsa datelor, a fost realizată o campanie experimentală utilizând metoda de transpirație [25,108]. Experimentele au fost efectuate pe telur activat neutronic, dizolvat în eutectic plumb–bismut (LBE) și supus evaporării în intervalul de temperatură 220–600 °C. Metoda permite determinarea presiunii de vapori la concentrații foarte mici prin transportul speciilor evaporate cu un gaz purtător și cuantificarea activității depuse.

Fig. 3 este ilustrată reprezentarea schematică a instalației experimentală pentru studierea evaporării Te prin metoda transpirației. Principalul component al instalației îl reprezintă tubul de transpirație (tub de cuarț având lungimea de 650 mm și diametrul interior de 14 mm). Acesta este poziționat în interiorul unui cuptor tubular mobil [49], astfel încât zona fierbinte să poată plasată direct peste proba din interiorul tubului. Toate operațiile s-au efectuat în atmosferă inertă lipsită de oxigen și umiditate.

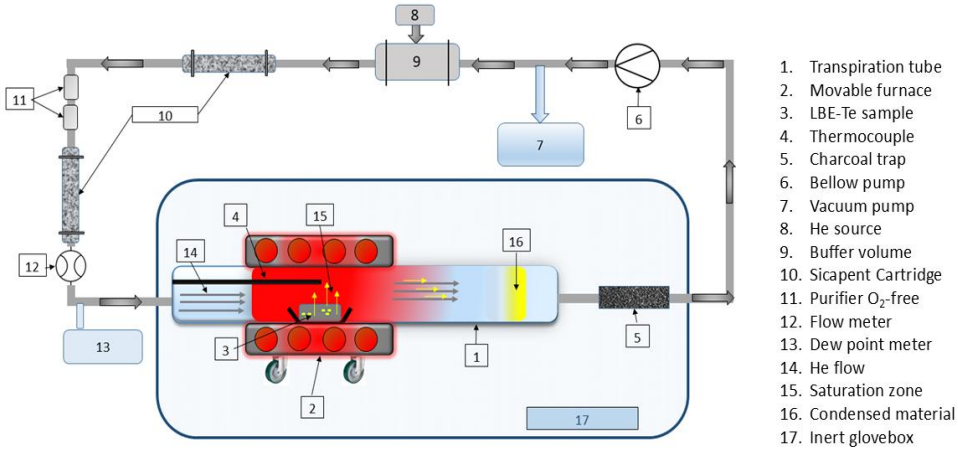


Fig. 3 Reprezentarea schematică a instalației experimentale pentru metoda transpirației

Rezultatele, ilustrate în Fig. 4, confirmă că Te este puternic reținut în metalul lichid, având o volatilitate semnificativ mai redusă decât elementul pur. În intervalul 350–600 °C, datele experimentale sunt în bun acord cu literatura și conduc la relația constantei Henry:

$$log\, H_v^{px} = 9.76(32) - \frac{8204(280)}{T} \quad (1)$$

Această corelație oferă, pentru prima dată, date validate experimental în domeniul de temperatură relevant pentru LFR. Comportamentul observat indică faptul că telurul se comportă ca solut aflat în diluție ideală la temperaturi peste 350 °C.

La temperaturi mai scăzute apar abateri de la linearitate, sugerând influența fenomenelor de suprafață, a oxidării sau a apariției altor specii. Compararea cu datele pentru poloniu [49] arată o dependență similară de temperatură, susținând utilizarea telurului ca analog chimic.

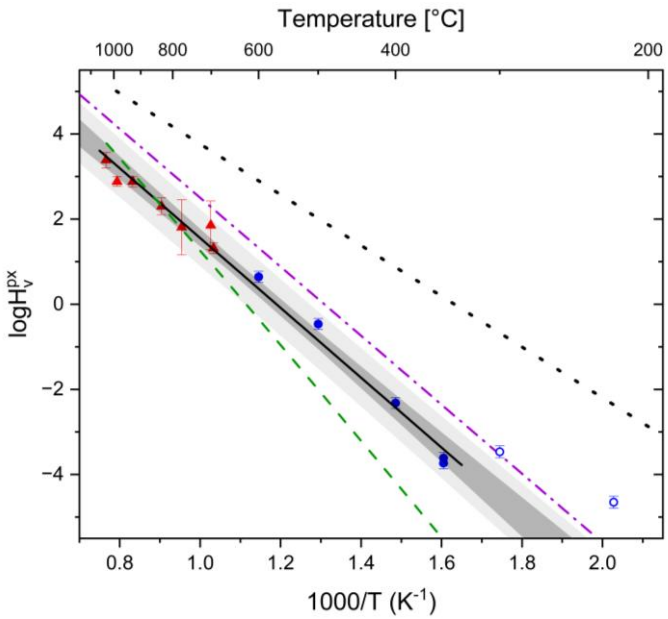


Fig. 4 Constanta Henry pentru Te evaporat din LBE. Cercuri albastre: date măsurate în acest studiu; triunghiuri roșii:- date din [25]; linie neagră punctată – presiunea de vapori a Te pur [68]; linie verde punctată – presiunea de vapori a PbTe [109]; linia neagră continuă: corelarea liniară aparentă a datelor cu T ≥ 350 °C; banda gri reprezintă banda de încredere și predicție de 95% a corelației liniare; linia violet punctată: dependența de temperatură a constantei Henry pentru Po în LBE, derivată în [49]

2.1.4. Comportamentul iodului și cesiului

Iodul și cesiul sunt relevanți în special în condiții de defect al tecii elementelor combustibile. În regim normal, prezența lor în agentul de răcire este neglijabilă, dar poate crește semnificativ în urma deteriorării tecii combustibilului.

Odată ajuns în plumbul lichid, iodul va reacționa cu Pb, astfel că în evaluarea termenului sursă pentru iod, se consideră formarea PbI_2, ceea ce limitează volatilitatea. Chiar și în condiții conservative, concentrațiile estimate în gazul de acoperire rămân sub limitele de expunere [96]. Totuși, importanța radiologică impune dezvoltarea unor metode analitice mai sensibile.

Pentru cesiu, datele termodinamice disponibile sunt mai incerte. Estimările indică posibilitatea acumulării în gazul de acoperire în scenarii accidentale [79], însă incertitudinile privind speciile care se pot forma evidențiază necesitatea unor studii suplimentare.

2.1.5. Evaluarea integrată a termenului sursă

Integrarea tuturor speciilor analizate oferă o evaluare completă a termenului sursă pentru ALFRED, prezentat în Fig. 5,. Rezultatele arată că mercurul domină inventarul gazos în condiții normale, urmat de cadmiu și telur, în timp ce poloniul rămâne puternic reținut. În scenarii accidentale, contribuția produșilor de fisiune crește semnificativ, gazele nobile devenind dominante.

Deși concentrațiile estimate în gazul de acoperire sunt reduse (ppm–ppb sau mai mici), impactul radiologic rămâne important datorită activității specifice ridicate. Rezultatele confirmă că peste 99,995% din radionuclizi sunt reținuți în faza lichidă, demonstrând capacitatea ridicată de retenție a plumbului.

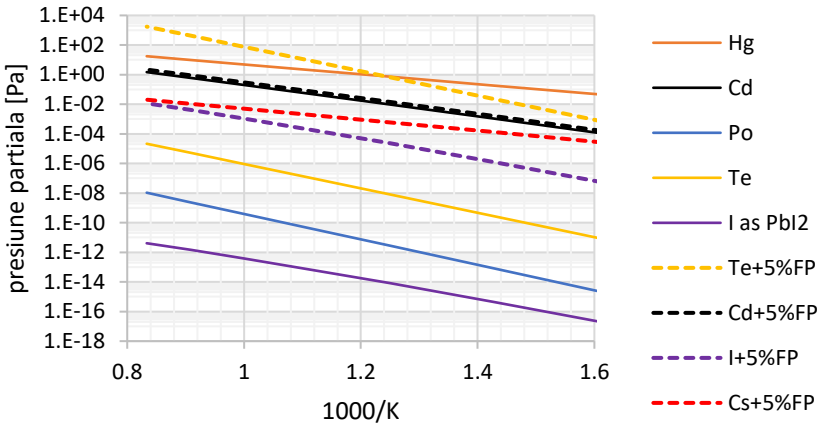


Fig. 5 Variația presiunii parțiale cu temperatura a impurităților volatile în condiții normale (linii continue) și un scenariu de accident cu eliberarea a 5% produși de fisiune (linii punctate)

Concluziile și contribuțiile capitolului

În capitolul 3 este demonstrat comportamentul radionuclizilor volatili în ALFRED guvernat de repartiția termodinamică între fazele lichidă și gazoasă, majoritatea speciilor fiind puternic reținute în metalul lichid. Un grup restrâns de elemente volatile, în special mercurul și cadmiul, contribuie la inventarul gazos în condiții normale, în timp ce produșii de fisiune devin dominanți în scenarii accidentale.

Capitolul aduce contribuții originale semnificative: furnizează o evaluare actualizată a termenului sursă, bazată pe îmbunătățirea datelor termodinamice, extinde analiza la noi elemente volatile și introduce date experimentale noi pentru evaporarea telurului din metale grele lichide. Determinarea constantei Henry de volatilitate pentru telur reprezintă un rezultat esențial, reducând incertitudinile și îmbunătățind modelarea comportamentului calcogenilor în sisteme cu metale lichide grele.

2.2. Metodologie analitică pentru impurități la nivel de urme

Capitolul 4 al tezei prezintă dezvoltarea unei metodologii analitice pentru determinarea impurităților la nivel de urme în matrice de plumb, în condiții relevante pentru tehnologia reactoarelor rapide răcite cu plumb (LFR) [143]. Această parte experimentală abordează o provocare identificată în teză, și anume cuantificarea impurităților aflate la nivel de urme în plumb topit în prezența unui exces matrice metalică. Această abilitate este esențială pentru reactorul ALFRED, unde operarea în condiții de securitate depinde nu doar de performanța termică și neutronică, ci și de monitorizarea precisă a chimiei agentului de răcire.

Dificultatea analitică survine din diferența extremă dintre matricea de plumb și analiții de interes. Plumbul domină compoziția probei, în timp ce impuritățile sunt prezente la niveluri ultra-reduse. În spectrometria de masă cu plasmă cuplată inductiv (ICP-MS), acest lucru conduce la efecte severe de matrice, inclusiv suprimarea semnalului, interferențe spectrale și instabilitate în transmiterea ionilor datorită efectelor de sarcină spațială [115,117]. Concentrațiile ridicate de plumb pot afecta, de asemenea, componentele instrumentale. În consecință, analiza directă prin ICP-MS nu este adecvată fără îndepărtarea prealabilă a matricei.

Au fost evaluate tehnici analitice alternative, însă acestea s-au dovedit neadecvate pentru această aplicație. Spectrometria de absorbție atomică nu oferă capabilități multi-element, ICP-OES nu asigură sensibilitatea necesară, fluorescența de raze X este afectată de efecte de matrice, iar analiza prin

activare neutronică este limitată de complexitatea operațională. ICP-MS rămâne tehnica cea mai potrivită, cu condiția controlului eficient al efectelor de matrice.

Strategia analitică dezvoltată în acest capitol combină, astfel, ICP-MS cu o etapă de separare selectivă a matricei. Metodologia se concentrează asupra cadmiului și telurului ca analiți reprezentativi relevanți pentru evaluarea termenului sursă. Cadmiul este caracterizat prin volatilitate relativ ridicată, în timp ce telurul este important atât ca produs de fisiune, cât și ca analog chimic al poloniului.

Îndepărtarea matricei a fost realizată prin cromatografie de extracție utilizând rășină Sr, bazată pe chimia eterilor tip coroană. În condiții controlate de acid azotic (0,2–1 M HNO_3), ionii Pb^{2+} sunt reținuți selectiv, în timp ce Cd și Te rămân în soluție. Această separare selectivă constituie baza procedurii analitice dezvoltate.

2.2.1. Metodologia experimentală

Protocolul analitic cuprinde trei etape principale: dizolvarea probelor de plumb, separarea cromatografică și analiza prin ICP-MS. Probele de plumb (~1 g) au fost dizolvate în acid azotic 2 M la 80 °C și diluate până la obținerea unor concentrații de aproximativ 20 mg mL^{-1}. Soluțiile au fost îmbogățite cu Cd și Te în intervalul 5–125 ppb, pentru a simula niveluri de impurități relevante pentru reactor.

Separarea matricei a fost realizată, conform protocolului ilustrat în Fig. 6, prin încărcarea probelor pe coloane cu rășină Sr precondiționate. Plumbul a fost reținut, iar analiții au fost colectați în două fracții de eluție utilizând acid azotic 1 M, respectiv 0,2 M. Determinarea cantitativă a fost realizată prin ICP-MS (ELAN DRC II), curbele de calibrare prezentând o excelentă linearitate ($R^2 > 0,995$), iar măsurătorile fiind efectuate în triplicat.

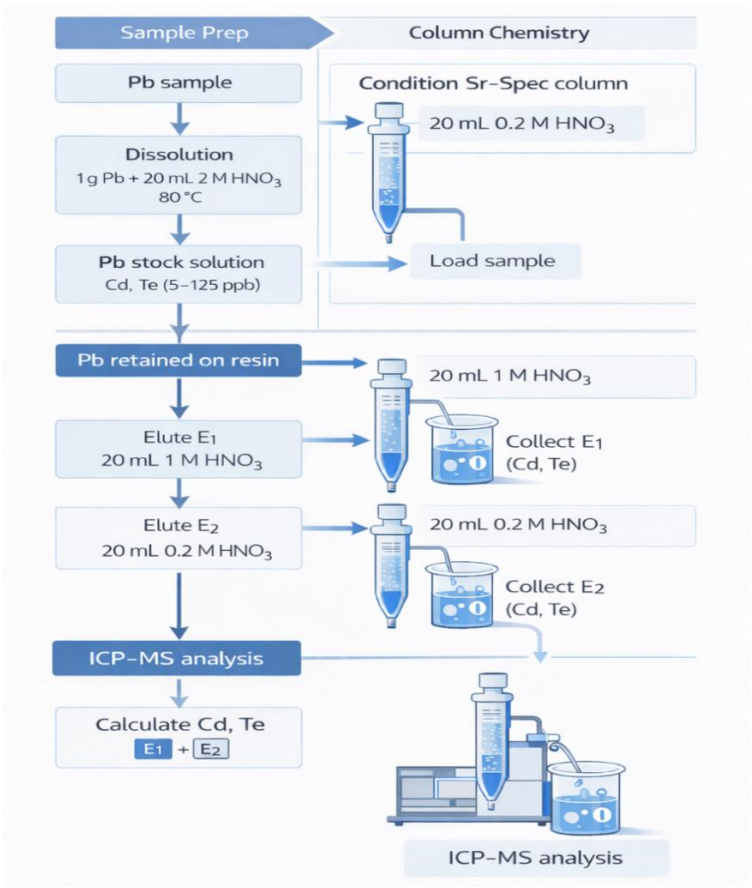


Fig. 6 Schema protocolului pentru îndepărtarea matricei de Pb și determinarea impurităților de Cd și Te prin cromatografie de extracție (Sr-Spec) urmată de analiză ICP-MS

2.2.2. Rezultate și interpretare

Rezultatele, sintetizate în Tabel 2, arată că aproape întreaga cantitate de analit este recuperată în prima fracție eluată, confirmând separarea eficientă a elementelor la nivel de urme de matricea de plumb. Precizia analitică a fost ridicată, cu deviații standard relative sub 2%.

Valorile inițiale ale gradului de recuperare, care depășeau 100%, au indicat prezența impurităților intrinseci de Cd și Te în materialul de plumb utilizat. După corectarea pentru această contribuție de fond, recuperările s-au încadrat în intervale acceptabile (aproximativ 95–115%), în acord cu transferul cantitativ al analiților și cu datele din literatură [128].

Aplicarea metodei pe probe reale de plumb a confirmat prezența Cd și Te la nivel de urme, precum și concentrații semnificative de bismut în anumite materiale. Acest rezultat este relevant pentru sistemele LFR, deoarece bismutul este principalul generator de Po-210 prin activare neutronica.

Eficiența retenției plumbului pe rășina Sr a fost de aproximativ 99,88%, demonstrând o îndepărtare eficientă a matricei. Experimente suplimentare au evidențiat intensitatea efectelor de matrice: suprimarea semnalului a depășit 86% pentru Cd și 92% pentru Te în prezența plumbului. Acest rezultat confirmă că separarea matricei este esențială pentru o analiză corectă.

În ciuda eficienței sale, metodologia prezintă anumite limitări. Procedura implică mai multe etape și necesită control riguros pentru a evita contaminarea și a asigura reproductibilitatea. De asemenea, impuritățile intrinseci ale matricei de plumb trebuie caracterizate anterior analizei. Validarea actuală s-a concentrat pe Cd și Te, fiind necesare studii suplimentare pentru extinderea metodei la alte elemente relevante.

Tabel 2 Gradul de recuperare al impurităților după corecția impurităților intrinseci

Element	Experiment/ Eluție	Masa adăugată [µg]	Masa eluției [g]	Concentrația inițială corectată [ppb]	Gradul de recuperare [%]	Medie grad de recuperare din probe de LBE [%]
Cd	Exp.1 / E1	0.083	23.769	6.28	101.8	
	Exp.2 / E1	0.132	23.819	8.27	95.0	
	Exp.3 / E1	0.004	21.798	3.23	113.6	
	Exp.4 / E1	0.008	21.782	3.40	115.9	
			Grad de recuperare mediu Cd		**106.6 ± 8.6**	**107.5 ± 5.2**
Te	Exp.1 / E1	0.083	23.769	3.98	90.8	
	Exp.2 / E1	0.131	23.819	5.98	86.8	
	Exp.3 / E1	0.004	21.798	0.75	123.7	
	Exp.4 / E1	0.008	21.782	0.91	121.4	
			Grad de recuperare mediu Te		**105.7±17.0**	**96.0 ± 4.8**

Concluziile și contribuțiile Capitolului

Capitolul 4 demonstrează că obiectivul al doilea al tezei a fost atins prin dezvoltarea unei metodologii validate pentru determinarea impurităților la nivel de urme în plumb. Studiul confirmă că analiza directă prin ICP-MS nu este adecvată pentru determinări la nivel de urme din cauza efectelor puternice de matrice și că utilizând cromatografia de extracție pe rășină Sr o soluție eficientă poate fi aplicată.

Procedura propusă permite retenția eficientă a matricei de plumb, recuperarea cantitativă a cadmiului și telurului și determinarea fiabilă a acestor elemente la nivel de urme. Metodologia a fost aplicată cu succes și pe probe reale de plumb, furnizând informații relevante privind nivelul impurităților intrinseci.

Din perspectiva contribuției originale, capitolul oferă o metodă analitică validată pentru determinarea impurităților în plumb, cuantifică efectele de suprimare a semnalului induse de matrice și demonstrează eficiența rășinii Sr în condiții optimizate. Abordarea dezvoltată constituie o bază practică pentru monitorizarea chimiei agentului de răcire în sistemele LFR.

2.3. Investigații privind transportul gazelor nobile

Capitolul 5 al tezei abordează un aspect esențial al securității și monitorizării în reactoarele rapide răcite cu plumb (LFR), și anume comportamentul de transport al gazelor nobile eliberate în urma defectării tecii combustibilului. Capitolul combină o analiză conceptuală a migrării gazelor nobile în condiții de relevante cu investigația experimentală realizată utilizând instalația NOGATILL. Acesta contribuie direct la obiectivul O3 al tezei, care vizează proiectarea, implementarea și utilizarea unei instalații experimentale dedicate studiului transportului xenonului și kriptonului în condiții controlate, relevante pentru sistemele LFR.

Motivația acestei cercetări derivă din necesitatea dezvoltării unor metode fiabile de detecție timpurie a degradării tecii combustibilului. În reactoarele LFR, produșii de fisiune sunt, în mod normal, reținuți în plenumul gazos tecii elementelor combustibile. Cu toate acestea, deteriorarea indusă de iradiere, coroziune sau degradare mecanică pot conduce la fisurarea tecii și la eliberarea gazelor de fisiune în agentul de răcire. Dintre acestea, xenonul și kriptonul prezintă o importanță deosebită datorită inerției lor chimice, solubilității reduse în plumbul lichid și volatilității ridicate. Aceste proprietăți favorizează migrarea rapidă către gazul de acoperire și le fac indicatori potriviți pentru sistemele de monitorizare bazate pe analiza gazelor [86].

Tehnicile de etichetare gazoasă, în care compoziții izotopice specifice de gaze nobile sunt introduse în teaca elementelor combustibile, permit identificarea ansamblurilor defecte prin analiza izotopică a gazului de acoperire [88–91,145]. Totuși, eficiența unor astfel de sisteme depinde nu doar de sensibilitatea analitică, ci și de procesele fizice care guvernează migrarea gazelor de la punctul de eliberare până la sistemul de detecție. Aceste procese includ formarea și ascensiunea bulelor în metalul lichid, eliberarea gazului la interfața lichid–gaz și transportul ulterior în gazul de acoperire [157-160]. Disponibilitatea limitată a datelor experimentale privind aceste procese în metale lichide grele reprezintă o lacună importantă de cunoaștere, abordată în acest capitol.

O evaluare preliminară pentru reactorul ALFRED indică faptul că nivelurile estimate ale gazelor de etichetare în gazul de acoperire sunt extrem de reduse, situându-se, de regulă, în domeniul zecilor până la sutelor de ppb [148]. Aceasta impune utilizarea unor sisteme de detecție cu sensibilitate ridicată, capabile să distingă gazele de etichetare de fondul gazelor de fisiune. Compoziția izotopică măsurată în gazul de acoperire reflectă, prin urmare, un amestec complex de gaze de fisiune intrinseci, gaze de etichetare și specii reziduale de fond, accentuând importanța înțelegerii fenomenelor de transport în paralel cu performanțele analitice.

2.3.1. Instalația experimentală NOGATILL

Pentru investigarea experimentală a acestor procese, a fost proiectată o instalație dedicată, capabilă să opereze cu plumb topit la temperaturi relevante pentru reactor, să injecteze gaze nobile în condiții controlate, să mențină o atmosferă inertă de gaz de acoperire și să monitorizeze în timp real compoziția gazului. Sistemul trebuie, de asemenea, să permită controlul circulației gazului și variația unor parametri operaționali cheie, precum temperatura, debitul și modul de injecție. Aceste cerințe au condus la dezvoltarea instalației experimentale NOGATILL (*NOble GAses Transport In Liquid Lead*) la RATEN-ICN.

Instalația NOGATILL este alcătuită din trei componente principale: un vas de topire pentru topirea inițială a plumbului, un vas de stocare pentru condiționare și controlul oxigenului și un vas de

testare în care se desfășoară experimentele de transport al gazelor nobile (Fig. 8). Vasul de topire permite prepararea controlată a plumbului topit într-o atmosferă inertă, în timp ce vasul de stocare asigură controlul concentrației de oxigen prin procese de reducere pe bază de hidrogen, menținând condiții relevante pentru operarea LFR. Vasul de testare reprezintă secțiunea experimentală principală, în care gazele nobile sunt injectate într-o coloană verticală, iar migrarea lor către gazul de acoperire este analizată.

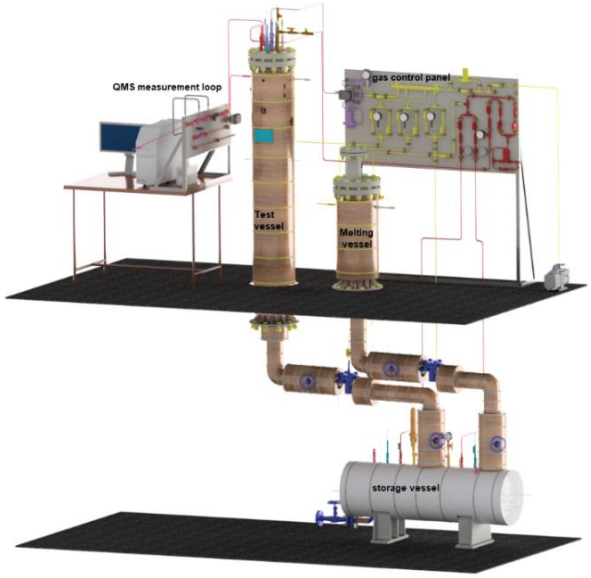


Fig. 7 Schema de ansamblu a instalației experimentale NOGATILL pentru investigarea transportului gazelor nobile în mediu de plumb topit

O caracteristică esențială a instalației este integrarea unui sistem de manipulare și monitorizare a gazelor, care include regulatoare de debit masic de înaltă precizie pentru injecția xenonului și kriptonului, o cameră de amestec pentru prepararea amestecurilor gazoase și o buclă de recirculare conectată la un spectrometru de masă cvadrupol (QMS). Această configurație permite monitorizarea continuă a concentrațiilor gazelor nobile în gazul de acoperire și determinarea întârzierilor de detecție după eliberarea gazului.

2.3.2. Metodologia experimentala și analiza gazului

Programul experimental a implicat injecții controlate de gaze nobile în diferite condiții de operare, concepute pentru a simula diverse scenarii de defectare a combustibilului. Au fost analizate două moduri principale de injecție: injecția impuls, reprezentativă pentru o ruptură bruscă a tecii și eliberarea totală a gazelor de fisiune; injecția continuă, reprezentativă pentru o scurgere graduală prin defecte de mici dimensiuni.

Detecția gazelor a fost realizată prin spectrometrie de masă cvadrupol pentru gaze reziduale (QMS), tehnică ce permite analiza în timp real a compoziției gazului pe baza raportului masă/sarcină (*m/z*). Metoda oferă sensibilitate ridicată și permite identificarea fără ambiguitate a gazelor nobile prin semnăturile lor izotopice caracteristice. Ionizarea este realizată prin impact electronic, după care ionii generați sunt separați în filtrul cvadrupol. Spectrele obținute permit determinarea precisă a timpilor de detecție și a variației în timp a concentrației.

2.3.3. Rezultate experimentale și comportamentul de transport

Distribuția axială a temperaturii în interiorul vasului de testare a fost monitorizată utilizând trei termocupluri de tip K amplasate la diferite poziții verticale (Fig. 8). Termocuplul TC18 a fost poziționat în partea superioară a vasului (la 0,20 m sub flanșa superioară), TC19 în regiunea mediană (0,65 m), iar

TC20 în apropierea bazei (1,70 m). Aceste puncte de măsură permit caracterizarea profilului vertical de temperatură pe o înălțime monitorizată de aproximativ 1,50 m, corespunzătoare regiunii relevante pentru transportul gazului dintre punctul de injecție și zona de prelevare a gazului de acoperire.

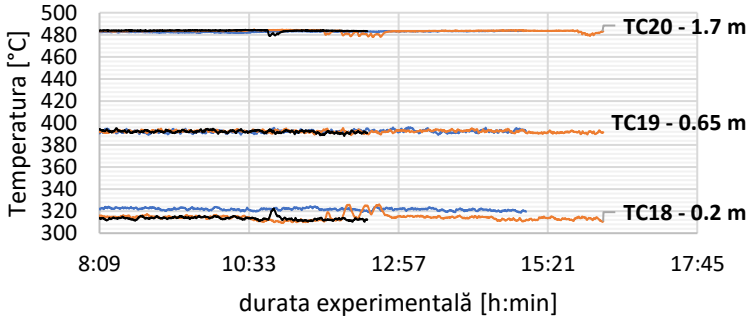


Fig. 8 Distribuția temperaturii pe durata celor 4 teste: albastru – Test 1; portocaliu – Tests 2&3; negru – Test 4.

În interiorul vasului de testare s-a stabilit o stratificare termică stabilă, caracterizată printr-un gradient axial de temperatură de aproximativ 111 °C m^{-1}. Acest gradient a condus la o stratificare corespunzătoare a densității, cu gaz mai rece și mai dens în partea superioară și gaz mai cald și mai puțin dens în apropierea bazei. Astfel de condiții influențează semnificativ transportul gazului prin favorizarea curgerii induse de flotabilitate și prin modificarea comportamentului de omogenizare.

Spectrele QMS înregistrate la echilibru pentru toate cele patru teste (

Fig. 9) prezintă o compoziție stabilă a gazului de acoperire, confirmând atingerea unui regim staționar al amestecului gazos după injecția gazelor nobile. Vârful dominant la $m/z = 40$ amu corespunde argonului (^{40}Ar), care definește compoziția de bază a sistemului. La intensități reduse apar și vârfuri asociate gazelor reziduale, inclusiv H_2, N_2 și argon dublu ionizat ($^{40}Ar^{2+}$), indicând un mediu experimental controlat și stabil, lipsit de contaminare. În imaginea mărită se disting clar grupările izotopice naturale ale kriptonului și xenonului. Izotopii de kripton apar în intervalul m/z = 82–86 amu, iar izotopii de xenon în intervalul m/z = 129–136 amu, împreună cu speciile de xenon dublu ionizate la aproximativ jumătate din valorile nominale de masă. Deși intensitatea absolută a semnalului variază, fiind maximă în Testul 1 din cauza volumului mai mare de gaze nobile injectat, distribuțiile izotopice relative rămân constante. Acest fapt confirmă amestecarea completă a gazelor injectate în gazul de acoperire și demonstrează robustețea sistemului QMS în detecția concentrațiilor reduse de gaze nobile în toate condițiile investigate.

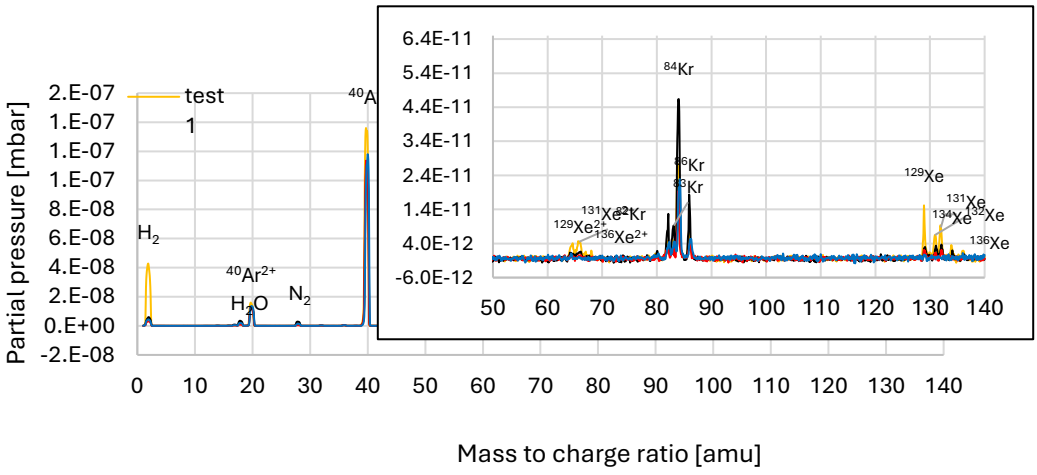


Fig. 9 Spectre QMS înregistrate în condiții de echilibru pentru toate cele 4 teste

Principalele rezultate obținute în cadrul celor patru teste de injecție a gazelor nobile sunt sintetizate în Tabel 3, care compară condițiile de injecție, întârzierile de detecție și timpul necesar pentru atingerea echilibrului concentrațiilor în perna de gaz.

Comportamentul de detecție, evidențiat de aceste rezultate, este influențat puternic atât de modul de injecție, cât și de debitul gazului purtător. Timpii de detecție observați sunt mult mai scurți decât cei așteptați pentru difuzia moleculară pe distanțe comparabile, care ar necesita câteva ore. Acest fapt indică în mod clar că migrarea gazelor nobile în faza gazoasă este dominată de transport convectiv. Numerele Péclet calculate confirmă că mecanismul dominant este convecția, determinată de o combinație între impulsul indus de injecție, efectele de flotabilitate asociate stratificării termice și circulația forțată din bucla de recirculare.

Tabel 3 Sumar al condițiilor de injecție, al timpilor de detecție și al duratelor de atingere a regimului staționar pentru testele 1-4

Test	Injecție	Gazul injectat	Prima detecție (Kr)	Prima detecție (Xe)	Durata până la echilibru
Test 1	Impuls (secvențial)	10 mL Kr + 70 mL Xe	49 min	1 h 46 min	~2h 7 min
Test 2	Impuls (amestec binar)	5 mL Kr + 5 mL Xe	12 min	14 min	~34 min
Test 3	Impuls + flux de Ar	5 mL Kr + 5 mL Xe	3.5 min	12 min	~37 min
Test 4	Injecție continuă	10 mL Kr	7 min	—	~63 min

O interpretare cantitativă a rezultatelor a fost realizată utilizând timpi caracteristici de transport. Vitezele aparente de transport, derivate din întârzierile experimentale de detecție, au valori de ordinul 10^{-3} to 10^{-2} m s^{-1}. Aceste valori cresc semnificativ în condiții de curgere forțată, evidențiind rolul circulației gazului în accelerarea transportului.

Implicațiile pentru condițiile reale de reactor au fost analizate prin raportare la traseul complet de transport al gazelor nobile în sistemele LFR. Datorită solubilității lor extrem de reduse în plumb lichid [87], gazele nobile eliberate din combustibilul defect sunt așteptate să formeze rapid bule și să se ridice către suprafața liberă sub acțiunea forțelor de flotabilitate. Timpii estimați pentru ascensiunea bulelor sunt de ordinul secundelor, semnificativ mai mici decât timpii de transport observați în gazul de acoperire. Se conturează astfel o ierarhie clară a proceselor de transport: transport rapid prin bule în metalul lichid, redistribuire mai lentă în gazul de acoperire și o contribuție neglijabilă a difuziei moleculare.

În consecință, întârzierea totală de detecție în sistemele de monitorizare ale reactorului este controlată în principal de procesele care au loc în gazul de acoperire, și nu în metalul lichid. Stratificarea termică, amestecarea gazului și dinamica recirculării joacă, prin urmare, un rol decisiv în determinarea timpilor de detecție. Această constatare are implicații directe asupra proiectării și optimizării sistemelor de monitorizare, indicând că îmbunătățirea circulației în spațiul superior și a strategiilor de prelevare poate conduce la performanțe de detecție superioare.

Activitatea experimentală prezentată în acest capitol furnizează date privind transportul gazelor nobile în condiții controlate, reprezentative pentru mediul LFR. Instalația NOGATILL permite investigarea sistematică a mecanismelor de migrare a gazului și oferă o platformă flexibilă pentru studii viitoare care implică plumb lichid. Rezultatele contribuie la o înțelegere mai bună a comportamentului gazelor nobile și susțin dezvoltarea unor sisteme fiabile de detecție a defectării fascicolelor de combustibil bazate pe monitorizarea gazului de acoperire.

Concluziile și contribuția Capitolului

Din perspectiva obiectivelor tezei, activitatea prezentată în acest capitol îndeplinește obiectivul O3, și anume proiectarea, construcția și operarea unei instalații experimentale pentru investigarea

transportului gazelor nobile în condiții reprezentative pentru reactoarele rapide răcite cu plumb. Acest obiectiv a fost realizat prin dezvoltarea instalației NOGATILL, care a permis injecția controlată, transportul și detecția xenonului și kriptonului într-un mediu cu stratificare termică. Dincolo de realizarea propriu-zisă a instalației, campania experimentală a furnizat informații cantitative privind mecanismele de transport, întârzierile de detecție și influența parametrilor operaționali, precum debitul gazului purtător și modul de injecție. Rezultatele validează capacitatea instalației de a reproduce procese fizice relevante și stabilesc o bază solidă pentru interpretarea semnalelor de monitorizare a gazului de acoperire. În acest sens, Capitolul 5 contribuie atât metodologic, prin crearea unei infrastructuri experimentale dedicate, cât și științific, prin elucidarea fenomenelor de transport care guvernează comportamentul gazelor nobile în sistemele LFR.

Concluzii generale

Această cercetare oferă o investigație cuprinzătoare asupra comportamentului, cuantificării și transportului elementelor radiotoxice volatile în sisteme cu metale lichide grele, cu accent pe reactoarele rapide răcite cu plumb din Generația IV și pe conceptul ALFRED. Lucrarea a fost motivată de necesitatea îmbunătățirii atât a înțelegerii fizice, cât și a capabilității practice de monitorizare a impurităților în condiții reprezentative de reactor, în care regimurile neizotermice și cuplajul dintre echilibrul termodinamic și procesele de transport guvernează distribuția radionuclizilor.

Un rezultat central al tezei îl constituie demonstrarea faptului că evoluția impurităților în sistemele răcite cu plumb este controlat în principal de repartiția dintre agentul de răcire și gazul de acoperire, guvernată de echilibrul termodinamic, de mecanismele de retenție în faza lichidă și de procesele de eliberare controlate de transport. În condiții tipice de operare relevante pentru LFR, majoritatea elementelor radiotoxice volatile rămân puternic reținute în metalul lichid, doar o fracțiune limitată fiind transferată în faza gazoasă. Această constatare are implicații directe asupra evaluării termenului sursă, indicând că eliberarea efectivă a radionuclizilor este semnificativ redusă.

Cercetarea demonstrează, în continuare, că predicția fiabilă a comportamentului radionuclizilor nu poate fi realizată exclusiv prin modelare termodinamică. În schimb, evaluarea corectă a termenului sursă necesită un cadru integrat care să combine: (i) date termodinamice validate, care guvernează distribuția între faze; (ii) capabilitatea analitică pentru cuantificarea impurităților la nivel de urme în matrici complexe de plumb; și (iii) înțelegerea proceselor de transport care controlează migrarea speciilor din faza lichidă către gazul de acoperire. Teza stabilește această abordare integrată ca o condiție necesară pentru interpretarea coerentă din punct de vedere fizic a comportamentului impurităților în sistemele LFR.

În acest context, determinarea experimentală a dependenței de temperatură a constantei de volatilitate conform legii Henry pentru telur reprezintă o contribuție originală majoră. Rezultatele furnizează, pentru prima dată, date validate experimental într-un interval de temperatură relevant pentru operarea reactoarelor LFR, reducând astfel incertitudinile asociate repartiției lichid–gaz. Comportamentul observat confirmă că telurul este puternic reținut în sistemele pe bază de plumb și prezintă caracteristici compatibile cu comportamentul de soluție diluată ideală la temperaturi ridicate. Având în vedere analogia sa chimică cu poloniul, aceste rezultate contribuie, de asemenea, la îmbunătățirea reprezentării unuia dintre cele mai importante elemente din punct de vedere radiologic în sistemele cu metale lichide grele.

Reevaluarea termenului sursă pentru reactorul ALFRED, prin integrarea unor date termodinamice actualizate și extinderea setului de elemente volatile analizate, a condus la o descriere mai cuprinzătoare și coerentă fizic a comportamentului impurităților. Analiza identifică mercurul și cadmiul drept principalii contribuitori la inventarul gazos în condiții normale de operare, în timp ce produșii de fisiune, în special gazele nobile, devin dominanți în scenarii de accident. În același timp,

rezultatele confirmă capacitatea ridicată de retenție a plumbului topit, peste 99,995% dintre radionuclizi rămânând în faza lichidă. Această evaluare rafinată evidențiază sensibilitatea predicțiilor termenului sursă atât la parametrii termodinamici, cât și la condițiile operaționale, subliniind necesitatea utilizării unor date de intrare validate.

În completarea analizei termodinamice, teza dezvoltă o metodologie analitică robustă pentru determinarea impurităților la nivel de urme în plumb. Abordarea propusă, bazată pe separarea selectivă a matricei prin cromatografie de extracție cu rășină Sr-Spec, cuplată cu ICP-MS, depășește eficient limitările asociate efectelor puternice de matrice. Lucrarea demonstrează că analiza directă prin ICP-MS a probelor bogate în plumb nu este adecvată pentru determinări ultra-trasă, din cauza suprimării severe a semnalului și a interferențelor spectrale, în timp ce procedura de îndepărtare a matricei implementată permite cuantificarea precisă și reproductibilă a cadmiului și telurului la nivel de urme. Metodologia oferă astfel o bază practică și validată pentru monitorizarea chimiei agentului de răcire.

O altă contribuție majoră a tezei o constituie investigarea transportului gazelor nobile în condiții reprezentative pentru mediul gazului de acoperire din reactoarele LFR. Proiectarea, construcția și operarea instalației experimentale NOGATILL au permis studii controlate asupra migrației xenonului și kriptonului într-un sistem caracterizat prin stratificare termică. Rezultatele experimentale demonstrează că transportul gazelor este guvernat predominant de mecanisme convective, puternic influențate de stratificarea termică și de debitul gazului purtător, în timp ce difuzia moleculară are un rol neglijabil. Un rezultat semnificativ îl reprezintă identificarea proceselor care controlează întârzierile de detecție în sistemele de monitorizare a gazului de acoperire, acestea fiind determinate în principal de hidrodinamica fazei gazoase și nu de transportul în metalul lichid. Această constatare are implicații directe pentru optimizarea proiectării sistemelor de monitorizare și a timpilor de răspuns.

În ansamblu, comportamentul impurităților în reactoarele rapide răcite cu plumb este guvernat de interacțiunea cuplată dintre echilibrul termodinamic, interacțiunile chimice și procesele de transport. Teza evidențiază că interpretarea corectă a măsurătorilor din gazul de acoperire și predicția fiabilă a termenului sursă necesită integrarea acestor procese într-un cadru unificat. Din această perspectivă, lucrarea depășește abordările izolate ale volatilității sau transportului și stabilește o metodologie coerentă care corelează repartiția la echilibru, concentrațiile măsurabile și dinamica specifică sistemului.

Din perspectiva contribuțiilor originale, teza poate fi sintetizată astfel:

- determinarea experimentală a constantei de volatilitate conform legii Henry pentru telur în sisteme pe bază de plumb, într-un interval de temperatură relevant pentru operarea reactoarelor LFR;
- reevaluarea termenului sursă pentru reactorul ALFRED utilizând date termodinamice actualizate și un inventar extins de radionuclizi volatili;
- dezvoltarea și validarea unei metodologii analitice pentru cuantificarea impurităților la nivel de urme în plumb, bazată pe cromatografie de extracție cuplată cu ICP-MS;
- proiectarea, construcția și validarea experimentală a instalației NOGATILL pentru investigarea transportului gazelor nobile în sisteme cu metale lichide grele;
- identificarea și cuantificarea întârzierilor de detecție controlate de procesele de transport în sistemele de monitorizare a gazului de acoperire, demonstrând rolul dominant al mecanismelor convective.

Contribuțiile originale ale acestei teze sunt reflectate direct în publicațiile științifice asociate fiecărui obiectiv de cercetare, demonstrând atât coerența programului de cercetare, cât și diseminarea acestuia în comunitatea științifică. Reevaluarea termenului sursă pentru ALFRED și analiza termodinamică a radionuclizilor volatili (Obiectivul O1) sunt prezentate în lucrarea:

- **Ivan, A**., Tarantino, M., Abrudeanu, M., Diaconu, D., Gugiu, D. (2025). *Assessment of volatile radionuclide release in the ALFRED lead-cooled fast reactor.* **Journal of Nuclear Engineering**, 6(3), 36. https://doi.org/10.3390/jne6030036

În completare, investigarea experimentală a volatilizării telurului și determinarea comportamentului său termodinamic în eutecticul plumb–bismut constituie o contribuție originală majoră a tezei și sunt raportate în:

- **Ivan, A**., Zobnin, V., Eichler, R., Vögele, A., Herrmann, D., Dressler, R., & Neuhausen, J. (2026). *Evaporation of tellurium from liquid lead–bismuth eutectic studied by the transpiration method*. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**. https://doi.org/10.1007/s10967-026-10858-4

Dezvoltarea și validarea metodologiei analitice pentru cuantificarea impurităților la nivel de urme în plumb (Obiectivul O2), bazată pe separarea matricei cuplată cu ICP-MS, sunt detaliate în Ivan et al. (2025), unde sunt abordate sistematic provocările și soluțiile metodologice asociate analizei de urme în sisteme cu metale lichide grele:

- **Ivan, A**., Abrudeanu, M., Tarantino, M., Gugiu, D., Diaconu, D., Mirita, D. (2025). *Trace-level impurity quantification in lead-cooled fast reactors using ICP-MS: methodology and challenges.* **Reviews in Analytical Chemistry,** 44(1), 20250088. https://doi.org/10.1515/revac-2025-0088

Obiectivul al treilea (O3), privind investigarea transportului gazelor nobile, este susținut de proiectarea și aplicarea experimentală a instalației NOGATILL, documentate într-o lucrare care descrie infrastructura experimentală și capabilitățile acesteia pentru studiul transportului gazelor în sisteme cu plumb lichid:

- **Ivan, A**., Hororoi, M., Arva, M., Mincu, M., Corbescu, B., Gugiu, D., Vîlcu, A. (2025). Experimental facility for noble gas transport in liquid lead. *U.P.B. Scientific Bulletin, Series B, Chemistry and Materials Science*, *87*(1), 121–133. Available online: https://www.scientificbulletin.upb.ro/static/pdfs/fullf57_999284.pdf

Aceste rezultate sunt extinse în continuare într-un studiu acceptat spre publicare la Romanian Journal of Physics (martie 2026), axat pe transportul gazelor nobile în condiții de gaz de acoperire cu argon, relevante pentru reactorul ALFRED.

- **Ivan, A**., Abrudeanu, M, Arva, M., Enache D., Călin S., Mincu, M., Hororoi, M. (2026) *Noble gas transport in argon cover gas conditions for ALFRED lead cooled fast reactor* – accepted for publication in **Romanian Journal of Physics**

În ansamblu, aceste publicații susțin caracterul original al cercetării, ilustrează corespondența directă dintre obiectivele tezei și rezultatele obținute și confirmă contribuția științifică a lucrării în domeniul comportamentului impurităților și al monitorizării acestora în sistemele de reactoare rapide răcite cu plumb.

Articole publicate

Articole indexate Web Of Science

[1] **Ivan, A**., Zobnin, V., Eichler, R., Vögele, A., Herrmann, D., Dressler, R., & Neuhausen, J. (2026). *Evaporation of tellurium from liquid lead–bismuth eutectic studied by the transpiration method*. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**. https://doi.org/10.1007/s10967-026-10858-4 Q3 – JIF: 1.6

[2] **Ivan, A**., Tarantino, M., Abrudeanu, M., Diaconu, D., Gugiu, D. (2025). *Assessment of volatile radionuclide release in the ALFRED lead-cooled fast reactor.* **Journal of Nuclear Engineering**, 6(3), 36. https://doi.org/10.3390/jne6030036 Q3 – JIF: 1.2

[3] **Ivan, A**., Abrudeanu, M., Tarantino, M., Gugiu, D., Diaconu, D., Mirita, D. (2025). *Trace-level impurity quantification in lead-cooled fast reactors using ICP-MS: methodology and challenges.* **Reviews in Analytical Chemistry,** 44(1), 20250088. https://doi.org/10.1515/revac-2025-0088 Q2 – JIF: 3.8

[4] **Ivan, A**., Hororoi, M., Arva, M., Mincu, M., Corbescu, B., Gugiu, D., Vîlcu, A. (2025). Experimental facility for noble gas transport in liquid lead. *U.P.B. Scientific Bulletin, Series B, Chemistry and Materials Science*, *87*(1), 121–133. Available online: https://www.scientificbulletin.upb.ro/static/pdfs/fullf57_999284.pdf Q4 – JIF: 0.3

[5] **Ivan, A**., Abrudeanu, M, Arva, M., Enache D., Călin S., Mincu, M., Hororoi, M. (2026) *Noble gas transport in argon cover gas conditions for ALFRED lead cooled fast reactor* – accepted for publication in **Romanian Journal of Physics** Q2 – JIF:1.9

[6] Zivadinovic, I., Neuhausen, J., **Ivan, A**., Dressler, R., Steinegger, P. (2024). *The influence of impurities on the evaporation behaviour of polonium from liquid Pb–Bi eutectic at high temperatures.* **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry.** https://doi.org/10.1007/s10967-024-09823-w Q3 – JIF: 1.6

Participări conferințe

[1] **Ivan, A**., Gugiu, D., Hororoi, M., Mincu, M., Corbescu, B., & Vîlcu, A. (2023). Review of experimental studies on the behaviour of volatile elements from lead and LBE. Proceedings of the 14th Biennial International Conference on Sustainable Development through Nuclear Research and Education, Mioveni, Romania.

[2] **Ivan, A.,** Abrudeanu, M., Gugiu, D., Diaconu, D., Tarantino, M., Grasso, G. (2022). LFR technology – pillar for sustainable energy. Proceedings of the International Conference Zilele ASTR, Petroșani, Romania.

[3] **Ivan, A**., & Gugiu, D. (2021). Polonium evaporation in LFR and an experimental device for testing absorbent materials. Proceedings of the 13th International Conference on Sustainable Development through Nuclear Research and Education, Mioveni, Romania.

[4] M. Nitoi, D. Gugiu, **A. Ivan**, M. Apostol, M. Constantin - RATEN ICN Contributions to ANSELMUS Project - The 15th Biennial International Conference on Sustainable Development through Nuclear Research and Education, Book of abstracts, 29-31 May, 2024, Mioveni, Romania

Alte contribuții științifice (Rapoarte și publicații instituționale)

[1] **Ivan, A**., Neuhausen, J., Zobnin, V., Vögele, A. (2022). Annual Report of the Laboratory of Radiochemistry / Evaporation of Tellurium from liquid Lead-Bismuth Eutectic using the transpiration method (LRC Annual Report, pp. 56–57). Paul Scherrer Institute. https://www.psi.ch/en/lrc/annual-reports

[2] Zobnin, V., **Ivan, A**. M., Neuhausen, J., Vögele, A., Eichler, R. (2022). **Annual Report of the Laboratory of Radiochemistry**/Evaporation of tellurium from liquid lead-bismuth eutectic studied using the thermosublimatography method (pp. 50–51). Paul Scherrer Institute. https://www.psi.ch/en/lrc/annual-reports

[3] M. Witschi, J. Neuhausen, I. Zivadinovic, **A. Ivan**, A. Vogele, V. Zobnin, R. Eichler, "A thermosublimatography study for volatilization and deposition of refractory metals and their compounds", **Annual Report 2022, Laboratory of Radiochemistry**, pag. 52-54, PSI Villigen, Switzerland https://www.psi.ch/en/lrc/annual-reports

[4] Liu, L., Zivadinovic, I., Herrmann, D. P., Vögele, **A., Ivan**, A., Neuhausen, J. (2023). Annual Report of the Laboratory of Radiochemistry / Evaporation behavior of cesium and iodine from lead-bismuth eutectic revealed by thermosublimatography (pp. 54–55). https://www.psi.ch/en/lrc/annual-reports

Activitate științifică și implicare în cercetare

Participări la proiecte de cercetare internaționale și naționale

[1] Euratom Research and Training Programme (EURATOM) Project: *ANSELMUS* – Grant Agreement No. 101061185. *Https://www.anselmus.eu/en*. European Union. Advanced Nuclear Safety and Engineering Modelling for Licensing Support. Retrieved 17 February 2026, from https://www.anselmus.eu/en

- Pachet de lucru WP3: Validarea sistemelor de securitate
- Obiectiv principal (Task 3.2): Detecția defectelor de teacă a elementelor combustibile
- Sub-task 3.2.2: Investigarea transportului gazelor nobile printr-o coloană de Pb

[2] 4ALFRED Project *Research activities and experimental infrastructure for demonstration of lead-cooled fast reactor technology* Funded by PoCIDIF Programme (2021–2027).

Responsabil cu dezvoltarea și implementarea instalațiilor experimentale Meltin'Pot dedicate studierii scenariilor de accident sever în reactoarele de GenIV-LFR.

Stagii de formare și burse internaționale

[3] International Atomic Energy Agency (IAEA) Fellowship Training program in nuclear power reactors (FSROM9038, 2105664) - 1 septembrie 2022 – 28 februarie 2023

- Stagiu de pregătire la Paul Scherrer Institute (PSI), Villigen, Switzerland
- Focus: comportamentul de eliberare a elementelor radioactive din metale grele lichide.