

## ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ УРАНАТОВ КАЛИЯ НА ФОРМИРОВАНИЕ ОКСИДОВ УРАНА ПРИ ЛАЗЕРНОМ ВОЗДЕЙСТВИИ

Д.С. Умрейко<sup>1)</sup>, А.А. Зажогин<sup>2)</sup>, А.И. Комяк<sup>2)</sup>, С.Д. Умрейко<sup>1)</sup>  
<sup>1)</sup>НИИ ПФП им. А.Н.Севченко, ул. Курчатова, 7, Минск, Беларусь,

<sup>2)</sup>Белорусский государственный университет

пр. Независимости, 4, 220030, Минск, Беларусь, тел. 2095556, e-mail: [zajogin\\_an@mail.ru](mailto:zajogin_an@mail.ru)

Экспериментально, методом атомно-эмиссионной многоканальной спектроскопии (лазерный атомно-эмиссионный многоканальный спектрометр LSS-1), исследован процесс формирования эрозионной плазмы при воздействии мощных сдвоенных лазерных импульсов на поверхность пористых твердых тел (ПТТ), содержащих в объеме различные соединения уранатов калия. Показано, что управлять процессами плазмохимического образования и выхода оксидов урана из объема ПТТ можно изменяя, как плотность падающей энергии лазерного излучения, так и время задержки прихода второго сдвоенного лазерного импульса. Установлено, что процессы взаимодействия излучения с поверхностью и объемом ПТТ существенно зависят от физико-химических свойств образующихся комплексов уранатов в объеме пористого тела. Так при изменении отношения  $\text{KOH}$  к  $\text{U}$  от 0 до 4:1 скорость образования урана, оцениваемая по интенсивности ионной линии  $\text{U II}$  ( $\lambda=385,958$  нм) постепенно возрастает, а затем уменьшается. При изменении временного интервала между сдвоенными импульсами от 0 до 15-20 интенсивность линий урана в плазме постепенно увеличивается, а дальше падает. Обсуждены возможные причины, объясняющие получаемые результаты.

### Введение

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 физикохимических каталитических свойств в реакциях окисления метана, бутана и хлорбензола. Показано, что с повышением температуры термообработки до  $1000^\circ\text{C}$  активный компонент катализатора  $\text{U/Al}_2\text{O}_3$  переходит в нанодисперсное состояние, что приводит к значительному увеличению его каталитической активности в реакциях окисления.

Необычные свойства наноматериалов обусловлены как особенностями отдельных частиц (кристаллитов), так и их коллективным поведением, зависящим от характера взаимодействия между наночастицами, а структура и дисперсность наноматериала существенно зависят от способа их получения. В частности, было показано [2], что добавление незначительного количества (до 0.3 масс.%) наночастиц (10-20 нм)  $\text{UO}_2$  позволяет изготовить спеченные таблетки необычной микроструктуры, с высокой плотностью и теплопроводностью. Сделано предположение, что подобный эффект связан с значительным уменьшением температуры плавления наноразмерных частиц диоксида урана по сравнению с микрофазами, вследствие чего процесс спекания таблетки, возможно, сопровождается образованием некоторого количества жидкой фазы.

Как показали многочисленные исследования последних лет, установление закономерностей объединения атомов и молекул в нано-

размерные 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 и 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. 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 калия. В зависимости от состава соединений в данном способе возможно получение нанопорошков как чистых оксидов урана, так и нанопорошков композиционного состава.

### Основная часть

Уранаты калия 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  $\text{KOH}$ , которые наносились последовательно на фильтр. Относительные концентрации гидроокиси калия и уранилнитрата были выбраны в отношении 1,0; 1,5; 2,0; 3,0; 4,0, при которых согласно данных работ [3, 4] образуются следующие комплексы урана:  $\text{UO}_2(\text{OH})\text{NO}_3$ ,  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{UO}_2(\text{OH})_2$ ;  $\text{UO}_2(\text{OH})_2$ ;  $\text{K}_2\text{U}_7\text{O}_{22}$ ;

$K_2U_4O_{13}$ ;  $K_2U_2O_7$  и  $K_2UO_4$ . 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  $UO_2(OH)NO_3$ ,  $UO_2(OH)_2$ ,  $Cs_2UO_4$ ,  $Cs_2U_2O_7$ ,  $Cs_2U_4O_{12}$ ,  $Cs_2U_4O_{13}$ ,  $Cs_2U_5O_{16}$ ,  $Cs_2U_5O_{17}$ ,  $Cs_2U_6O_{18}$ ,  $Cs_2U_7O_{22}$ ,  $Cs_2U_9O_{27}$ ,  $Cs_2U_{15}O_{46}$ . В связи с этим для более подробного изучения влияния гидроксида калия на образования комплексов уранатов калия были добавлены соотношения 6; 8; 10; 12

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.

Несмотря на многочисленные исследования метастабильных фаз, их структура на сегодняшний день достаточно точно не установлена [5].

Диоксид урана  $UO_2$  (точнее,  $UO_{2(x)}$ ) – нестехиометрическое соединение может иметь состав от  $UO_{1,6}$  до  $UO_{2,25}$ . Кристаллическая двуокись урана представляет собой порошок от бурого до черного цвета.

Триоксид урана  $UO_3$  – один из промежуточных продуктов в производстве чистых солей урана.  $UO_3$  – оранжево-желтый порошок, существующий в одной аморфной и пяти кристаллических формах, плотностью 5,92 – 7,54 г/см<sup>3</sup>.

Закись-окись урана  $U_3O_8$  – нестехиометрическое соединение, имеющее несколько модификаций в зависимости от условий приготовления. Цвет вещества – от зеленого до оливково-зеленого и черного.

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  $\approx$  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 калия 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.

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  $\approx$  100 мкм, средняя плотность мощности облучения  $10^9$  Вт/см<sup>2</sup>). Цвет пятна после облучения мишени с концентрацией урана 1 % сероваточерный. Образуемый продукт по цвету ближе всего к диоксиду урана  $UO_2$  и  $U_3O_8$ . Для меньших концентраций цвет пятен менее контрастен.

На рис. 1 представлена зависимость максимальной интенсивности линии урана в спектрах солей от отношения количества КОН к U. Как видно из приведенного графика наблюдается определенная закономерность между интенсивностью линии и количеством добавленного гидроксида калия

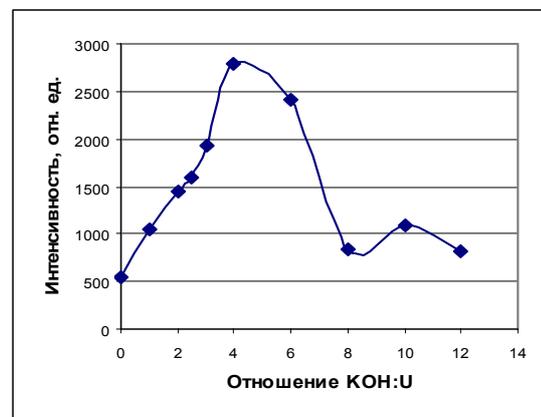


Рис. 1. Зависимость интенсивности ионной линии U II ( $\lambda=385,958$  нм) в спектре от отношения КОН:U.

Из приведенных на рис. 1 результатов видно, что величины интенсивностей линии U II ( $\lambda=385,958$  нм) для указанных солей располагаются в соответствии с рядом:  $4 > 6 > 3 > (2,5; 2) > (1; 8; 10; 12) > 0$ . Сопоставляя результаты, представленные на рис. 1, с данными, приведенными в таблице для ряда родственных соединений уранатов видно, что с увеличением энтальпии образования (прочности) соединений ураната калия интенсивность линии в их спектрах увеличивается.

Сопоставить представленные на рис. 1 результаты с физико-химическими свойствами уранатов натрия (энтальпиями образования) не представляется возможным из-за их практического отсутствия в литературе [6,7]. Это отсутствие в первую очередь определяется сложностью получения индивидуальных соединений уранатов. В связи с указанным мы проанализировали другие соединения уранатов, в частности Cs, для которых в литературе приведено довольно большое количество экспериментальных и расчетных данных [7].

Для малых отношений КОН:U зависимость довольно близка к линейной (см. рис. 2)

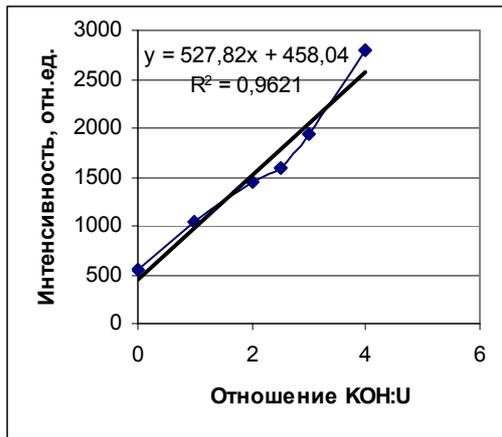


Рис. 2. Зависимость интенсивности ионной линии U II ( $\lambda=385,958$  нм) в спектре от отношения KOH:U.

Таблица. Энтальпия образования различных соединений уранатов

Соединение	$UO_2(NO_3)_2$	$Cs_2UO_4$	$K_2U_2O_7$	$Cs_2U_4O_{12}$	$Cs_2U_7O_{22}$	$UO_2(OH)_2$
$-\Delta H_f^0, 298,$ 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.

## Заключение

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 сдвоенных 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.

## Список литературы

- Исмагилов З.Р., Кузнецов В.В., Шикина Н.В. и др. Катализатор, способ его приготовления и способ получения синтез-газа из метана. // Заявка №2007145375, приоритет от 29.10.2008.
- Курина И.С., Попов В.В., Румянцев В.Н. // Атомная энергия. – 2006 -.101, № 5. – С.347
- Шевченко В.Б., Судариков Б.Н.. Технология урана. М. 1961. - С.250-253.
- Ипполитова Е.А., Печурова Н.И., Грибенник Е.Н.. Исследования в области химии урана. Изд. МГУ. М. 1961 - С. 96-107.
- Петрунин В.Ф., Федотов А.Ф.. //Научная сессия МИФИ – 2006. -Том 9. - С. 198.
- Медина Е.А., Сулейманов Е.В., Голубев А.В., Егорова О.А.. Термохимия диуранатов щелочных металлов. Вестник Нижегородского госуниверситета. 72, №4 (2007).
- Fee D.C., Jonson I., Davis S.A., Shinn W.A., Staahl G.E., Jonson C.E.. The Cs-U-O phase diagram and its application to uranium-plutonium oxide fast reactor fuel pins. Report ANL-76-126. 1977.

## A STUDY OF THE EFFECT EXERTED BY PHYSICAL AND CHEMICAL PROPERTIES OF POTASSIUM URANATES ON THE FORMATION OF URANIUM OXIDES WITH LASER ABLATION

D.S. Umreiko<sup>1)</sup>, A.A. Zajogin<sup>2)</sup>, A.I. Komyak<sup>2)</sup>, S.D. Umreiko<sup>1)</sup>

<sup>1)</sup>A.N.Sevchenko RIAPP, 7 Kurchatov St. Minsk, Belarus

<sup>2)</sup>Belarusian State University

4 Nezavisimosti ave., 220030 Minsk, phone 2095348, e-mail: [zajogin\\_an@mail.ru](mailto:zajogin_an@mail.ru)

Using the method of atomic-emission multichannel spectrometry (LSS-1 laser spectrometer), the formation process of erosion plasma under the effect of high-power double pulses on the surface of porous solid bodies (PSB) containing within their bulk different compounds of potassium uranates was studied experimentally. It was shown that the plasmochemical formation processes and egress of uranium oxides out of the bulk of PSB could be controlled by changes both in the incident energy flux of laser radiation and in delay time of the second laser pulse arrival. It was found that the interaction processes between radiation and PSB surface and bulk are considerably dependent on the physical and chemical properties of the uranate complexes formed within the bulk of a porous body. To illustrate, when the ratio of KOH to U was varying from 0 to 4:1, the formation rate of uranium estimated by the intensity of the ionic line U II ( $\lambda=385.958$  nm) was growing steadily and then decreased. When a time interval between double laser pulses was varied between 0 and 15-20, the line intensity of uranium in the plasma was gradually increased and then decreased. Possible explanations for the results obtained were given.