

Д.С. Умрейко², А.А. Зажогин¹, А.И. Комяк¹, С.Д. Умрейко¹

¹Белорусский государственный университет, Минск, Беларусь

²НИИ ПФП имени А.Н. Севченко, Минск, Беларусь

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ОБРАЗОВАНИЯ ОКСИДОВ УРАНА ИЗ УРАНАТНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ПРИ ВОЗДЕЙСТВИИ СДВОЕННЫХ ЛАЗЕРНЫХ ИМПУЛЬСОВ

Катализаторы и каталитические технологии являются структурно-образующей основой современной химической, нефтехимической и многих других отраслей промышленности. Эффективностью катализаторов определяется уровень энергетических, материальных и капитальных затрат, экология производства, конкурентоспособность продукции. Известно, что внедрение лучших по характеристикам катализаторов на порядок, а то и два эффективнее других технических усовершенствований. Так в работе [1] выполнены исследования ураноксидных катализаторов, нанесенных на различные материалы, их физико-химических каталитических свойств в реакциях окисления метана, бутана и хлорбензола. Показано, что с повышением температуры термообработки до 1000 °С активный компонент катализатора U/Al_2O_3 переходит в нанодисперсное состояние, что приводит к значительному увеличению его каталитической активности в реакциях окисления.

Как показали многочисленные исследования последних лет, установление закономерностей объединения атомов и молекул в наноразмерные кластеры, комплексы и агрегаты и умение контролировать условия такого объединения позволят сформировать большое количество новых нано- и микроструктур с наперед заданными свойствами. Наряду с развитием фундаментальных научных аспектов

данного направления, огромное значение имеет разработка практических способов производства наноразмерных материалов. Поиск методов получения таких материалов требует знания процессов, происходящих внутри отдельных нано-размерных кластеров при изменении внешних (как физических, так химических) условий.

Большое практическое значение для практики имеют физические способы получения порошков, при которых образование частиц происходит в неравновесных условиях, что приводит к формированию ультрадисперсной структуры твердой фазы [2]. Одним из перспективных способов получения нанопорошков оксидов урана может быть способ, основанный на процессе воздействия импульсов лазерного излучения на пористые тела, содержащие в себе различные соединения уранатов (аммония, натрия). В зависимости от состава соединений в данном способе возможно получение нанопорошков как чистых оксидов урана, так и нанопорошков композиционного состава.

Уранаты различного состава были получены непосредственно на поверхности и в объеме пористых тел. В качестве подложки использованы беззольные химические бумажные фильтры с размерами пор порядка 1,5–3 нм. Для получения осадков уранатов использовались водные растворы уранилнитрата $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и гидроокиси (NH_4OH , NaOH), которые наносились последовательно на фильтр. Относительные концентрации гидроокисей и уранилнитрата были выбраны в отношении 1,0; 1,5; 2,0; 2,5; 3,0; 4,0 при которых согласно данных работ [3, 4] образуются следующие комплексы урана: $\text{UO}_2(\text{OH})\text{NO}_3$, $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{UO}_2(\text{OH})_2$; $\text{UO}_2(\text{OH})_2$; $\text{Na}_2\text{U}_7\text{O}_{22}$; $\text{Na}_2\text{U}_4\text{O}_{13}$; $\text{Na}_2\text{U}_2\text{O}_7$ и Na_2UO_4 и аналогичные для NH_4OH . Следует здесь отметить, что количество образующихся форм соединений намного больше, чем указано выше. Так, к примеру, для уранатов цезия этот ряд насчитывает более 10 форм соединений $\text{UO}_2(\text{OH})\text{NO}_3$, $\text{UO}_2(\text{OH})_2$, Cs_2UO_4 , $\text{Cs}_2\text{U}_2\text{O}_7$, $\text{Cs}_2\text{U}_4\text{O}_{12}$, $\text{Cs}_2\text{U}_4\text{O}_{13}$, $\text{Cs}_2\text{U}_5\text{O}_{16}$, $\text{Cs}_2\text{U}_5\text{O}_{17}$, $\text{Cs}_2\text{U}_6\text{O}_{18}$, $\text{Cs}_2\text{U}_7\text{O}_{22}$, $\text{Cs}_2\text{U}_9\text{O}_{27}$, $\text{Cs}_2\text{U}_{15}\text{O}_{46}$. В связи с этим для более подробного изучения влияния гидроокиси натрия на образования комплексов уранатов натрия были добавлены соотношения 0,5 ; 4,5; 5,0; 5,5.

Система «уран – кислород» представляет собой одну из самых сложных двойных систем. Три оксида урана – диоксид UO_2 , закись-окись U_3O_8 и триоксид UO_3 известны уже более ста лет. Исследования последних лет показали, что возможно существование монооксида UO , а также таких соединений урана с кислородом, как U_4O_9 , U_3O_7 , U_2O_5 и что эти соединения, как и три ранее известных оксида, не являются стехиометрическими, и в действительности существует разнообразие нестехиометрических форм. Было показано существование в системе U–O нескольких фаз.

При изучении системы «уран–кислород» обнаружено несколько гомогенных областей с переменным составом урана и кислорода. Одна из таких областей лежит, например, между составами $UO_2-UO_{2,25}$. Существование стабильной фазы монооксида урана не доказано. В системе U-O особый интерес представляет и область $UO_{2,25} \dots UO_{2,67}$, где достоверно идентифицирован ряд фаз, часть из которых являются весьма устойчивыми – гептаоксиды триурана. Несмотря на многочисленные исследования метастабильных фаз, их структура на сегодняшний день достаточно точно не установлена [5].

Для проведения исследований использовался лазерный многоканальный атомно-эмиссионный спектрометр LSS-1. В качестве источника абляции и возбуждения приповерхностной плазмы спектрометр включает в себя двухимпульсный неодимовый лазер с регулируемой энергией и интервалом между импульсами (модель LS2131 DM). Лазер обладает широкими возможностями как для регулировки энергии импульсов (от 10 до 80 мДж), так и временного интервала между импульсами (от 0 до 100 мкс). Средняя длительность импульса ≈ 15 нс.

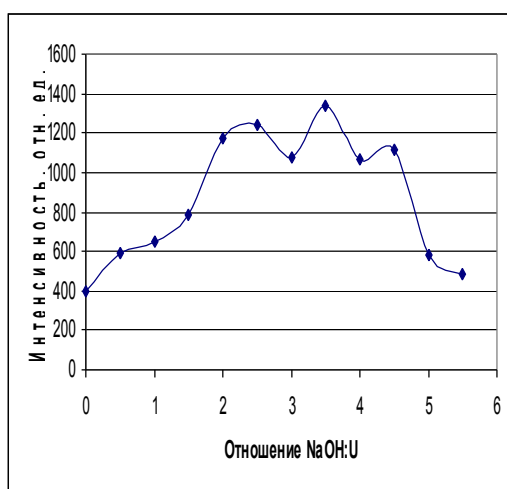
Динамика развития процессов абляции и приповерхностного плазмообразования исследовалась методом атомно-эмиссионной многоканальной спектроскопии при воздействии сдвоенных лазерных импульсов на поверхность пористых образцов с растворами солей уранатов натрия различной концентрации в атмосфере воздуха при энергии импульсов излучения 63 и 46 мДж (соответственно первый и второй импульсы) и временном интервале между сдвоенными импульсами от 0 до 20 мкс.

В качестве модельных систем для закрепления сухих остатков растворов солей металлов нами выбраны беззольные фильтры (синяя лента) – диаметр пор 1–2 нм. Для проведения экспериментов кусочек фильтра размером 8×8 мм² наклеивался на поверхность держателя образцов, а затем на поверхность фильтра последовательно наносились растворы солей уранилнитрата и гидроокисей различной концентрации, согласно вышесказанному.

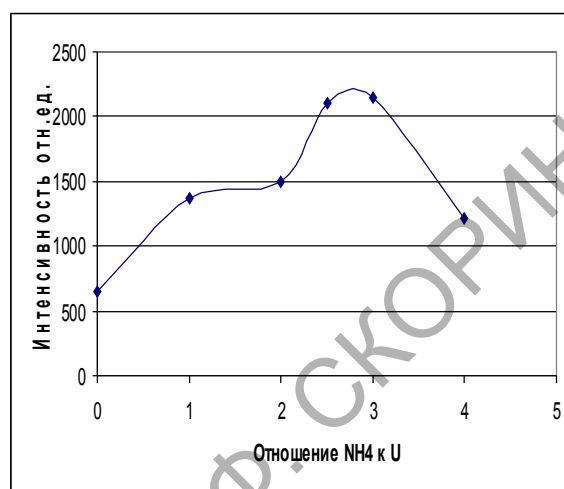
При проведении исследований на фильтры было нанесено по 20 мкл раствора исследуемого элемента с концентрацией урана 1 %. Синтез оксидов проводился при облучении мишеней сфокусированным лазерным излучением (диаметр пятна облучения ≈ 100 мкм, средняя плотность мощности облучения 10^9 Вт/см²). Цвет пятна после облучения мишени с концентрацией урана 1 % сероваточерный. Образующий продукт по цвету ближе всего к диоксиду урана UO_2 и U_3O_8 . Для меньших концентраций цвет пятен менее контрастен.

На рисунке 1,а представлена зависимость максимальной

интенсивности линии урана в спектрах солей от отношения количества NaOH к U. Как видно из приведенного графика наблюдается определенная закономерность между интенсивностью линии и количеством добавленного гидроксида натрия.



а



б

Рисунок 1 – Зависимость интенсивности ионной линии U II ($\lambda=385,958$ нм) в спектрах от отношения добавленного количества гидроокисей к урану: а – NaOH; б – NH₄

Аналогичные закономерности наблюдаются и в случае соединений уранатов аммония (см. рисунок 1,б).

Из сравнения приведенных на рисунке 1 и риунке 2 результатов видно, что величины интенсивностей линии для указанных солей располагаются в соответствии с рядом: $3,5 > 2,5 > 2 > (3, 4, 4,5) > 0$ и т. д. Сопоставляя результаты, представленные на рисунках, с данными, приведенными в таблице 1 для ряда родственных соединений уранатов видно, что с увеличением прочности соединений уранатов интенсивность линии в их спектрах увеличивается.

Таблица 1 – Энтальпия образования различных соединений уранатов

| Соединение | UO ₂ (NO ₃) ₂ | Rb ₂ UO ₄ | Na ₂ U ₂ O ₇ | Cs ₂ U ₄ O ₁₂ | Cs ₂ U ₇ O ₂₂ | UO ₂ (OH) ₂ |
|---|---|---------------------------------|---|--|--|-----------------------------------|
| -ΔH _{f, 298} ⁰ , кДж/моль | 1377,0 | 1920,6 | 3196,6 | 5570,0 | 9430,0 | 1539,0 |

Как видно из сравнения приведенных рисунков интенсивность линии в спектрах наиболее прочных соединений в несколько раз выше, чем в спектрах уранилнитрата, и примерно пропорциональна

количественному изменению энтальпии образования их.

Таким образом, выполненные спектроскопические исследования приповерхностной лазерной плазмы, образуемой вблизи поверхности пористого тела, содержащего микро- и нано количества уранатных солей урана, при воздействии на нее двух последовательных импульсов (интервал 0–20 мкс) показали перспективность использования метода лазернохимического получения нанокластеров оксидов урана из уранатов в объеме пористого тела. Интенсивность линий увеличивается в несколько раз при практически таком же увеличении энтальпии образования соединений. Следовательно, использование указанных режимов работы перспективно для использования их и с целью повышения чувствительности атомно-эмиссионного спектрального анализа урана.

Литература

1. Катализатор, способ его приготовления и способ получения синтез-газа из метана / З.Р. Исмагилов, В.В. Кузнецов, Н.В. Шикина и др. // Заявка №2007145375, приоритет от 29.10.2008.
2. Курина, И.С. / И.С. Курина, В.В. Попов, В.Н. Румянцев // Атомная энергия. – 2006. – Т. 101. – № 5. – С. 347.
3. Шевченко, В.Б. Технология урана / В.Б. Шевченко, Б.Н. Судариков. – М., 1961. – С. 250–253.
4. Ипполитова, Е.А. Исследования в области химии урана / Е.А. Ипполитова, Н.И. Печурова, Е.Н. Грибенник. – М.: Изд. МГУ, 1961. – С. 96–107.
5. Петрунин, В.Ф. / В.Ф. Петрунин, А.Ф. Федотов // Научная сессия МИФИ. – 2006. – Т. 9. – С. 198.