

АТОМНАЯ ЭНЕРГЕТИКА

ATOMIC ENERGY

АТОМНО-ВОДОРОДНАЯ ЭНЕРГЕТИКА

ATOMIC-HYDROGEN ENERGY

Статья поступила в редакцию 31.08.15. Ред. рег. № 2317

The article has entered in publishing office 31.08.15. Ed. reg. No. 2317

УДК 533.9

ПЛАЗМОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ ОКСИДНЫХ КОМПОЗИЦИЙ УРАНА И ТОРИЯ ИЗ СМЕСЕВЫХ НИТРАТНЫХ РАСТВОРОВ

И.В. Шаманин, А.Г. Каренгин, И.Ю. Новоселов, В.В. Зубов

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
РФ 634050, Томск, пр. Ленина, 30
тел.: (3822) 606-112; e-mail: shiva@tpu.ru

doi: 10.15518/isjaee.2015.20.004

Заключение совета рецензентов: 07.09.15 Заключение совета экспертов: 14.09.15 Принято к публикации: 21.09.15

В статье представлены результаты исследования процесса получения оксидных композиций урана и тория в воздушной плазме из горючих водно-органических композиций на основе их смесевых нитратных растворов и этилового спирта (ацетона). Определены составы горючих композиций и режимы их обработки в воздушной плазме, обеспечивающие прямое и энергоэффективное получение оксидных композиций UO_2-ThO_2 . Полученные результаты могут быть использованы для создания плазменной технологии получения гомогенных оксидных композиций урана и тория для ториевого топлива.

Ключевые слова: плазма, смесевой нитратный раствор, водно-органическая композиция, оксидная композиция, уран, торий.

PLASMA-CHEMICAL SYNTHESIS OF URANIUM AND THORIUM OXIDES COMPOUNDS FROM NITRIC SOLUTIONS

I.V. Shamanin, A.G. Karengin, I.Yu. Novoselov, V.V. Zubov

National Research Tomsk Polytechnic University
30 Lenin ave., Tomsk, 634050 Russian Federation
ph.: (3822) 606-112, e-mail: shiva@tpu.ru

doi: 10.15518/isjaee.2015.20.004

Referred 7 September 2015 Received in revised form 14 September 2015 Accepted 21 September 2015

The article shows results of research of obtaining uranium and thorium oxides in air plasma from burning water-organic compositions based on nitric solutions and ethanol (acetone). Authors estimate formulations of burning compositions and process modes that provide direct and energy-efficient obtaining oxide compositions UO_2-ThO_2 . Findings could be used to create plasma technology of obtaining homogenous uranium and thorium oxide compounds for thorium fuel fabrication.

Keywords: plasma, nitric solution, water-organic composition, oxide compound, uranium, thorium.



Шаманин Игорь
Владимирович
Igor V. Shamanin

Сведения об авторе: д-р физ.-мат. наук, профессор, зав. кафедрой «Техническая физика» Национального исследовательского Томского политехнического университета.

Образование: Томский политехнический институт (1985).

Область научных интересов: ядерные физика и технологии.

Публикации: 272, в том числе 4 монографии.

Information about the author: DSc (physics and mathematics), professor, Head of Applied Physics Engineering department, National Research Tomsk Polytechnic University.

Education: Tomsk Polytechnic Institute (1985).

Research area: nuclear physics and technologies.

Publications: 272, including 4 monographs.



Каренгин Александр
Григорьевич
Alexander G. Karengin

Сведения об авторе: канд. физ.-мат. наук, доцент кафедры «Техническая физика» Национального исследовательского Томского политехнического университета.

Образование: Томский политехнический институт (1974).

Область научных интересов: ядерные физика и технологии, физика плазмы.

Публикации: 156, в том числе 1 монография.

Information about the author: PhD (physics and mathematics), associate professor of Applied Physics Engineering department, National Research Tomsk Polytechnic University.

Education: Tomsk Polytechnic Institute (1974).

Research area: nuclear physics and technologies, plasma physics.

Publications: 156, including 1 monograph.



Новоселов Иван Юрьевич
Ivan Yu. Novoselov

Сведения об авторе: инженер-исследователь кафедры «Техническая физика» Национального исследовательского Томского политехнического университета.

Образование: Томский политехнический университет (2013).

Область научных интересов: ядерные физика и технологии, физика плазмы.

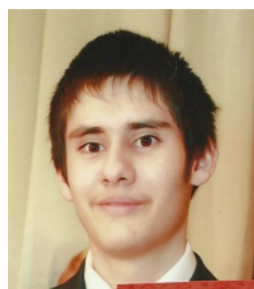
Публикации: 33.

Information about the author: research engineer of Applied Physics Engineering department, National Research Tomsk Polytechnic University.

Education: Tomsk Polytechnic University (2013).

Research area: nuclear physics and technologies, plasma physics.

Publications: 33.



Зубов Виктор
Вячеславович
Viktor V. Zubov

Сведения об авторе: студент Национального исследовательского Томского политехнического университета.

Область научных интересов: ядерные физика и технологии, физика плазмы.

Публикации: 5.

Information about the author: student of National Research Tomsk Polytechnic University.

Research area: nuclear physics and technologies, plasma physics.

Publications: 5

Введение

В двадцать первом веке значительную часть ядерной энергетики будут составлять электростанции с реакторами на тепловых нейтронах, которые необходимо обеспечить недорогим топливом на весь

период эксплуатации. С учетом ограниченности ресурса урана-235 использование тория-232 в составе ядерного топлива таких реакторов открывает новые перспективы.

Применяемая технологическая схема получения гранулированного оксидного уран-ториевого топли-

ва методом внешнего гелеобразования (золь-гель процесс) включает целый ряд стадий [1,2]:

- приготовление исходного раствора;
- приготовление рабочего раствора;
- диспергирование рабочего раствора в раствор аммиака и образование микросфер;
- промывка микросфер раствором аммиака;
- сушка микросфер;
- прокаливание микросфер;
- водородное восстановление микросфер для получения оксидной композиции $\text{ThO}_2\text{-UO}_2$.

К недостаткам золь-гель процесса следует отнести:

- многостадийность;
- продолжительность;
- низкую производительность;
- большие затраты на химические реагенты;
- неоднородное распределение фаз в оксидной композиции $\text{ThO}_2\text{-UO}_2$.

Плазмохимическая технология прямого получения смесевых оксидных композиций из диспергированных смешанных нитратных растворов урана и тория (СНР) обладает важными особенностями, выгодно отличающими ее от золь-гель процесса и технологии, основанной на механическом смешении компонентов [3]. Этими особенностями являются:

- одностадийность;
- высокая скорость процесса;
- чистота получаемых твердых дисперсных продуктов с гомогенным распределением компонентов и заданным стехиометрическим составом;
- возможность активно влиять на морфологию частиц.

К существенным недостаткам этой технологии следует отнести:

- высокие энергозатраты на переработку 1 т СНР (до 2,0 МВт·ч/т);
- получение в условиях дешевого воздушного плазменного теплоносителя только смесевых оксид-

ных композиций $\text{ThO}_2\text{-U}_3\text{O}_8$, что требует дополнительного водородного восстановления этих композиций до $\text{ThO}_2\text{-UO}_2$.

Указанные недостатки могут быть устранены при плазменной обработке СНР в воздушно-плазменном потоке в виде горючих диспергированных водно-солеорганических композиций (ВСОК), например, СНР-этиловый спирт и СНР-ацетон, обладающих высокой взаимной растворимостью.

Данный способ, обладая преимуществами плазмохимической технологии прямого получения смесевых оксидных композиций из диспергированных СНР, в воздушно-плазменном потоке дает возможность прямого получения смесевых оксидных композиций $\text{ThO}_2\text{-UO}_2$, обеспечивает существенное снижение энергозатрат на переработку 1 т СНР (до 0,1 МВт·ч/т СНР) и высокую производительность процесса (до 1 т/ч).

Теоретическая часть

На первом этапе определена возможность получения из СНР в воздушной плазме оксидной уран-ториевой композиции $\text{ThO}_2\text{-UO}_2$ в конденсированной фазе. Для расчёта равновесных составов газообразных и конденсированных продуктов плазменной обработки СНР использовалась лицензионная программа TERRA. Расчёты проведены при атмосферном давлении (0,1 МПа), в широком диапазоне температур (300–4 000) К и массовых долей воздушного плазменного теплоносителя (0,1–0,9).

На рисунке 1 представлены характерные равновесные составы основных газообразных (а) и конденсированных (б) продуктов плазменной обработки только СНР в воздушной плазме при массовой доле воздушного теплоносителя 50 % и исходном составе СНР (U : Th = 95 % : 5 %).

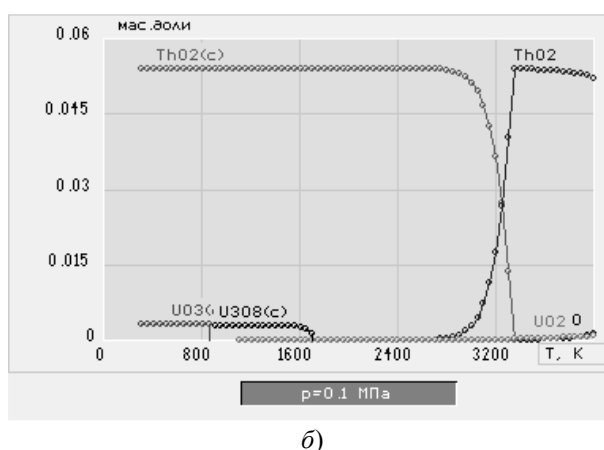
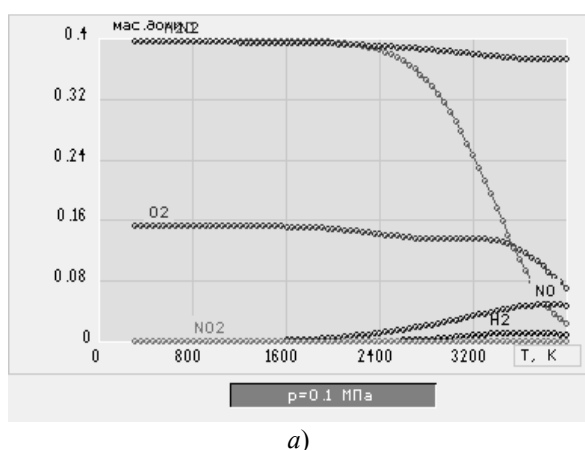


Рис. 1. Равновесный состав газообразных (а) и конденсированных (б) продуктов плазменной обработки СНР: (50 % Воздух : 50 % СНР)

Fig. 1. Equilibrium composition of gaseous (a) and condensed (b) MNS plasma recycling products (50% air : 50% MNS)

В результате проведенных расчетов установлено, что плазменная обработка только СНР во всем интервале изменения массовых долей воздушного теплоносителя и температурах от 800 до 1 600 К в газовой фазе приводит в основном к образованию N₂, O₂ и H₂O, а в конденсированной фазе – оксидной композиции U₃O₈–ThO₂ вместо требуемой композиции UO₂–ThO₂.

Оксидные уран-ториевые композиции требуемого состава могут быть получены при плазменной обработке СНР в воздушной плазме в виде горючих водно-солеорганических композиций. Объективным показателем горючести таких композиций является их адиабатическая температура горения [3]:

$$T_{ад} = \frac{Q_n^p + c_{отх} t_{отх} + \alpha \vartheta_{ок}^o c_{ок} t_{ок}}{\nu c + \frac{W c_w}{100} + \frac{A c_A}{100}},$$

где

$$Q_n^p = \frac{(100 - W - A) Q_n^c}{100} - \frac{2,5W}{100} - \text{низшая теплота}$$

сгорания композиции, МДж/кг;

Q_n^c – низшая теплота сгорания горючего компонента композиции, МДж/кг;

W и A – содержание соответственно воды и негорючих минеральных веществ в ВОК, %;

2,5 – скрытая теплота испарения воды при 0 °С, МДж/кг;

$c_{отх}$ – средняя массовая теплоемкость композиции, МДж/(кг·град);

$t_{отх}$ – температура композиции, °С;

α – коэффициент расхода окислителя;

$\vartheta_{ок}^o$ – теоретический расход окислителя, м³/м³;

$c_{ок}$ – средняя теплоемкость окислителя, (МДж/м³·град);

$t_{ок}$ – температура окислителя, °С;

ν и c – соответственно выход и средняя объемная теплоемкость продуктов сгорания горючих компонентов композиции, м³/кг и МДж/(м³·град);

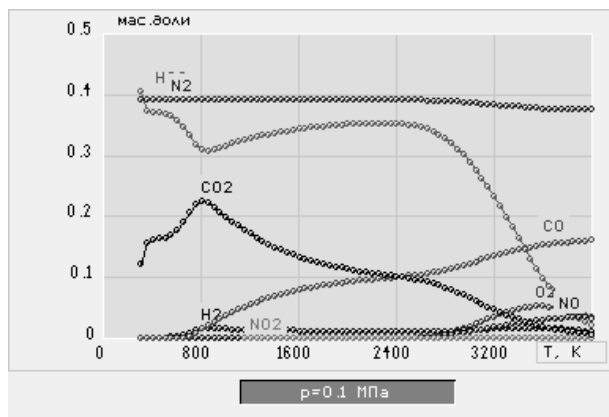
C_w и C_A – средняя массовая теплоемкость водяных паров и негорючих минеральных веществ композиции соответственно, МДж/(кг·град).

В данной работе рассмотрены композиции «СНР – вода – этиловый спирт» и «СНР – вода – ацетон», обладающие высокой взаимной растворимостью.

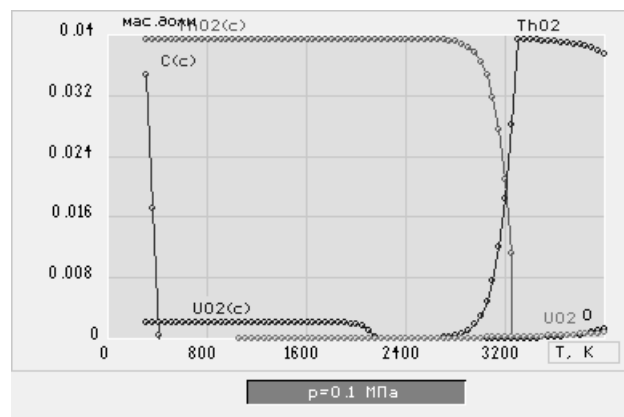
По результатам проведенных расчетов определены горючие композиции, имеющие $T_{ад} \approx 1200$ °С, $Q_n^p \approx 6,0$ МДж/кг, и обеспечивающие энергоэффективную обработку СНР в воздушной плазме:

- ВСОК-1 (73 % СНР : 27 % C₂H₆O);
- ВСОК-2 (76 % СНР : 24 % C₃H₆O).

На рисунке 2 представлены характерные равновесные составы основных газообразных (а) и конденсированных (б) продуктов плазменной обработки СНР в воздушной плазме в виде ВСОК-1 на основе спирта при массовой доле воздушного теплоносителя 50 %.



а)



б)

Рис. 2. Равновесный состав газообразных (а) и конденсированных (б) продуктов плазменной обработки СНР: (50 % воздух : 50 % ВСОК-1)

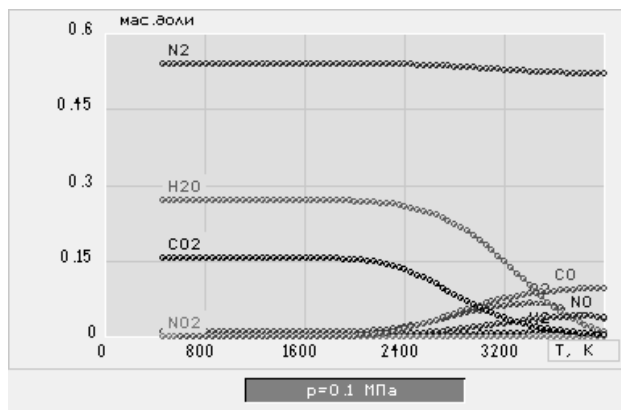
Fig. 2. Equilibrium composition of gaseous (a) and condensed (b) MNS plasma recycling products (50% air : 50% WSOC-1)

Из анализа равновесных составов следует, что при массовой доле воздушного теплоносителя 50 % и температурах от 800 до 1 600 К в газовой фазе в основном образуются N₂, CO₂ и H₂O, а в конденсированной фазе – оксидная композиция UO₂–ThO₂ требуемого состава.

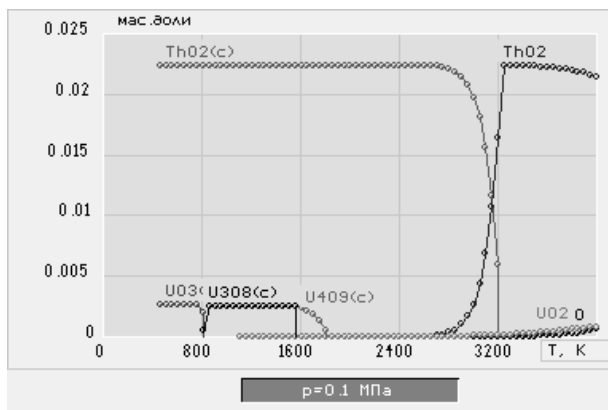
В результате проведенных расчетов установлено, что снижение массовой доли воздушного теплоносителя менее 50 % в конденсированной фазе приводит к образованию и повышению массовой доли сажи С(с) в составе продуктов.

Повышение массовой доли воздушного теплоносителя выше 70 % (рис. 3) в конденсированной фазе

ведет к образованию оксидной композиции U_3O_8 – ThO_2 вместо требуемой композиции UO_2 – ThO_2 .



а)



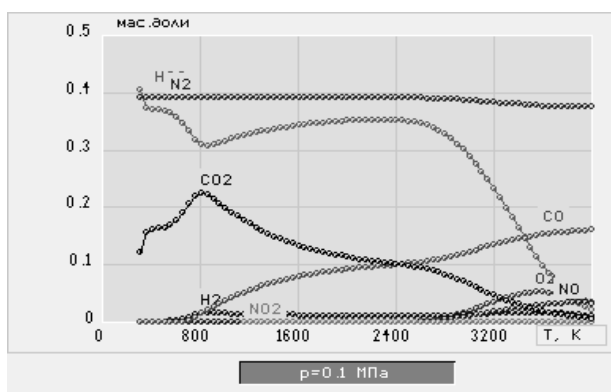
б)

Рис. 3. Равновесный состав газообразных (а) и конденсированных (б) продуктов плазменной обработки СНР: (70 % воздух : 30 % ВСОК-1)

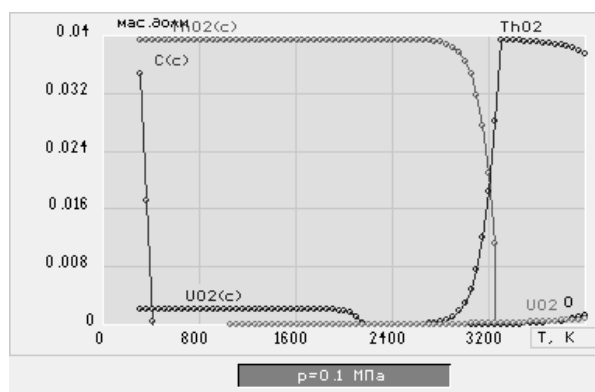
Fig. 3. Equilibrium composition of gaseous (a) and condensed (b) MNS plasma recycling products (50% air : 50% WSOC-1)

На рисунке 4 представлены характерные равновесные составы основных газообразных (а) и конденсированных (б) продуктов плазменной переработки

СНР в виде оптимальной по составу горючей композиции ВСОК-2 на основе ацетона при массовой доле воздушного плазменного теплоносителя 50 %.



а)



б)

Рис. 4. Равновесный состав газообразных (а) и конденсированных (б) продуктов плазменной обработки СНР в воздушной плазме в виде горючей композиции ВСОК-2 (50 % Воздух : 50 % ВСОК-2)

Fig. 4. Equilibrium composition of gaseous (a) and condensed (b) MNS plasma recycling products (50% air : 50% WSOC-2)

Из анализа и сравнения полученных равновесных составов следует, что при равной массовой доле воздушного плазменного теплоносителя 50 % состав продуктов обработки СНР в воздушной плазме в виде ВСОК-2 и ВСОК-1 существенно не изменяется и включает в конденсированной фазе требуемую оксидную композицию UO_2 – ThO_2 .

Повышение массовой доли воздушного теплоносителя выше 70 % при обработке СНР в воздушной плазме в виде ВСОК-2 также приводит к образова-

нию в конденсированной фазе оксидной композиции U_3O_8 – ThO_2 вместо требуемой композиции UO_2 – ThO_2

По результатам расчетов проведена сравнительная оценка удельных энергозатрат в процессе плазменной обработки СНР в воздушной плазме.

На рисунке 5 показано влияние температуры на удельные энергозатраты в процессе плазменной обработки только СНР, а также СНР в виде горючих композиций ВСОК-1 и ВСОК-2 при массовой доле воздушного плазменного теплоносителя 50 %.



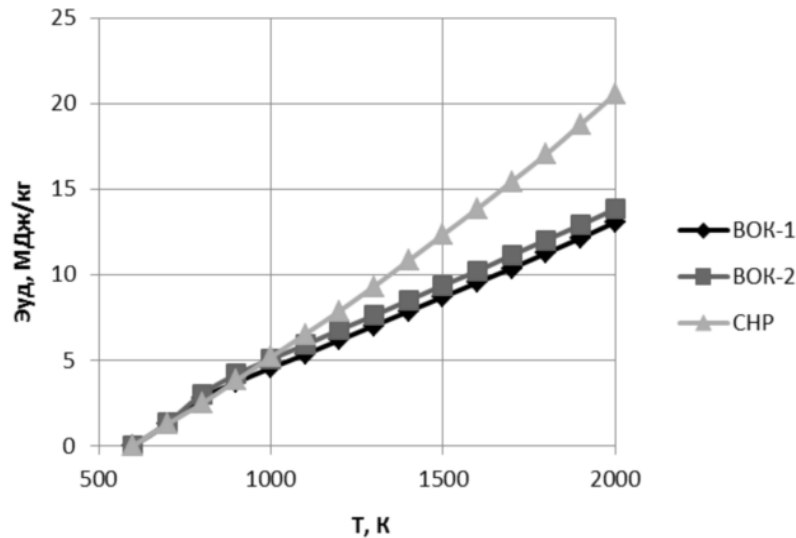


Рис. 5. Влияние температуры на удельные энергозатраты в процессе плазменной обработки СНР в воздушной плазме при массовой доле воздушного теплоносителя 50 %
Fig. 5. Influence of temperature on specific energy consumption on MNS plasma recycling in air plasma (air mass fraction 50%)

Из анализа полученных зависимостей следует, что повышение температуры приводит к значительному увеличению энергозатрат на получение 1 кг уран-ториевой оксидной композиции. При этом плазменная обработка СНР в виде горючей композиции ВСОК-1 обеспечивает при температурах выше 1 000 К меньшие энергозатраты на процесс получения 1 кг требуемой оксидной уран-ториевой композиции (8,7 МДж/кг), чем при плазменной обработке СНР в виде ВСОК-2 (9,4 МДж/кг).

Заключение

С учётом полученных результатов для практической реализации процесса плазменной обработки смесевых нитратных растворов урана и тория в воздушной плазме могут быть рекомендованы следующие оптимальные режимы:

- ВСОК-1 (0,8 % $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$: 17,6 % $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$: 0,2 % HNO_3 : 54,4 % H_2O : 27 % $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$);
- массовое отношение фаз (50 % Воздух : 50 % ВСОК-1);
- температура (1 500 ± 100) К.

Результаты проведенных исследований могут быть использованы при создании энергоэффективной технологии плазменной обработки смесевых нитратных растворов для получения оксидных уран-ториевых композиций.

Список литературы

1. Бойко В.И., Власов В.А., Жерин И.И., Маслов А.А., Шаманин И.В. Торий в ядерном топливном цикле. М.: Издательский дом «Руда и металлы», 2006. 360 с.
2. Toumanov I.N., Sigailo A.V. Plasma Synthesis of Disperse Oxide Materials from Disintegrated Solutions // *Materials Science and Engineering*. 1991. Vol. A140. P. 539–548.
3. Karengin A.G., Karengin A.A., Novoselov I.Yu., Tundeshev N.V. Calculation and Optimization of Plasma Utilization Process of Inflammable Wastes after Spent Nuclear Fuel Recycling // *Advanced Materials Research*. 2014. Vol. 1040. P. 433–436.

References

1. Boiko V.I., Vlasov V.A., Zherin I.I., Maslov A.A., Shamanin I.V. Torij v âdernom toplivnom cikle. Moscow: Izdatel'skij dom "Ruda i metally" Publ., 2006, 360 p. (in Russ.).
2. Toumanov I.N., Sigailo A. V. Plasma Synthesis of Disperse Oxide Materials from Disintegrated Solutions. *Materials Science and Engineering*, 1991, vol. A140, pp. 539–548 (in Eng.).
3. Karengin A.G., Karengin A.A., Novoselov I.Yu., Tundeshev N.V. Calculation and Optimization of Plasma Utilization Process of Inflammable Wastes after Spent Nuclear Fuel Recycling. *Advanced Materials Research*, 2014, vol. 1040, pp. 433–436 (in Eng.).

Транслитерация по ISO 9:1995

