

# Investigation of the Process of Plasma Chemical Synthesis of Model Oxide Compositions Simulating Uranium-Thorium Oxide Dispersion Nuclear Fuel

V. V Zubov<sup>1</sup>, A. G. Karengin<sup>2</sup>

<sup>1</sup> FSUE "RFNC-VNIIEF", Sarov, 607188, Russia

<sup>2</sup> FSAOU VO "NI TPU", Tomsk, 634050, Russia

[kaberne1812@yandex.ru](mailto:kaberne1812@yandex.ru)

## Abstract

In this work we carried out:

- thermophysical calculations of flammability indicators of model aqueous-organic nitrate solutions (AMONS), simulating uranium-thorium oxide dispersive nuclear fuel  $\text{UO}_2 - \text{ThO}_2 - \text{MgO}$ ;
- thermodynamic calculations of the process of plasma-chemical synthesis of model oxide compositions (MOC)  $\text{Nd}_2\text{O}_3 - \text{Ce}_2\text{O}_3 - \text{MgO}$  from AMONS and the main products of plasma-chemical synthesis in the gas and condensed phases were determined;
- experimental studies of the process of plasma-chemical synthesis of MOC in an air-plasma flow on an experimental installation based on a high-frequency plasmatron.

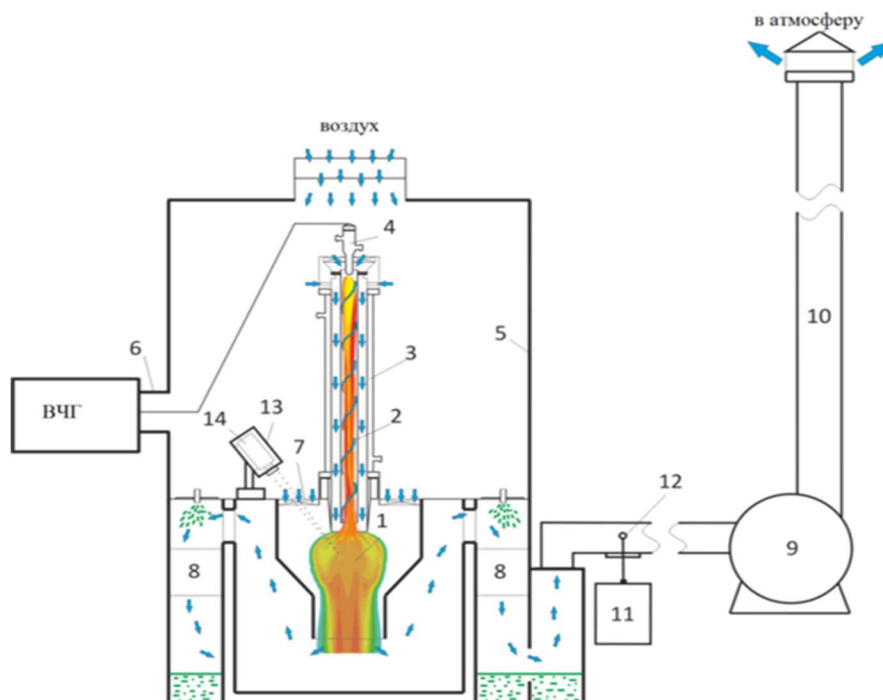
Based on the results of thermophysical calculations, the optimal composition of AMONS was determined, having an adiabatic combustion temperature of 1473 K and ensuring their energy-efficient processing in air plasma.

Based on the results of thermodynamic calculations, the optimal conditions for processing AMONS in air plasma and obtaining MOC with the required stoichiometric phase composition in the form of  $\text{Nd}_2\text{O}_3 - \text{Ce}_2\text{O}_3 - \text{MgO}$  were determined.

From the analysis of the results of experimental studies of the obtained powders it follows that an increase in the mass fraction of the matrix (MgO) from 10 to 30% in the composition of MOC (at  $\alpha = 0.5$ ) leads to a decrease in the size of the resulting particles ( $D_{50}$ ) after the "wet" cleaning unit (WCP) from 9.8 to 9.3  $\mu\text{m}$ . In this case, the specific surface area of MOC powders increases from 13.1 to 16.4  $\text{m}^2/\text{g}$ , and the size of crystallites in the composition of the resulting powders decreases from 68.0 to 65.0 nm. Increasing the mass fraction of the MgO matrix from 10.0 to 30.0% in the MOC composition (at  $\alpha = 0.7$ ) also leads to a decrease in the size of the resulting particles ( $D_{50}$ ) after WCP from 9.3 to 8.1  $\mu\text{m}$ . In this case, the specific surface area of the resulting MOC powders increases from 13.9 to 16.8  $\text{m}^2/\text{g}$ , and the size of crystallites in the MOC composition decreases from 69.0 to 58.0 nm.

Thus, the compositions of AMONS and the optimal conditions for their plasma processing have been determined, ensuring plasma-chemical synthesis of nano-sized oxide compositions in an air-plasma flow.

Keywords: plasma, plasma-chemical synthesis, aqueous-organic nitrate solutions, oxide compositions, oxide uranium-thorium dispersion nuclear fuel.



The scheme of the experimental installation:

1 – dispersant; 2 – high-frequency discharge; 3 – high-frequency plasma torch;  
4 – copper electrode; 5 – housing; 6 – coaxial terminal; 7 – reactor impeller;  
8 – "wet" exhaust gas purification unit; 9 – exhaust fan; 10 – air duct; 11 – gas  
analyzer; 12 – sampler; 13 – protective casing of the pyrometer; 14 – pyrometer  
IPE 140/45; HFG – high frequency generator

УДК 621.387.143: 621.039.54

# Исследование процесса плазмохимического синтеза модельных оксидных композиций, имитирующих оксидное уран-ториевое дисперсионное ядерное топливо

*В. В. Зубов<sup>1</sup>, А. Г. Каренгин<sup>2</sup>*

<sup>1</sup> ФГУП «РФЯЦ-ВНИИЭФ», Россия, г. Саров, 607188, пр. Мира, 37.

<sup>2</sup> ФГАОУ ВО «НИ ТПУ», Россия, г. Томск, 634050, пр. Ленина, 30.

[kaberne1812@yandex.ru](mailto:kaberne1812@yandex.ru)

## Аннотация

В данной работе проведены:

- теплофизические расчеты показателей горючести модельных водно-органических нитратных растворов (МВОНР), имитирующих оксидное уран-ториевое дисперсионное ядерное топливо  $UO_2 - ThO_2 - MgO$ ;
- термодинамические расчеты процесса плазмохимического синтеза модельных оксидных композиций (МОК)  $Nd_2O_3 - Ce_2O_3 - MgO$  из МВОНР и определены основные продукты плазмохимического синтеза в газовой и конденсированных фазах;
- экспериментальные исследования процесса плазмохимического синтеза МОК в воздушно-плазменном потоке на экспериментальной установке на базе ВЧФ-плазмотрона.

По результатам теплофизических расчетов определены оптимальные по составу МВОНР, имеющие адиабатическую температуру горения 1473 К и обеспечивающих их энергоэффективную переработку в воздушной плазме.

По результатам термодинамических расчетов определены оптимальные условия для переработки МВОНР в воздушной плазме и получение МОК с требуемым стехиометрическим составом фаз в виде  $Nd_2O_3 - Ce_2O_3 - MgO$ .

Из анализа результатов экспериментальных исследований полученных порошков следует, что увеличение массовой доли матрицы (MgO) от 10 до 30 % в составе МОК (при  $\alpha = 0.5$ ) приводит к снижению размера образующихся частиц ( $D_{50}$ ) после узла «мокрой» очистки (УМО) с 9.8 до 9.3 мкм. При этом удельная поверхность порошков МОК увеличивается с 13.1 до 16.4 м<sup>2</sup>/г, а размер кристаллитов в составе полученных порошков снижается с 68.0 до 65.0 нм. Увеличение массовой доли матрицы MgO от 10.0 до 30.0 % в составе МОК (при  $\alpha = 0.7$ ) также приводит к снижению размера образующихся частиц ( $D_{50}$ ) после УМО с 9.3 до 8.1 мкм. При этом удельная поверхность полученных порошков МОК увеличивается с 13.9 до 16.8 м<sup>2</sup>/г, а размер кристаллитов в составе МОК уменьшается с 69.0 до 58.0 нм.

Таким образом, определены составы МВОНР и оптимальные условия их плазменной переработки, обеспечивающие плазмохимический синтез в воздушно-плазменном потоке наноразмерных оксидных композиций.

Ключевые слова: плазма, плазмохимический синтез, водно-органические нитратные растворы, оксидные композиции, оксидное уран-ториевое дисперсионное ядерное топливо.

## 1. Введение

Общими недостатками используемых методов получения топливных оксидных композиций (золь-гель, отдельное получение и механическое смешение и др.) являются многостадийность и продолжительность процесса, использование большого количества химических реагентов, неравномерное распределение фаз в целевых продуктах, дополнительное водородное восстановление [1, 2]. Недостатком смешанного оксидного уран-ториевого ядерного топлива также является низкая теплопроводность.

Перспективным является применение низкотемпературной плазмы для плазмохимического синтеза топливных оксидных композиций в воздушно-плазменном потоке из диспергированных водно-органических нитратных растворов, включающих водные нитратные растворы металлов и органический компонент (ацетон) [3, 4]. Это приводит к существенному снижению энергозатрат на их переработку (с 4.0 до 0.1 МВт·ч/т), а также позволяет получить прямым синтезом в воздушно-плазменном потоке топливных оксидных композиций, имеющих высокую теплопроводность, равномерное распределение и требуемый состав фаз без дополнительного водородного восстановления.

Для повышения теплопроводности предлагается применение смешанного оксидного уран-ториевого дисперсионного ядерного топлива в виде топливных оксидных композиций, включающих диоксид урана  $UO_2$ , обогащенный по изотопу  $^{235}U$ , и диоксид тория  $ThO_2$ , которые равномерно распределены в матрице из частиц оксида магния, имеющего высокую теплопроводность и малое поперечное сечение захвата нейтронов. В работе [1] проведены исследования этого ядерного топлива и доказана его высокая теплопроводность.

**Цель работы** – установление закономерностей влияния содержания оксидной матрицы ( $MgO$ ) на основные свойства МОК (оксид неодима–оксид церия–оксид магния), имитирующих оксидное уран-ториевое дисперсионное ядерное топливо, и определение оптимальных условий плазменной переработки диспергированных МВОНР, обеспечивающих в воздушно-плазменном потоке плазмохимический синтез наноразмерных оксидных композиций.

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

1) Теоретический расчет показателей горючести МВОНР, включающих органический компонент (ацетон), водные нитратные растворы неодима, церия и магния. Определение оптимальных условий, обеспечивающих энергоэффективную плазменную переработку МВОНР.

2) Термодинамический расчет процесса плазмохимического синтеза МОК из МВОНР в воздушной плазме и определение оптимальных условий его проведения.

3) Получение плазмохимическим синтезом опытных образцов МОК в виде порошков  $Nd_2O_3-Ce_2O_3-MgO$  на экспериментальной установке в воздушно-плазменном потоке.

5) Исследование физико-химических свойств полученных опытных образцов.

6) Установление закономерностей влияния параметров плазменной переработки МВОНР и состава МВОНР на физико-химические свойства полученных опытных образцов.

## 2. Результаты работы

Проведены теплофизические расчеты показателей горючести МВОНР по формулам:

$$Q_H^p = \frac{(100 - W - A) Q_H^c}{100} - \frac{2.5W}{100}, \text{ МДж/кг}, \quad (1)$$

где  $Q_H^c$  – низшая теплотворная способность горючих компонентов МВОНР, МДж/кг;  $W$  и  $A$  – содержание соответственно воды и негорючих компонентов МВОНР, %; 2.5 – скрытая теплота испарения воды при 273 К, МДж/кг.

$$T_{ад} = \frac{(100 - \nu_{ок}^0) \cdot Q_H^p + \nu_{ок}^0 \cdot c_{ок} \cdot t_{ок}}{100 \cdot c'_p}, \text{ К}, \quad (2)$$

где  $T_{ад}$  – адиабатическая температура горения МВОНР, К;  $\nu_{ок}^0$  – массовая доля окислителя, %;  $c_{ок}$  – средняя теплоемкость окислителя, (МДж/кг·К);  $t_{ок}$  – температура окислителя, К;  $c'_p$  – удельная равновесная теплоемкость продуктов сгорания горючих компонентов МВОНР, МДж/(кг·К).

В работе [5] к горючим веществам относят жидкие нитратные растворы при низшей теплотворной способности  $Q_H^p \geq 8.4$  МДж/кг. Как показали опыты по сжиганию оксидных композиций с горючей компонентой, достаточное и полное их сгорание в камерах с небольшими потерями тепла в окружающую среду наблюдается при  $T_{ад} \geq 1500$  К, причем эта температура необходима и достаточна для самостоятельного горения таких композиций.

Учитывая вышесказанное, были определены оптимальные по составу МВОНР, имеющие адиабатическую температуру горения  $T_{ад} = (1473 \pm 295)$  К.

Проведены термодинамические расчеты процесса плазмохимического синтеза МОК из МВОНР и определены основные продукты плазмохимического синтеза в конденсированных фазах и газовой фазе, а также оптимальные условия его проведения.

Для расчета равновесных составов основных продуктов плазменной переработки МВОНР применялось лицензионное программное обеспечение «TERRA», реализующее метод отыскания равновесного состава из условий экстремальности энтропии, в основе которого лежит первый вариационный принцип химической термодинамики [6].

Расчеты проводились при атмосферном давлении 0.1 МПа, в диапазоне температур от 300 до 4000 К и массовой доле воздушного плазменного теплоносителя (воздуха) от 30 до 80 %. Из анализа равновесных составов продуктов плазменной переработки МВОНР следует, что массовой доле воздуха 67 % осуществляется плазмохимический синтез МОК в виде порошка  $Nd_2O_3 - Ce_2O_3 - MgO$  без образования углерода в конденсированной фазе. Повышение массовой доли воздуха с 67 до 68 % и выше нецелесообразно, так как не приводит к образованию требуемого целевого продукта.

С помощью программного обеспечения «TERRA» была рассчитана полная энтальпия продуктов плазмохимического синтеза МОК при различной доле плазменного теплоносителя (воздуха) и температуре процесса. Проведена оценка удельных энергозатрат на процесс плазмохимического синтеза 1 кг МОК. Удельные энергозатраты на процесс плазмохимического синтеза 1 кг МОК с максимальной концентрацией при температуре  $(1473 \pm 295)$  К являются минимальными и составляют  $\approx 21$  МДж/кг.

Таким образом, на основании проведенных расчетов и анализа их результатов можно сделать вывод, что наиболее энергоэффективным, производительным и безопасным является метод плазмохимического синтеза МОК из МВОНР при массовой доле воздуха 67 % и при температуре  $(1473 \pm 295)$  К.

Проведены экспериментальные исследования процесса плазмохимического синтеза МОК в воздушно-плазменном потоке на экспериментальной установке на базе ВЧФ-плазмотрона, представленной на рис. 1.

Для подготовки МВОНР были использованы соли нитрата неодима  $(Nd(NO_3)_3 \cdot 6H_2O)$  вместо нитрата уранила, нитрата церия  $(Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O)$  вместо нитрата тория, а также нитрата магния  $(Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O)$ . В качестве горючего органического компонента использовался ацетон.

В ходе экспериментальных исследований получены опытные образцы порошков МОК  $Nd_2O_3 - Ce_2O_3 - MgO$ . Проведен анализ дисперсного состава полученных порошков на базе аналитического оборудования Центра коллективного пользования НОИЦ НМНТ ИШНПТ ТПУ:

- средний (медианный) размер частиц (агломератов),  $D_{50}$ , мкм;
- удельная поверхность,  $S_m$ , м<sup>2</sup>/г;
- средний размер кристаллитов,  $D_{крст.}$ , нм;

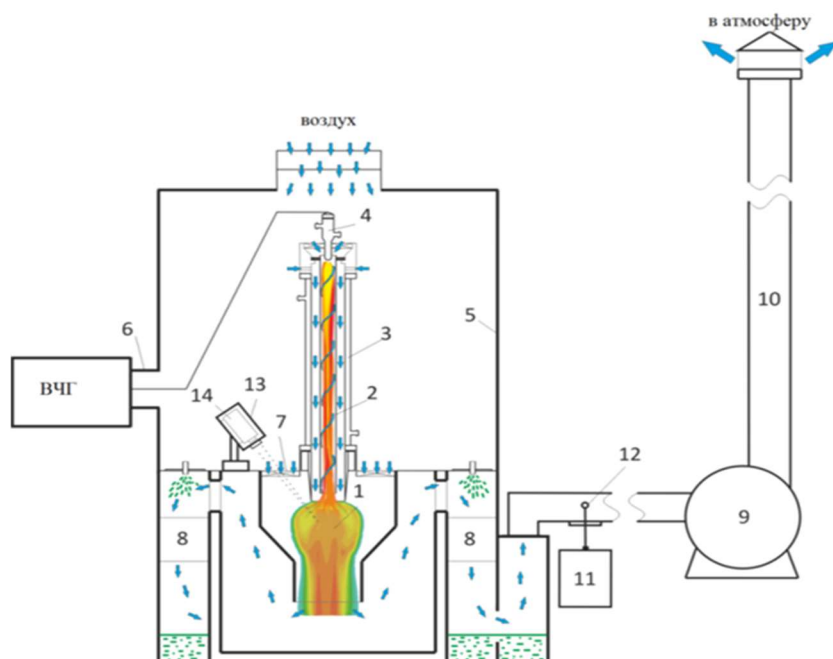


Рис. 1. Схема экспериментальной установки:

1 – диспергатор; 2 – ВЧФ-разряд; 3 – ВЧФ-плазмотрон; 4 – медный электрод; 5 – корпус; 6 – коаксиальный вывод; 7 – импеллер реактора; 8 – узел «мокрой» очистки отходящих газов; 9 – вытяжной вентилятор; 10 – воздухопровод; 11 – газоанализатор; 12 – пробоотборник; 13 – защитный кожух пирометра; 14 – пирометр IPE 140/45; ВЧГ – высокочастотный генератор

Измерения дисперсного состава частиц в водных суспензиях из полученных порошков проводился методом лазерной дифракции на анализаторе размеров частиц SALD-7101 (зарегистрированный в Федеральном информационном фонде по обеспечению единства измерений под № 54913-13). Частицы водной суспензии из полученных порошков характеризуются достаточно широким распределением по размерам, не имеющим явного максимума. Численные значения средних значений распределения частиц (агломератов) лежат в диапазоне от 2 до 45 мкм. Значения медианного размера частиц (агломератов)  $D_{50}$  для конкретных исследуемых порошков получены с относительной расширенной неопределенностью результата измерений  $\pm 15\%$  при уровне доверия 0.95 и представлены в таблице 1.

Измерение среднего размера области когерентного рассеяния выполнялось методом рентгенофазового анализа. Анализ дифрактограмм проводился программным обеспечением «PowderCell», основанного на алгоритме Ритвельда. Программное обеспечение «PowderCell» предназначено для моделирования дифракционных профилей от поликристаллических образцов. Она основана на методе полнопрофильного уточнения структуры, предложенным Ритвельдом. Размеры области когерентного рассеяния в данном программном обеспечении вычисляются по методу Вильямсона – Холла. В данной работе использовался дифрактометр рентгеновский «Shimadzu XRD-7000» (зарегистрированный в Федеральном информационном фонде по обеспечению единства измерений под № 48288-11).

Анализ рентгенограмм порошков показывает, что основными веществами являются оксиды церия ( $\text{Ce}_2\text{O}_3$ ), оксид неодима ( $\text{Nd}_2\text{O}_3$ ) и оксид магния ( $\text{MgO}$ ). Значения среднего размера области когерентного рассеяния, определяющего средний размер кристаллитов в частицах ( $D_{\text{крист.}}$ ), для конкретных исследуемых порошков получены с относительной расширенной неопределенностью результата измерений  $\pm 10\%$  при уровне доверия 0.95 и представлены в таблице 1.

Измерение удельной поверхности опытных образцов проведены четырёхточечным методом Брунауэра – Эммета – Теллера (метод БЭТ). В данной работе использовался прибор для

измерения удельной поверхности дисперсных и пористых материалов «СОРБИ-М» (зарегистрированный в Федеральном информационном фонде по обеспечению единства измерений под № 38337-08). Удельная поверхность определяется как полная поверхность, деленная на массу навески. Значения удельной поверхности для конкретных исследуемых порошков получены с относительной расширенной неопределенностью результата измерений  $\pm 10\%$  при уровне доверия 0.95 и представлены в таблице 1.

Таблица 1

Составы МОК и их основные параметры

Наименование МОК	Состав МОК	Состав МВОНР				Параметры		
		Nd(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O, г/л	Ce(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O, г/л	Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O, г/л	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O, %	D <sub>50</sub> , мкм	S <sub>m</sub> , м <sup>2</sup> /г	D <sub>крист.</sub> , нм
$\alpha = \text{Nd}_2\text{O}_3 / (\text{Nd}_2\text{O}_3 + \text{Ce}_2\text{O}_3) = 0.5$								
МОК-1	45.0% Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> –45.0% Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub> –10.0% MgO	146.7	148.8	160.3	62.3	9.8	13.1	68.0
МОК-2	40.0% Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> –40.0% Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub> –20.0% MgO	130.7	132.3	320.5	60.3	9.6	14.5	67.0
МОК-3	35.0% Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> –35.0% Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub> –30.0% MgO	114.1	115.8	480.8	59.8	9.3	16.4	65.0
$\alpha = \text{Nd}_2\text{O}_3 / (\text{Nd}_2\text{O}_3 + \text{Ce}_2\text{O}_3) = 0.7$								
МОК-4	63.0% Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> –27.0% Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub> –10.0% MgO	205.4	89.3	160.3	62.3	9.3	13.9	69.0
МОК-5	56.0% Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> –24.0% Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub> –20.0% MgO	182.5	79.4	320.5	60.3	8.9	15.4	64.0
МОК-6	49.0% Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> –21.0% Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub> –30.0% MgO	159.7	69.4	480.8	58.4	8.1	16.8	58.0

### 3. Обсуждение полученных результатов

По результатам теплофизических расчетов определены оптимальные по составу МВОНР, имеющие адиабатическую температуру горения 1473 К и обеспечивающих их энергоэффективную переработку в воздушной плазме.

По результатам термодинамических расчетов определены оптимальные условия для переработки МВОНР в воздушной плазме и получение МОК с требуемым стехиометрическим составом фаз в виде Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–MgO при массовой доле воздуха 67 % и температуре (1473 ± 295) К. Дальнейшее повышение массовой доли воздуха нецелесообразно, так как не приводит к образованию требуемого целевого продукта. При этом удельные энергозатраты на процесс плазмохимического синтеза 1 кг МОК составляют 21 МДж/кг.

Из анализа результатов экспериментальных исследования полученных порошков следует, что увеличение массовой доли матрицы (MgO) от 10 до 30 % в составе МОК (при  $\alpha = 0.5$ ) приводит к снижению размера образующихся частиц (D<sub>50</sub>) после узла «мокрой» очистки (УМО) с 9.8 до 9.3 мкм. При этом удельная поверхность порошков МОК увеличивается с 13.1 до 16.4 м<sup>2</sup>/г, а размер кристаллитов в составе полученных порошков снижается с 68.0 до 65.0 нм.

Увеличение массовой доли матрицы MgO от 10.0 до 30.0 % в составе МОК (при  $\alpha = 0.7$ ) также приводит к снижению размера образующихся частиц (D<sub>50</sub>) после УМО с 9.3 до 8.1 мкм. При этом удельная поверхность полученных порошков МОК увеличивается с 13.9 до 16.8 м<sup>2</sup>/г, а размер кристаллитов в составе МОК уменьшается с 69.0 до 58.0 нм.

Таким образом, определены составы МВОНР и оптимальные условия их плазменной переработки, обеспечивающие плазмохимический синтез в воздушно-плазменном потоке наноразмерных оксидных композиций.

## 4. Заключение

Результаты проведенных исследований могут быть использованы при создании энергоэффективной технологии плазмохимического синтеза наноразмерных топливных оксидных композиций для оксидного уран-ториевого и других типов дисперсионного ядерного топлива, а также простых и сложных оксидов редкоземельных, редких и других металлов.

## Благодарности и ссылки на гранты

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 18-19-00136).

## Литература

1. Алексеев С. В., Зайцев В. А., Толстоухов С. С. Дисперсионное ядерное топливо. – М.: Техносфера, 2015. 248 с.
2. Бойко В.И., Власов В.А., Жерин И.И. и др. Торий в ядерном топливном цикле. – М.: Издательский дом «Руда и Металлы», 2006. – 360 с.
3. Власов В.И., Залогин Г.Н., Кусов А.Л. К обоснованию плазмохимического способа получения углеродных наноструктур в потоке ВЧ-плазматрона // Физико-химическая кинетика в газовой динамике. 2008. Т.7. <http://chemphys.edu.ru/issues/2008-7/articles/468/>
4. Shamanin I.V., Karengin A.G, Novoselov I.Yu., et al. Plasmachemical synthesis and evaluation of the thermal conductivity of metal-oxide compounds for prospective nuclear fuel. — *Journal of Physics: Conference Series*, 2019, vol. 1145, article number 012057, pp. 1–7.
5. Бернадинер М. Н., Шурыгин А. П. Огневая переработка и обезвреживание промышленных отходов. – М.: Химия, 1999. – 448 с.
6. Пархоменко В. Д., Цыбулев П. Н., Краснокутский Ю. И. Технология плазмохимических производств. – Киев: “Выща школа”, 1991. – 256 с.

## References

1. Alekseev S. V., Zaitsev V. A., Tolstoukhov S. S., *Dispersion nuclear fuel*, М.: Technosphere, 2015, 248 p. [in Russian].
2. Boyko V. I., Vlasov V. A., Zherin I. I., et al., *Thorium in the nuclear fuel cycle*, М.: Publishing House "Ore and Metals", 2006, 360 p. [in Russian].
3. Vlasov V. I., Zalogin G. N., Kusov A. L., To the foundation of the plasma-chemical method of the nano-carbonic structures formation in the hf-plasmatron, *Physico-chemical kinetics in gas dynamics*, 2008, vol. 7. [in Russian]. <http://chemphys.edu.ru/issues/2008-7/articles/468/>
4. Shamanin I. V., Karengin A. G, Novoselov I. Yu., et al., Plasmachemical synthesis and evaluation of the thermal conductivity of metal-oxide compounds for prospective nuclear fuel, *Journal of Physics: Conference Series*, 2019, vol. 1145, 012057, pp. 1–7. DOI 10.1088/1742-6596/1145/1/012057
5. Bernadiner M. N., Shurygin A. P., *Fire processing and neutralization of industrial waste*, М.: Chemistry, 1999, 448 p. [in Russian].
6. Parkhomenko V. D., Tsybulev P. N., Krasnokutsky Yu. I., *Technology of plasma chemical production*, Kiev: Vyshcha shkola, 1991, 256 p. [in Russian].

Статья поступила в редакцию 27 декабря 2023 г.