

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ОБРАЗОВАНИЯ ОКСИДОВ УРАНА ИЗ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ УРАНИЛНИТРАТА ПРИ ЛАЗЕРНОМ АКТИВИРОВАНИИ ПРОЦЕССОВ ОКИСЛЕНИЯ

Д.С. Умрейко¹⁾, А.И. Комяк²⁾, А.А. Зажогин²⁾, С.Д. Умрейко¹⁾
¹⁾НИИ ПФП им. А.Н. Севченко, ул. Курчатова, 7, Минск, Беларусь

²⁾Белорусский государственный университет,
 пр. Независимости, 4, 220030, Минск, Беларусь, тел. 2095348, e-mail: 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 органические соединения нитрата уранила. Показано, что управлять процессами плазмохимического образования оксидов урана в приповерхностной плазме и объеме 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 уранилнитрата с органическими лигандами (диметилформамидом (ДФА), диметилсульфоксидом (ДМСО) и гексаметилфосфотриамидом (ГМФТА), тригексилфосфатом (ТГексФ)) в объеме пористого тела. Так при возрастании количества метильных групп интенсивность ионной линии U II ($\lambda=385,958$ нм) постепенно возрастает, а затем (комплексы уранилнитрата с ГМФТА и ТГексФ) резко уменьшается. Одновременно с этим происходит существенное увеличение интенсивности линии циана. Обсуждены возможные причины, объясняющие получаемые результаты.

Введение

Исследования в области нанокластеров и наносистем лежат в основе создания новой технологии XXI века – нанотехнологии. Более четверти века назад было предложено применять распыленные в активной газовой среде мелкодисперсные урансодержащие частицы для преобразования ядерной энергии в энергию оптического излучения [1-3].

Применение мелкодисперсных урансодержащих частиц по сравнению с традиционно применяющимися методами гетерогенной ядерной накачки активных газовых сред может повысить долю энергии, выносимой осколками деления из конденсированной фазы в газовую среду, в десять и более раз. Это создает предпосылки для повышения эффективности преобразования ядерной энергии в энергию оптического излучения.

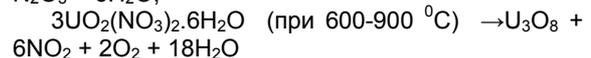
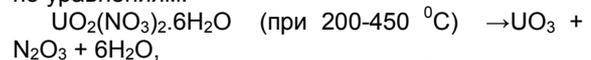
Из-за чрезвычайно сложных технических проблем и жестких требований к ядерной безопасности при работе с радиоактивными аэрозолями экспериментально такой метод ядерно-оптического преобразования энергии практически не исследован.

В то же время, согласно [4] исследования влияния мелкодисперсных частиц на протекание кинетических процессов в плазме инертных газов, возбуждаемых осколками деления, представляют значительный научный интерес с точки зрения перспектив использования аэрозольных сред в качестве лазерно-активных сред для лазеров с ядерной накачкой (ЛЯН). Для эффективной работы таких систем необходимо использование мелкодисперсных частиц с радиусом порядка 10 нм, за счет существенного уменьшения ослабления излучения крупными пылевыми частицами. В работе этих же авторов [5], отмечается, что наиболее перспективным для применения в активных средах лазеров с ядерной накачкой представляется использование нанокластеров диоксида урана и металлического урана, несколько хуже других его форм (окиси-закиси урана, трехокси

урана). В работе [5] предложен состав активной среды, представляющей собой газовую смесь из аргона и ксенона в соотношении 200:1 при давлении от 0,5 до 1 атм при комнатной температуре с добавкой пыли с размерами пылинки примерно равных 20 нм из металлического урана или его химических соединений. Концентрация пыли изменяется в пределах от 10^{10} до 10^{13} см⁻³.

Основная часть

Получение окислов урана из нитратов уранила связано с рядом трудностей технологического и аппаратного характера. Термическая диссоциация гексагидрата нитрата уранила протекает по уравнениям:



Физические свойства трехоксида урана зависят лишь от температуры прокаливания и скорости подъема температуры [3]. Медленное и быстрое нагревание гексагидрата нитрата уранила при температуре 350–400 °С приводит к образованию трехоксида урана с насыпным весом 2,8 – 4,2 г/см³ соответственно. Первый из образцов обладает значительно большей реакционной способностью, чем второй. Размер кристаллов трехоксида урана колеблется в пределах около одного микрона. Все отмеченные закономерности разложения уранилнитрата характерны для статических условий. Значительно более эффективно процесс протекает в неравновесных условиях.

Система «уран – кислород» представляет собой одну из самых сложных двойных систем. Три оксида урана – диоксид UO₂, закись-окись U₃O₈ и триоксид UO₃ известны уже более ста лет. Исследования последнего времени показали, что возможно существование монооксида UO, а также таких соединений урана с кислородом, как U₄O₉, U₃O₇, U₂O₅ и что эти соединения, как и три ранее известных оксида, не являются стехиометрическими, и в действительности су-

существует разнообразие нестехиометрических форм. Было предположено 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 $UO_{2,25}$... $UO_{2,67}$, где достоверно идентифицирован ряд фаз, часть из которых являются весьма устойчивыми это гептаоксиды триурана.

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/см³.

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.

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

Для проведения таких исследований нами 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 высушенными растворами нитратов уранила с органическими лигандами в атмосфере воздуха. Энергия импульсов излучения 60 мДж, временной интервал между сдвоенными импульсами от 0 до 20 мкс.

В качестве модельных систем для закрепления сухих остатков растворов солей металлов

нами выбраны безольные фильтры с диаметром пор 1-2 нм. Для проведения экспериментов кусочек фильтра размером 8x8 мм² наклеивался на поверхность держателя образцов, а затем на поверхность фильтра наносилось по 25 мкл растворов солей уранилнитрата с органическими растворителями большой донорной способности (диметилформамидом (ДМФА), диметилсульфоксидом (ДМСО) и гексаметилфосфортриамидом (ГМФТА)). Выбор указанных органических соединений обусловлен тем, что при взаимодействии с гексагидратом уранилнитрата они полностью вытесняют воду из первой координационной сферы уранила и при высокой температуре будут разлагаться на составляющие и поддерживать более восстановительную атмосферу, чем вода. То есть в данном случае можно предполагать образование урансодержащих нанокластеров с наименьшим содержанием кислорода.

При проведении исследований на фильтры было нанесено по 25 мкл раствора исследуемого элемента с концентрацией 5 %. Следует отметить, что диаметр пятна разрушения при воздействии лазера составила примерно 100 мкм. В результате на одну точку при концентрации 5 % приходится 10^{-8} г исследуемого химического элемента.

На рис. 1, приведены зависимости интенсивности ионной линии урана в спектрах от интервала между импульсами для исследуемых соединений уранилнитрата.

Цвет пятна после облучения мишени с уранилнитратом с концентрацией урана 5 % светло-оранжевый. Согласно выше описанному образующий продукт по цвету ближе всего к триоксиду урана UO_3 и U_3O_8 . Для меньших концентраций цвет пятен менее контрастен. Для соединений уранилнитрата с органическими лигандами цвет облученного пятна становится более серым, что в какой-то мере говорит об образовании в пористом теле оксидов урана более низкой валентности.

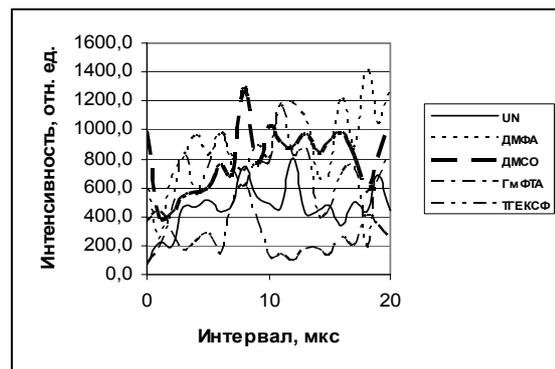


Рис. 1. Зависимость интенсивности ионной линии U II ($\lambda=385,958$ нм) в спектре от интервала между лазерными импульсами.

При анализе приведенных спектров обращает на себя внимание более низкая интенсивность линий в спектре комплекса уранилнитрата с органическими растворителями содержащими крупные молекулы (ГМФТА, ТГексФ). Отмеченное отличие в какой-то мере может быть объяснено

тем фактом, что количество метильных групп (органическая составляющая) в них в несколько раз превышает количество таких же групп в ДМФА и ДМСО и они оказывают влияние на интенсивность линий. Для более подробного изучения этого вопроса нами были изучены спектры в области проявления линий циана, так как при наличии большого количества углерода в приповерхностной плазме в воздушной атмосфере идет его интенсивное образование. На рис. 2 приведены зависимости интенсивности линии циана CN 388,34 нм в спектрах указанных соединений.

Из сопоставления кривых видно, что интенсивность линий циана в спектрах комплексов уранилнитрата с ГМФТА и ТГексФ существенно выше по сравнению с остальными. Это в какой то мере соответствует изменению окружающей атмосферы, в сторону более восстанавливающего характера.

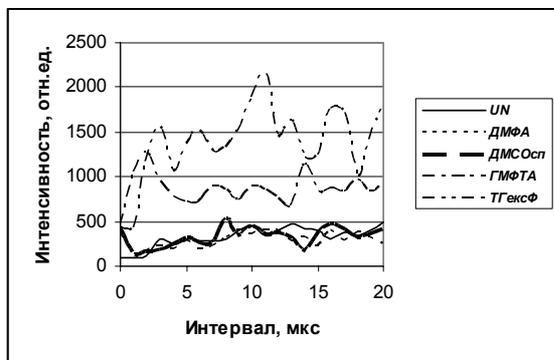


Рис. 2. Зависимости интенсивности линии циана CN (388,34 нм) в спектрах указанных соединений.

Заключение

Таким образом, выполненные спектроскопические исследования приповерхностной лазерной

плазмы, образуемой вблизи поверхности пористого тела, содержащего микро количества уранилнитрата с органическими лигандами, при воздействии на нее двух последовательных импульсов показали перспективность использования лазернохимического получения нанокластеров оксидов урана пониженной валентности в объеме пористого тела при воздействии на него сдвоенными лазерными импульсами с одновременной возможностью определения содержания урана с хорошей чувствительностью.

Список литературы

1. G.H. Miley, D. McArthur, R. DeYuong, M. Prelas. Fission reactor pumped la-ser: History and prospects: Proceedings Conferences 50 Years with nuclear fission. Washington 25-28 April —P.333-342. Pub. American Nuclear Society. -1989
2. Будник А.П., Косарев В.А., Лунев В.П.. Математическое моделирование кинетических процессов в гелий-аргоновой ядерно-возбуждаемой плазме, содержащей нанокластеры химических соединений урана. Препринт ФЭИ-3141. Обнинск. 2008. -23 с.
3. А.П. Будник, В.А. Косарев. Математическое моделирование кинетических процессов в гелий-аргоновой ядерно-возбуждаемой плазме, содержащей нанокластеры химических соединений урана. Физико-химическая кинетика в газовой динамике. www.chemphys.edu.ru / 2011-02-01-004
4. А.П. Будник, В.П. Лунев. Расчетно-теоретические исследования методом Монте-Карло оптических и нейтронно-физических свойств аргон-ксеноновой газовой среды, содержащей нанокластеры урана и его химических соединений. Физико-химическая кинетика в газовой динамике. www.chemphys.edu.ru / 2011-02-01-006
5. Петрунин В.Ф., Федотов А.Ф.. //Научная сессия МИФИ – 2006. – 2006 - Том 9. - С. 198.
6. В.Б. Шевченко, Б.Н. Судариков. Технология урана. М. 1961. С.250-253

INVESTIGATION INTO THE PROCESSES OF URANIUM OXIDE FORMATION FROM ORGANIC COMPOUNDS OF URANYL NITRATE ON LASER ACTIVATION OF OXIDATION PROCESSES

D.S. Umreiko¹⁾, A.I. Komyak²⁾, A.A. Zajogin²⁾, S.D. Umreiko¹⁾

¹⁾A.N.Sevchenko RIAPP, 7 Kurchatov St., Minsk, Belarus

²⁾Belarusian State University, 4 Nezavisimosti ave., 220030 Minsk, phone 2095348, e-mail: zajogin_an@mail.ru

The formation process of erosion plasma under the effect of high-power double laser pulses on the surface of porous solid bodies (PSB) containing within their bulk different organic compounds of uranyl nitrate were studied experimentally by the method of atomic-emission multichannel spectrometry (LSS-1 laser spectrometer). It was demonstrated that the plasmochemical formation of uranium oxides in the surface plasma and within the bulk of PSB may be controlled by changes both in the incident energy density of laser radiation and in delay time of the second laser pulse arrival. It was found that the interaction of radiation with the surface and bulk of PSB was significantly depending on the physical and chemical properties of the complexes formed between uranyl nitrate and organic ligands (*N,N*-dimethylformamide (DMF), dimethyl sulfoxide (DMSO), trihexamethyl phosphorous triamide (ГМФТА), and trihexyl phosphate (ТГексФ) within the bulk of a porous body. With growing number of methyl groups the intensity of the ionic line U II ($\lambda=385.958$ nm) was gradually increased, decreasing drastically subsequently (complexes of uranyl nitrate with ГМФТА and ТГФ) decreases drastically. At the same time, a considerable increase in the line intensity of cyan was observed. The results obtained were discussed and interpreted.