

ОЧИСТКА ЖИДКОМЕТАЛЛИЧЕСКИХ И СОЛЕВЫХ СРЕД ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ОПЕРАЦИЙ ПЕРЕРАБОТКИ ОЯТ

А.С. Щепин, А.М. Кощев, И.В. Кузнецов, М.Ю. Каленова, И.М. Мельникова
*АО «Ведущий научно-исследовательский институт химической технологии»
115409, Москва, Каширское ш., д. 33*

Р

Работа посвящена изучению процесса регенерации жидкометаллической среды, используемой при пироэлектрохимической переработке отработавшего смешанного уран-плутониевого нитридного топлива, нарабатываемого реакторной установкой на быстрых нейтронах. Исследованы взаимодействие жидкого кадмия со шламом, образующимся при анодном растворении керамических нитридных таблеток в среде расплава $3\text{LiCl}-2\text{KCl}$, а также возможность его очистки методом фильтрации от индивидуальных металлических продуктов деления. Методом сканирующей электронной микроскопии определено, что металлический продукт сложен несколькими взаимопрорастающими фазами. Установлено, что при контакте полиметаллического сплава, имитирующего анодный шлак, с расплавом жидкометаллическая фаза насыщается до 0,025 мас.% Pd, 0,01 мас.% Rh за 50 часов при 500°C , цирконий при этом образует нерастворимый дисперсный интерметаллид состава ZrCd_3 . Металлические молибден и рений не смачиваются кадмием, и могут быть извлечены на ~ 99% с помощью стальной фильтровой сетки П200 полотняного плетения. Эффективности фильтрации порошков рутения и палладия не превысили 54,3 и 13,1 мас.% соответственно ввиду частичного растворения и утоньшения частиц, что будет приводить к насыщению жидкометаллической фазы и необходимости очистки ее альтернативными методами.

Ключевые слова: анодный шлак, ЗЯТЦ, фильтрующий элемент, $3\text{LiCl}-2\text{KCl}$, электролизер, ОЯТ, интерметаллид.

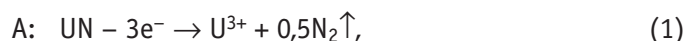
ВВЕДЕНИЕ

В рамках Российской программы по ускоренному развитию атомной энергетики, ориентированной на замыкание ядерного топливного цикла (ЗЯТЦ), создается опытно-демонстрационный энергокомплекс, включающий в себя энергоблок с реактором на быстрых нейтронах БРЕСТ-ОД-300, модуль фабрикации-рефабрикации топлива, модуль переработки (МП) и обращения с радиоактивными отходами (РАО) [1, 2]. Переработку отработавшего ядерного топлива (ОЯТ) с высоким выгоранием и коротким временем выдержки планируется осуществлять по комбинированной технологической схеме, включающей в себя пироэлектрохимические и гидрометаллургические переделы [3 – 5].

На ранних этапах разработки предполагалось, что в качестве одной из головных операций будет использоваться электрорафинирование в эвтектическом расплаве со-

© А.С. Щепин, А.М. Кощев, И.В. Кузнецов, М.Ю. Каленова, И.М. Мельникова, 2021

лей $3\text{LiCl}-2\text{KCl}$ при температуре $450 - 500^\circ\text{C}$ [3 – 14]. Таблетки смешанного нитридного уран-плутониевого (СНУП) ОЯТ подвергались электрохимическому растворению на жидкометаллическом кадмиевом катоде. Целевые компоненты, представленные актинидами, переходили в расплав в форме хлоридов, а затем восстанавливались на катоде с образованием коллективного металлического продукта согласно уравнениям



Щелочные, щелочноземельные и редкоземельные металлы насыщали электролит. Благородные и «полублагородные» продукты деления (ПД), включая молибден, технеций, рутений, родий, палладий, согласно термодинамическим расчетам, должны были формировать анодный шлак – нерастворимую дисперсную металлическую фазу, накапливающуюся в жидком кадмии. По мере увеличения содержания отдельных изотопов их тепловыделение могло привести к нежелательному изменению параметров электрохимического процесса, перегреву и вскипанию жидкометаллического анода. В качестве основного решения предлагалось разработать технологию фильтрации, при реализации которой содержимое электролизера, включая металлическую и солевую фазы, пропускать через фазоразделительную перегородку. Методы рафинирования, основанные на фильтрации расплавов, широко применяются в металлургическом производстве при очистке металлов и получении литых изделий из них [15, 16].

Важно отметить, что в технологии пироэлектрохимического передела переработки ОЯТ процесс электрорафинирования исключили из технологической схемы ввиду невозможности обеспечения необходимой производительности единичного аппарата. При задании необходимой плотности тока на аноде таблетки ОЯТ покрывались нерастворимыми токоизолирующими пленками, состоящими из соединений вида U_2N_3 и UNCl [17], препятствующими нормальному протеканию процесса. Впоследствии электрохимический передел заменили процессом «мягкого» хлорирования расплавом $\text{CdCl}_2-\text{LiCl}-\text{KCl}$ [17 – 19]. Тем не менее, исследование процесса фильтрационной очистки может представлять интерес для смежных отраслей промышленности, использующих в своей производственной практике жидкометаллические и расплавленные солевые среды.

Целью исследования является изучение процесса очистки кадмия от анодного шлама. В ходе работы изучены свойства имитатора анодного шлама и его устойчивость в расплаве кадмия, синхронная фильтрационная очистка кадмия и солевого электролита от неактивных компонентов имитатора анодного шлама.

ОБОРУДОВАНИЕ И МАТЕРИАЛЫ

Синтез неактивных образцов, имитирующих анодный шлак, осуществлялся в электродуговой печи 5 SA (Centorr Vacuum Industries, США). В качестве имитатора технеция использовался рений, сходство химических свойств которого обусловлено близостью атомного радиуса вследствие лантаноидного сжатия электронной оболочки [20]. Ввиду неопределенности поведения циркония в рассматриваемой металлической системе исследования проводились на двух сплавах – как с добавлением элемента, так и без него. Составы представлены в табл. 1.

Эксперименты по фильтрационной очистке проводились на лабораторной установке с инертной атмосферой, исключающей взаимодействие электролита $3\text{LiCl}-2\text{KCl}$ с кислородом воздуха и водяными парами. Внутри объема, заполненного аргоном марки ВЧ, размещались две вертикальные печи сопротивления, в одной из них устанавливалась

кварцевая трубка с алундовым тиглем для расплава, в другой – трубка с закрепленным фильтром и приемным тиглем в нижней части. К печи с фильтром подводился вакуум. Схема лабораторной установки представлена на рис. 1.

Таблица 1

Состав исследуемых образцов имитаторов анодного шлама

Образец	Содержание элементов, мас. %					
	Re	Mo	Zr	Ru	Rh	Pd
Сплав-1	6,1	24,1	20,1	24,1	7,1	18,5
Сплав-2	7,7	30,1	0,0	30,1	8,9	23,1

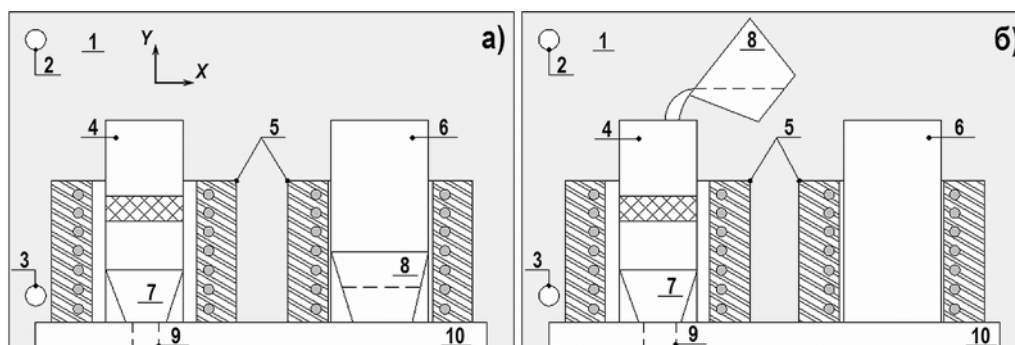


Рис. 1. Схема лабораторной установки: а) – в процессе нагрева и расплавления; б) – в процессе слива расплава. 1 – камера сухого бокса; 2 – отверстие откачки воздуха; 3 – подача аргона; 4 – кварцевая трубка с фильтром; 5 – вертикальные печи сопротивления; 6 – кварцевая трубка с тиглем; 7 – тигель алундовый для приема расплава после фильтра; 8 – тигель алундовый с расплавом; 9 – патрубок для откачки воздуха; 10 – керамическая подставка

По результатам серии предварительных экспериментов с металлическими сетками и керамическими пористыми фильтрами в качестве оптимального вида фазоразделительной перегородки была выбрана безъячейковая сетка из нержавеющей стали П200 полотняного плетения [21].

Строение и состав металлических фаз изучались на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) JSM-5300 (JEOL Ltd., Япония) с энергодисперсионным спектрометром ISIS (LinkAnalytical, Великобритания). Химический анализ проводился на эмиссионном спектрометре индуктивно связанной плазмой 725 ICP-OES (Agilent, США/Австралия).

МЕТОДИКА ВЫПОЛНЕНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

На первом этапе исследовались свойства имитатора анодного шлама. Состав реального продукта показан в табл. 2; он представлен, в основном, металлами платиновой группы, цирконием, молибденом и технецием. Присутствие следов щелочных металлов, урана и хлора обусловлено частичным захватом солевого электролита.

Для изучения взаимодействия анодного шлама с кадмием из полученных в электродуговой печи металлических слитков вырезали по три кубика со стороной 7 мм и весом ~ 1,4 г каждый. Один из них использовался в качестве эталона для визуальной оценки внешних изменений, два – выдерживались в расплавленном кадмий (200 г) под слоем 3LiCl-2KCl (50 г) в течение 50-ти часов при температуре 500°C. Полученный контактный расплав передавался на химический анализ для оценки миграции компонентов шлама в кадмий. Часть имитатора использовалась для исследования микроструктуры материала.

На следующем этапе проводились эксперименты по фильтрации расплавов кадмия с металлическими порошками, имитирующими компоненты анодного шлама.

Таблица 2

Характеристика анодного остатка (полугодичная выдержка ОЯТ)

Элемент	Содержание в осадке, мас. %	Активность, Бк/г осадка	Энерговыделение, кВт/г осадка
Tc	5,79	3,71E11	9,91E-6
Mo	22,68	4,25E-0,4	3,68E-20
Zr	18,56	4,50E15	6,16E-1
Ru	21,94	2,29E16	2,05E-1
Rh	6,60	2,27E16	5,45E0
Ag	1,80	1,34E14	5,98E-2
Pd	17,30	1,27E10	1,89E-8
C	0,57	1,89E13	1,50E-4
K	1,20	-	-
Li	0,31	-	-
U	0,16	-	-
Cl	3,09	-	-
Всего	100	5,03E16	6,33E0

В печь с кварцевой трубкой большего диаметра помещался алундовый тигель с навеской кадмия 150 г с добавлением компонентов имитатора анодного остатка (каждого компонента по 5 г в виде порошков индивидуальных металлов). Печь нагревалась до температуры 490 – 500°C. По расплавлению кадмия металл выдерживался под слоем соли 3LiCl-2KCl (50 г) от двух до четырёх часов в зависимости от распределения имитаторов в кадмии. Затем металл и соль сливались на предварительно разогретый до 380 – 390°C фильтр, что обеспечивало отсутствие кристаллизации расплава и флюса на фазоразделительной перегородке. Прохождение расплава через сетку затруднялось его вязкостью, в связи с чем опыт проводился с созданием разрежения. Тем не менее, часть материала оставалась на фильтре в виде оксидной пленки. По завершении операции сетка извлекалась и взвешивалась.

ОБСУЖДЕНИЯ И РЕЗУЛЬТАТЫ

При исследовании имитаторов анодного шлама методом СЭМ выяснилось, что в образце Сплав-1 выделяются три зоны: верхняя, центральная и нижняя. Их фото в отраженных электронах показаны на рис.2, а состав – в табл. 3.

Таблица 3

Состав зон образца имитатора анодного шлама по данным СЭМ и РСМА

Элемент	Содержание, масс. %				Среднее значение
	Состав шихты	Верхняя зона	Центральная зона	Нижняя зона	
Zr	19,8	23,83	14,55	17,87	19,19
Mo	23,7	15,52	32,83	20,80	24,75
Ru	23,7	21,32	28,25	19,63	24,79
Rh	6,7	8,79	4,51	5,54	6,65
Pd	18,2	28,08	11,44	18,48	19,76
Re	6,05	2,46	8,45	5,4	5,46

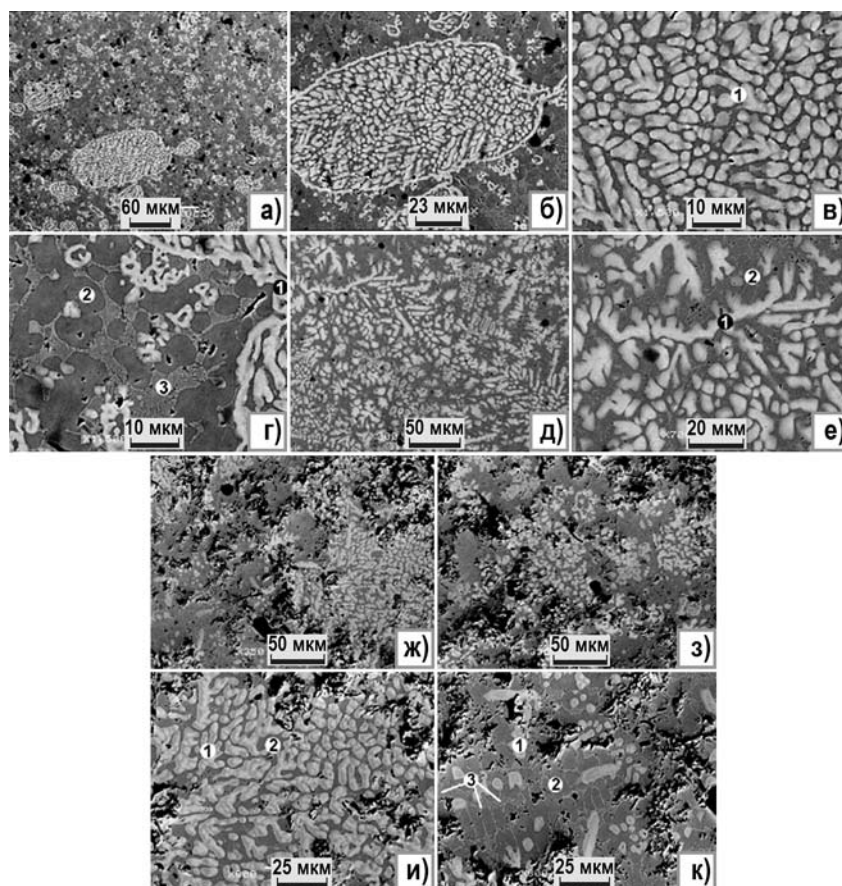


Рис. 2. СЭМ-изображения строения различных зон образца Сплав-1: а), б), в), г) – верхняя зона; д), е) – центральная зона; ж), з), и), к) – нижняя зона. 1 – фаза-1; 2 – фаза-2; 3 – криптозернистый агрегат со структурой распада; чёрные включения – поры

Как видно из таблицы, все три зоны по среднему значению близки к исходному составу. На исследуемых участках присутствуют по две интерметаллидные фазы: фаза-1 – доминирующая (светло-серая), концентрируется в виде изометричной формы размером от 20 до 150 мкм. Каркасом, «удерживающим» фазу-1, является фаза-2. Основу верхней и нижней зон составляет фаза-2, образующая выделения округлой формы размером 5 – 15 мкм. В центральном участке образца обе фазы развиты примерно в равных количествах так же, как и в верхней и нижней зонах. В таблице 4 представлен состав фаз для каждой зоны.

Таблица 4
Состав фаз в разных зонах имитатора анодного шлама (данные СЭМ и РСМА)

Элемент	Содержание, мас. %					
	Верхняя зона		Центральная зона		Нижняя зона	
	Фаза-1	Фаза-2	Фаза-1	Фаза-2	Фаза-1	Фаза-2
Zr	1,43	37,51	0,90	36,90	1,80	36,15
Mo	51,75	1,4	50,67	2,48	51,16	1,56
Ru	27,74	24,47	24,49	28,77	29,68	27,36
Rh	0	11,27	0	12,34	0	12,11
Pd	1,69	25,11	1,13	19,32	1,38	22,24
Re	17,39	0	22,62	0	15,99	0

Как видно, фаза-1, в основном, состоит из молибдена; доли циркония и палладия колебались в пределах 1 – 1,8 мас.%. Фаза-2 представлена преимущественно цирконием, палладием и родием. Молибден содержится в малых количествах (1 – 2,5 мас.%).

Поэлементное картирование включений интерметаллидов в центральной зоне образца показано на рис. 3.

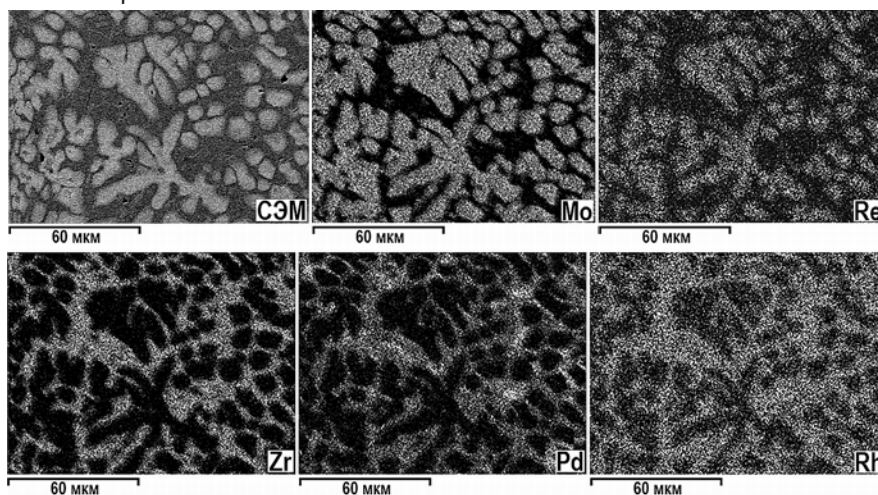


Рис. 3. Распределение элементов в центральной зоне образца Сплав-1 по площади в характеристическом излучении

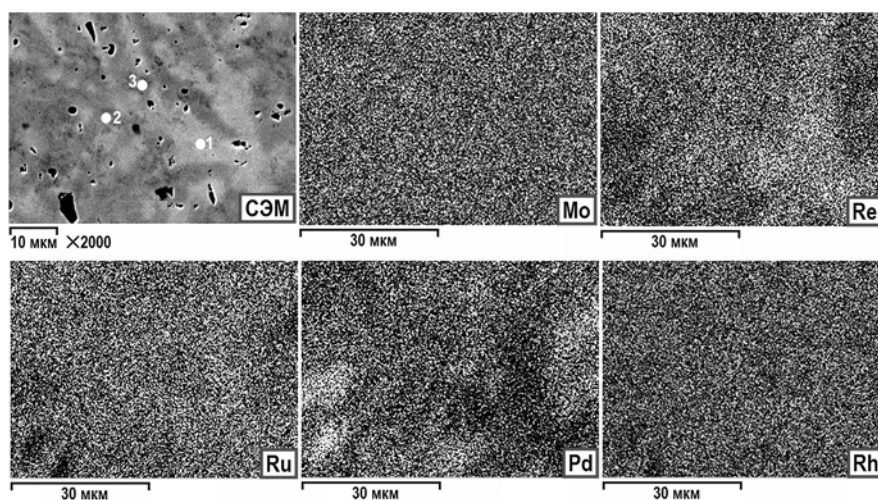


Рис. 4. Распределение элементов образца Сплав-2 по площади в характеристическом излучении

На рисунке 4 представлены общий вид строения образца Сплав-2 и поэлементное картирование. Цифрами 1 – 3 указаны точки рентгеноспектрального микроанализа. Как видно, молибден, рений, рутений, палладий и родий распределены однородно. В таблице 5 показаны химические составы выявленных фаз.

Из представленных данных можно заключить, что составы фаз 2 и 3 не имеют принципиальных различий. Содержания палладия и родия от «серых» участков к «тёмно-серым» изменяется с 22 до 19 мас.% и с 5,5 до 8,3 мас.% соответственно. Наиболее «светлая» фаза-1 предсказуемо обогащена ядрами тяжелого элемента – рения [22, 23].

Во время выдержки образцов в расплаве кадмия под флюсом проводился отбор проб жидкометаллической фазы, по результатам анализов которых были построены графики выщелачивания, представленные на рис. 5.

Таблица 5

Состав интерметаллидных фаз образца Сплав-2 по данным РСМА

Элемент	Содержание, мас. %			Среднее значение	
	Состав шихты	Фаза-1	Фаза-2		Фаза-3
Mo	30,10	27,41	30,59	30,85	29,74
Ru	30,10	40,36	34,47	34,28	34,80
Rh	8,90	5,50	5,48	8,32	7,05
Pd	23,10	12,45	22,00	19,03	19,14
Re	7,70	14,28	7,46	7,53	9,24
Итого	99,9	100	100	100,01	99,97

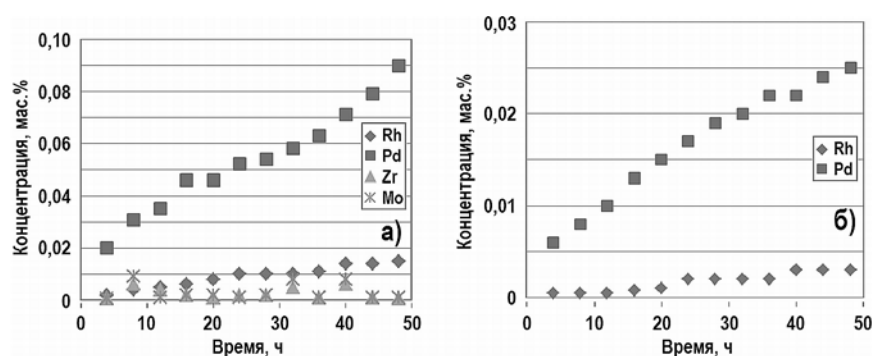


Рис. 5. Изменение концентрации металлов в расплаве кадмия: а) – при выдержке сплава с цирконием (Сплав-1); б) – при выдержке образца Сплав-2

Из образца Сплав-1 (см. рис. 5а) в расплав переходят, в основном, палладий и родий (до 0,07 и 0,015 мас. % соответственно), цирконий, молибден тоже обнаружены в кадмии, но в следовых количествах. В случае образца Сплав-2 расплав кадмия обогащался только палладием и родием, что свидетельствует о большей устойчивости продукта в сравнении со шламом, содержащим цирконий. Внешний вид образцов со стороной 7 мм, выдержанных в расплаве кадмия при 500°С на протяжении 50-ти часов, показан на рис. 6.

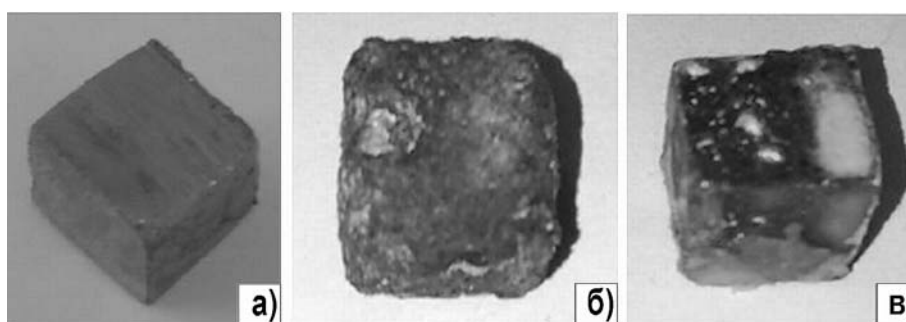


Рис. 6. Внешний вид образцов со стороной 7 мм до и после выдержки: а) – исходный образец; б) – образец Сплава-1 после выдержки; в) – образец Сплава-2 после выдержки

Можно заметить, что исходный цвет образца Сплав-2 изменился на «черный», однако грани и ребра сохранили свои очертания. На кубике из Сплава-1, содержащего цирконий, наблюдаются каверны, ребра скруглены, поверхность покрыта черным порошкообразным налётом. По результатам анализа установлено, что дисперсный материал представляет собой фазу-1 и интерметаллид $ZrCd_3$, что косвенно свидетельствует о взаимо-

действии фазы-2 с кадмием, сопровождающимся миграцией палладия и родия в расплав.

Можно констатировать, что в случае образования анодного осадка в виде коллективного сплава фильтрационная очистка жидких сред электрорафинирования ОЯТ позволит удалить только часть ПД, не образующих истинных растворов с кадмием. Палладий и, в меньшей степени, родий будут переходить в анод и постепенно накапливаться в нем, что впоследствии потребует использования принципиально иного подхода для очистки жидкометаллической среды. В качестве такого решения может быть предложена вакуумная дистилляция или отгонка, широко применяемая для очистки металлов, характеризующихся низкой температурой кипения [24 – 26].

При фильтрации системы Cd-Mo расплавленные кадмий и соль прошли через фильтр, эффективность отделения молибдена составила 99%, оставшиеся 50 мг металлического порошка распределились в электролите. На рисунке 7 представлен внешний вид фильтра и двухфазного слитка высотой 20 мм после эксперимента.

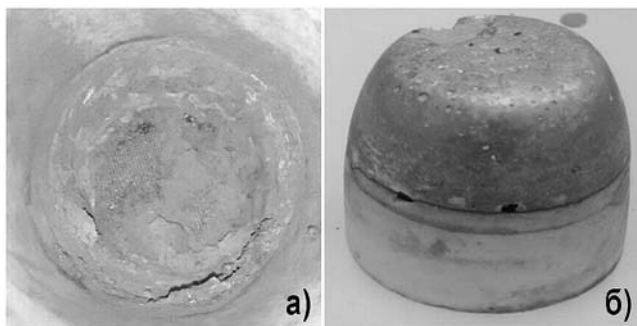


Рис. 7. Внешний вид фильтровальной сетки П200 и слитка после эксперимента: а) – фильтр П200; б) – слиток высотой 20 мм после фильтра П200

В случае системы Cd-Mo-Re-Ru-Pd расплавы кадмия и электролита также отфильтровывались беспрепятственно. Масса очищенного металла составляла 127,9 г, а осадка на фильтре – 24,2 г. Эффективности улавливания на перегородке палладия и рутения не превысили 13,1 и 54,3% соответственно, что связано с утоньшением порошков вследствие их частичного растворения в кадмии. Молибден и рений, очевидно, не взаимодействующие с расплавом, отделились практически полностью в количестве ~ 99,3% каждый.

ВЫВОДЫ

В результате проведенной работы установлено, что в случае образования ПД коллективного сплава в процессе электрорафинирования очистка анодного кадмия методом фильтрации позволит удалить только часть ПД. Цирконий, образующий интерметаллид состава $ZrCd_3$, молибден и технеций, не смачиваемые кадмием, могут быть удалены из расплава с помощью фазоразделительной перегородки на основе стальной фильтровой сетки типа П200. Степени извлечения Mo и Re составляют более 99% при использовании сетки типа П200. В случае совместной фильтрации металлической и солевой фаз проскок ассимилируется электролитом, укрупнения частиц не происходит, но они могут собираться в агломераты.

Достигнутые эффективности фильтрации порошков Pd и Ru не превысили 13,1 и 54,3 мас.%, что обусловлено их утоньшением вследствие частичного растворения. Переходящие в расплав палладий и, в меньшей степени, родий будут накапливаться в кадмии с течением времени, повышая тепловыделение, что потребует использования принципиально иного метода рафинирования, например, вакуумной дистилляции. Показано, что металлический расплав, контактирующий с коллективным сплавом ПД, насыщается Rh и Pd до 0,01 и 0,025% соответственно за 50 часов при 500°C.

Литература

1. Адамов Е.О., Алексахин Р.М., Большов Л.А. и др. Проект «Прорыв» – технологический фундамент для крупномасштабной ядерной энергетике. // Известия РАН. Энергетика. – 2015. – № 1. – С. 5-13.
2. Алексахин Р.М., Спиринов Е.В., Соломатин В.М., Спиридонов С.И. Некоторые экологические аспекты сооружения опытно-демонстрационного энергокомплекса. // Атомная энергия. – 2016. – Т. 120. – № 6. – С. 312-318. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10512-016-0146-3>.
3. Шадрин А.Ю., Двоеглазов К.Н., Масленников А.Г. и др. РН-процесс – технология переработки смешанного уран-плутониевого топлива реактора БРЕСТ-ОД-300. // Радиохимия. – 2016. – Т. 58. – № 3. – С. 234-241. DOI: <https://doi.org/10.1134/S1066362216030085>.
4. Шадрин А.Ю., Двоеглазов К.Н., Иванов В.Б., Волк В.И., Шаталов В.В. Химико-технологические вопросы замыкания топливного цикла с реакторами на быстрых нейтронах. // ВАНТ. Серия: Материаловедение и новые материалы. – 2014. – № 1 (76). – С. 69-80.
5. Goff Michael. Electrochemical Processing of Spent Nuclear Fuel. / Proc. of the Nuclear Regulatory Commission Seminar. – Rockville, MD. – March 25, 2008. Электронный ресурс: http://www.ne.doe.gov/pdfFiles/Goff_Electrochemicalposting.pdf (дата доступа 20.06.2021).
6. Tadafumi Koyama, Takatoshi Hijikata, Takeshi Yokoo, Tadashi Inoue. Development of Engineering Basis for Industrialization of Pyrometallurgical Reprocessing. / Global 2007, Boise, Idaho, September 9-13, 2007. – PP. 1038-1043.
7. Goff K.M., Wass J.C., Marsden K.C., Teske G.M. Electrochemical Processing of Used Nuclear Fuel. // Nuclear Engineering And Technology. – 2011. – Vol. 43. – No. 4. – PP. 335-342. DOI: <https://doi.org/10.5516/NET.2011.43.4.335>.
8. Brunsvold A.R., Roach P.D., Westphal B.R. Design and Development of a Cathode Processor for Electrometallurgical Treatment of Spent Nuclear Fuel. / Proc. of the ICONE 8: VIII-th International conference on Nuclear Engineering. April 2-6, 2000. – Baltimore, MD USA. – 13 p.
9. Goff Michael. Electrochemical Processing of Spent Nuclear Fuel. / Idaho National Laboratory. Nuclear Regulatory Commission Seminar. – Rockville, MD. – March 25, 2008. – 32 p.
10. Lineberry M.J., Phipps R.D., McFarlane H.F. Status of IFR Fuel Cycle Demonstration. – Argonne National Laboratory-West. – Aug. 30, 1993. – OSTI. – 10 p.
11. Westphal Brian R. et al. On the Development of a Distillation Process for the Electrometallurgical Treatment of Irradiated Spent Nuclear Fuel. // Nuclear Engineering and Technology. – 2008. – Vol. 40. – No. 3. PP.163-174. DOI: <https://doi.org/10.5516/NET.2008.40.3.163>. Электронный ресурс: <http://article.nuclear.or.kr/jknsfile/v40/JK0400163.pdf> (дата доступа 20.06.2021).
12. Prototype Cathode Processor (PCP) – Nuclear Engineering Division (Argonne). Электронный ресурс: <http://www.ne.anl.gov/facilities/pcp/> (дата доступа 20.06.2021).
13. Westphal B.R., Price J.C., Vaden D. Engineering-Scale Distillation of Cadmium for Actinide Recovery. // J. Alloys Comp. – 2007. – Vol. 444. – P. 561. – Idaho National Laboratory, Idaho Falls ID 83415 USA. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2007.02.072>.
14. Осипенко А.Г., Нечаев П.И., Галиев Р.С., Погляд С.С. Опыт вторичного восстановления актинидов в расплаве LiCl-Li₂O. / Сборник тезисов «Радиохимия 2018». – М.: Межведомственный научный совет по радиохимии при Президиуме РАН и Госкорпорации «Росатом», 2018. – С. 309.
15. Бабашов В.Г., Варрик Н.М., Карасева Т.А. Пористая керамика для фильтрации расплавов металлов и горячих газов (обзор). // Труды ВИАМ. – 2020. – № 8 (90). – С. 54-63. DOI: <https://doi.org/10.18577/2307-6046-2020-0-8-54-63>.

16. Сидоров В.В., Мин П.Г., Фоломейкин Ю.И., Вадеев В.Е. Влияние скорости фильтрации сложнелегированного никелевого расплава через пенокерамический фильтр на содержание примеси серы в металле. // *Электротехнология*. – 2015. – № 5. – С. 12-15. DOI: <https://doi.org/10.1134/S0036029515060142>
17. Zhitkov A., Potapov A., Karimov K., Shishkin V., Dedyukhin A., Zaykov Yu. Interaction between UN and CdCl₂ in Molten LiCl-KCl Eutectic. I. Experiment at 773 K. // *Nuclear Engineering and Technology*. – 2020. – Vol. 52. – No. 1. – PP. 123-134. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.net.2019.07.006>.
18. Осипенко А.Г. Получение хлорида урана (III) мягким хлорированием в расплаве хлоридов лития и калия. / Научный годовой отчет АО «ГНЦ НИИАР» (отчет об основных исследовательских работах, выполненных в 2016 г.). Под общ. ред. В.В. Калыгина. – Димитровград: НИИАР, 2017. – С. 139-140.
19. Потанов А.М., Каримов К.Р., Шишкин В.Ю., Зайков Ю.П. Взаимодействие UN+CdCl₂ в среде расплавленной эвтектики LiCl-KCl. Эксперимент и термодинамическое моделирование. // *Труды Кольского научного центра РАН*. – 2018. – Т. 9. – № 2-1. – С. 431-434.
20. Тананаев И.Г., Ровный С.И., Мясоедов Б.Ф. Технеций. (Библиотека молодого радиохимика). Учеб. пособ. для вузов. – Озерск: РИЦ ВРБ ФГУП «ПО «Маяк», 2006. – 82 с.
21. ГОСТ 3187-76. Сетки проволочные тканые фильтровые. Технические условия. – М.: ИПК Издательство стандартов, 2003. – 7 с. Электронный ресурс: <https://rosstandart.msk.ru/gost/001.077.140.065/gost-3187-76/> (дата доступа 20.06.2021).
22. Reed S.J.B. Electron Microprobe Analysis and Scanning Electron Microscopy in Geology. – Cambridge University Press, New York, 2-nd ed., 2005. – 216 p. DOI: <https://doi.org/10.1017/CB09780511610561>.
23. Кристал М.М., Ясников И.С., Полуин В.И., Филатов А.М., Ульянчиков А.Г. Сканирующая электронная микроскопия и рентгеноспектральный микроанализ в примерах практического применения. Учебн. пособ. для вузов. – М.: Техносфера, 2009. – 206 с.
24. Коваль А.А. Анализ процесса вакуумной дистилляции металлов. // *Вестник Димитровградского инженерно-технологического института*. – 2016. – № 3 (11). – С. 29-38.
25. Володин В.Н., Храпунов В.Е., Бурабаева Н.М., Рузахунова Г.С., Марки И.А. Рафинирование черного кадмия с попутным извлечением таллия. // *Цветные металлы*. – 2013. – № 1 (841). – С. 48-52.
26. Tetsuya Kato et al. Distillation of Cadmium from Uranium-Plutonium-Cadmium Alloy. // *Journal of Nuclear Materials*. – 2005. – Vol. 340. – PP. 259-265. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2004.12.002>.

Поступила в редакцию 26.06.2021 г.

Авторы

Щепин Андрей Станиславович, ведущий инженер
E-mail: a.s.schepin@gmail.com

Кощеев Андрей Михайлович, научный сотрудник
E-mail: andreyko@bk.ru

Кузнецов Иван Владимирович, начальник лаборатории, кандидат техн. наук
E-mail: ivan7501966@mail.ru

Каленова Майя Юрьевна, начальник отделения
E-mail: vgot@vniiht.ru

Мельникова Ирина Михайловна, младший научный сотрудник
E-mail: irina.sokolova95@yandex.ru

**SNF PROCESSING ELECTROCHEMICAL OPERATIONS:
LIQUID-METAL AND SALT MEDIUM PURIFICATION**

Shchepin A.S., Koshcheev A.M., Kuznetsov I.V., Kalenova M.Yu., Melnikova I.M.

Leading Scientific Research Institute of Chemical Technology JSC
33 Kashirskoe Hwy, 115409 Moscow, Russia

ABSTRACT

The paper investigates the process of regeneration of a liquid metal medium used in the pyroelectrochemical reprocessing of spent mixed uranium-plutonium nitride fuel produced by a fast neutron reactor. The investigation concerns the interaction of liquid cadmium with sludge formed during the anodic dissolution of ceramic nitride pellets in a 3LiCl-2KCl melt medium as well as the possibility of its purification by filtration from individual metal fission products. Anode sludge is represented by fission products of the platinum group, zirconium, molybdenum and technetium. It was determined by scanning electron microscopy that the metal product is composed of several intergrowth phases. It was found that upon contact of a polymetallic alloy simulating anode sludge with a melt, the liquid metal phase is saturated to 0.025 wt% Pd, 0.01 wt% Rh for 50 hours at 500°C, while zirconium forms an insoluble dispersed intermetallic compound ZrCd₃. Powders of molybdenum and technetium, which are not wetted with cadmium, can be completely removed using a filter mesh of plain weaving of the P-200 type; when the metal and salt phases are processed together, these metals are assimilated in the salt phase. It is also possible to remove zirconium from anodic cadmium by filtration. The filtration efficiency of ruthenium and palladium powders did not exceed 54.3 and 13.1 wt%, respectively, due to partial dissolution and thinning of particles, which will lead to saturation of the liquid metal phase and the need to purify it by alternative methods.

Key words: anode sludge, PFC, filter element, 3LiCl-2KCl, electrolyser, SNF, intermetallid.

REFERENCES

1. Adamov E.O., Aleksahin R.M., Bol'shov L.A., Dedul' A.V., Orlov V.V., Pershukov V.A., Rachkov V.I., Tolstouhov D.A., Troyanov V.M. The Breakthrough Project is a Technological Foundation for Large-Scale Nuclear Power. *Izvestiya RAN. Energetika*. 2015, no. 1. pp. 5-13 (in Russian).
2. Aleksahin R.M., Spirin E.V., Solomatin V.M., Spiridonov S.I. Some Environmental Aspects of the Construction of a Pilot Demonstration Power Complex. *Atomnaya Energiya*. 2016, v. 120, no. 6, pp. 312-318; DOI: <https://doi.org/10.1007/s10512-016-0146-3> (in Russian).
3. Shadrin A.Yu., Dvoeglazov K.N., Maslennikov A.G., Kashheev V.A., Tret'yakova S.G., Shmidt O.V., Vidanov V.L., Ustinov O.A., Volk V.I., Veselov S.N., Ishunin V.S. PH-Process is a Technology for Reprocessing Mixed Uranium-Plutonium Fuel from the BREST-OD-300 Reactor. *Radiokhimiya*. 2016, v. 58, no. 3, pp. 234-241; DOI: <https://doi.org/10.1134/S1066362216030085> (in Russian).
4. Shadrin A.Yu., Dvoeglazov K.N., Ivanov V.B., Volk V.I., Shatalov V.V. Chemical and Technological Issues of Closing the Fuel Cycle with Fast Reactors. *VANT. Ser. Materialovedeniye i Novye Materialy*. 2014, no. 1 (76), pp. 69-80 (in Russian).
5. Goff Michael. Electrochemical Processing of Spent Nuclear Fuel. *Proc. of the Nuclear Regulatory Commission Seminar. Rockville, MD. March 25, 2008*. Available at: http://shhshhshh.ne.doe.gov/pdfFiles/Goff_Electrochemicalposting.pdf (accessed Jun. 20, 2021).

6. Tadafumi Koyama, Takatoshi Hijikata, Takeshi Jokoo and Tadashi Inoue. Development of engineering basis for industrialization of Pyrometallurgical reprocessing. *Global 2007, Boise, Idaho, September 9-13, 2007*, pp. 1038-1043.
7. Goff K.M., Wass J.C., Marsden K.C., Teske G.M. Electrochemical Processing of Used Nuclear Fuel. *Nuclear Engineering And Technology*. 2011, v. 43, no. 4, pp. 335-342; DOI: <https://doi.org/10.5516/NET.2011.43.4.335>.
8. Brunsvold A.R., Roach P.D., Westphal B.R. Design and Development of a Cathode Processor for Electrometallurgical Treatment of Spent Nuclear Fuel. *Proc. of the ICONE 8: VIII-th International Conference on Nuclear Engineering. April 2-6, 2000*. Baltimore, MD USA, 2000, 13 p.
9. Goff Michael. Electrochemical Processing of Spent Nuclear Fuel. *Idaho National Laboratory. Nuclear Regulatory Commission Seminar. Rockville, MD. March 25, 2008*, 32 p.
10. Lineberry M.J., Phipps R.D., McFarlane H.F. Status of IFR Fuel Cycle Demonstration. *Argonne National Laboratory-West. – Aug. 30, 1993*. OSTI, 10 p.
11. Westphal Brian R. et al. On the Development of a Distillation Process for the Electrometallurgical Treatment of Irradiated Spent Nuclear Fuel. *Nuclear Engineering and Technology*. 2008, v. 40, no. 3, pp. 163-174; DOI: <https://doi.org/10.5516/NET.2008.40.3.163>. Available at: <http://article.nuclear.or.kr/jknsfile/v40/JK0400163.pdf> (accessed Jun. 20, 2021).
12. *Prototype Cathode Processor (PCP)* Nuclear Engineering Division (Argonne). Available at: <http://www.ne.anl.gov/facilities/pcp/> (accessed Jun. 21, 2021).
13. Westphal B.R., Price J.C., Vaden D. Engineering-Scale Distillation of Cadmium for Actinide Recovery. *J. Alloys Comp.* 2007, v. 444, p. 561. Idaho National Laboratory, Idaho Falls ID 83415 USA; DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2007.02.072>.
14. Osipenko A.G., Nechaev P.I., Galiev R.S., Poglyad S.S. Experience in the Secondary Reduction of Actinides in the LiCl-Li₂O Melt. *Proc. of the Conf. «Radiochemistry 2018» Moscow. Mezhdovedomstvenny Nauchny Sovet po Radiokhimii pri Prezidiume RAN i Goskorporatsii «Rosatom» Publ.*, 2018, p. 309 (in Russian).
15. Babashov V.G., Varrik N.M., Karaseva T.A. Porous Ceramics for Filtration of Molten Metals and Hot Gases (Review). *Trudy VIAM*. 2020, no. 8 (90), pp. 54-63; DOI: <https://doi.org/10.18577/2307-6046-2020-0-8-54-63> (in Russian).
16. Sidorov V.V., Min P.G., Folomeykin Yu.I., Vadeev V.E. Influence of the Filtration Rate of a Complex-Alloyed Nickel Melt through a Ceramic Foam Filter on the Content of Sulfur Impurities in the Metal. *Electrometallurgiya*. 2015, no. 5, pp. 12-15; DOI: <https://doi.org/10.1134/S0036029515060142> (in Russian).
17. Zhitkov A., Potapov A., Karimov K., Shishkin V., Dedyukhin A., Zaykov Yu. Interaction Between UN and CdCl₂ in Molten LiCl-KCl Eutectic. I. Experiment at 773 K. *Nuclear Engineering and Technology*. 2020, v. 52, no. 1, pp. 123-134; DOI: <https://doi.org/10.1016/j.net.2019.07.006> (in Russian).
18. Osipenko A.G. Obtaining Uranium (III) Chloride by Mild Chlorination in a Melt of Lithium and Potassium Chlorides. *Scientific Report GNTs NIIAR JSC, 2016, ed. by V.V. Kalygin*. Dimitrovgrad. NIIAR Publ., 2017, pp. 139-140 (in Russian).
19. Potapov A.M., Karimov K.R., Shishkin V. Yu., Zajkov Yu.P. Interaction of UN + CdCl₂ in the Medium of Molten Eutectic LiCl-KCl. Experiment and Thermodynamic Modeling. *Trudy Kol'skogo nauchnogo centra RAN*. 2018, v. 9, no. 2-1, pp. 431-434 (in Russian).
20. Tananaev I.G., Rovny S.I., Myasoedov B.F. *Technetium. (Yang Radiochemist Library)*. Ozersk. RITs VRB FGUP PO «Mayak» Publ., 2006, 82 p. (in Russian).
21. *GOST 3187-76. Wire Woven Filter Nets. Technical Conditions*. Available at: <https://rosstandart.msk.ru/gost/001.077.140.065/gost-3187-76/> (accessed Jun. 21, 2021) (in Russian).
22. Reed S.J.B. *Electron Microprobe Analysis and Scanning Electron Microscopy in Geology*. Cambridge University Press, New York, 2-nd ed., 2005, 216 p.; DOI: <https://doi.org/10.1017/CB09780511610561>.
23. Krishtal M.M., Yasnikov I.S., Polunin V.I., Filatov A.M., Uliyanenkov A.G. *Scanning*

Electron Microscopy and X-ray Spectral Microanalysis in Examples of Practical Application. Moscow. Tekhnosfera Publ., 2009, 206 p. (in Russian)

24. Koval' A.A. Analysis of the Process of Vacuum Distillation of Metals. *Vestnik Dimitrovgradskogo Inzhenerno-Tekhnologicheskogo Instituta*. 2016, no. 3 (11), pp. 29-38 (in Russian).

25. Volodin V.N., Khrapunov V.E., Burabaeva N.M., Ruzakhunova G.S., Marki I.A. Refining of Black-new Cadmium with Associated Extraction of Thallium. *Tsvetnyye Metally*. 2013, no. 1 (841), pp. 48-52 (in Russian).

26. Tetsuya Kato et al. Distillation of Cadmium from Uranium-Plutonium-Cadmium Alloy. *Journal of Nuclear Materials*. 2005, v. 340, pp. 259-265. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2004.12.002>.

Authors

Shchepin Andrey Stanislavovich, Leading Engineer

E-mail: a.s.schepin@gmail.com

Koshcheev Andrey Mikhailovich, Researcher

E-mail: anmiko@vniit.ru

Kuznetsov Ivan Vladimirovich, Head of Laboratory, Cand. Sci. (Engineering)

E-mail: ivan7501966@mail.ru

Kalenova Maya Yuryevna, Department Director

E-mail: vgot@vniit.ru

Melnikova Irina Mikhailovna, Junior Researcher

E-mail: irina.sokolova95@yandex.ru