

**ОСОБЕННОСТИ ВЛИЯНИЯ КИСЛОРОДА И ЖЕЛЕЗА НА ПРОЦЕССЫ
ФОТОХИМИЧЕСКОГО ОБРАЗОВАНИЯ НАНОКЛАСТЕРОВ УРАНА
ПЕРЕМЕННОЙ ВАЛЕНТНОСТИ В РАСТВОРАХ
УРАНИЛПЕРХЛОРОТА В АЦЕТОНЕ**

Белорусский государственный университет.
Минск, Республика Беларусь. zajogin_an@mail.ru

Методом электронного поглощения исследовано влияния физико-химических свойств растворов хлоридов кальция и трехвалентного железа на процессы фотополимеризации ацетона и фотохимического образования нанокластеров комплексов трех, четырех и пятивалентного урана с органическими лигандами при светодиффузионном облучении растворов $UO_2(ClO_4)_2 \cdot 5H_2O$ в ацетоне (область 420-440 нм). Установлены закономерности таких процессов.

В настоящее время в промышленности существуют методы переработки и захоронения практически всех видов жидких радиоактивных отходов: битуминирование, цементирование, остекловывание и т.п. Но некоторые проблемы переработки до сих пор не решены. Одна из таких проблем заключается в переработке жидких органических отходов, отработанных экстракционных смесей, содержащих радиоактивные нуклиды. Данный тип отходов в настоящее время хранится в емкостях и продолжает нести потенциальную угрозу окружающей среде. Одним из перспективных способов обезвреживания жидких радиоактивных органических смесей является их каталитическое окисление до газообразных и твердых соединений, отличающееся относительной простотой, высокой производительностью, непрерывностью в работе и компактностью оборудования. Как показывает мировая практика, каталитический способ постоянно совершенствуется в направлении использования новых катализаторов, не содержащих драгоценных металлов, и оптимизации аппаратного оформления [2]. Данная проблема может быть решена путем разработки современных технологий и создания комплексных схем переработки ЖРО, направленных на их глубокую очистку, а также на минимизацию объема вторичных отходов, направляемых на длительное хранение. В связи с этим, создание эффективных комплексных схем переработки ЖРО является весьма важной и актуальной задачей. Как следует из литературных источников [1] в составе кислотных отходов в наибольшем количестве присутствуют такие металлы как Na, Al, Fe, Ca, K (выше 10^{-2} моль/л), большая часть растворов – азотнокислые (с концентрацией азотной кислоты от 2 до 6 моль/л); однако существуют и щелочные. Хотя типичные концентрации макрокомпонентов растворов достаточно высоки (от нескольких миллиграммов на литр и выше) задача многокомпонентного анализа таких растворов очень сложна.

В работе [2] было показано, что модельные жидкие радиоактивные органические отходы (ЖРОО), содержащие кетонные растворители (ацетон) и уранил могут, при оптическом облучении в области 400-420 нм, переведены в желеобразные, содержащие продукты поликонденсации кетонов и уран в различных валентных состояниях. Ионы уранила могут служить на свету либо окислителями, либо сенсibilизаторами реакции окисления другими окислителями, в частности молекулярным кислородом (автоокисление). В связи с наложением этих двух явлений результаты фотохимических исследований в случае наличия доступа воздуха к системе могут быть разнообразными.

Для исследования влияния кислорода воздуха и железа Fe (3+) на процессы фотохимического образования комплексов урана нами были использованы спектры электронного поглощения. В качестве объектов исследования нами были выбраны растворы уранилперхлората в ацетоне с добавлением хлоридов кальция и трехвалентного железа (2,5 мл 0,45 М УПХА + 125 мкл 1 % раствора $CaCl_2$ или $FeCl_3$ в воде).

Регистрация спектров электронного поглощения в области 335-1000 нм осуществлялась на автоматическом спектрофотометре ПВА (производитель СП «Солар ТИИ»).

Облучение проводилось в герметичных кюветах с доступом воздуха (в), с ограниченным доступом воздуха (пг) и без доступа (г). Совместные результаты для сравнения для всех исследованных систем представлены на рис. 1 и рис. 2.

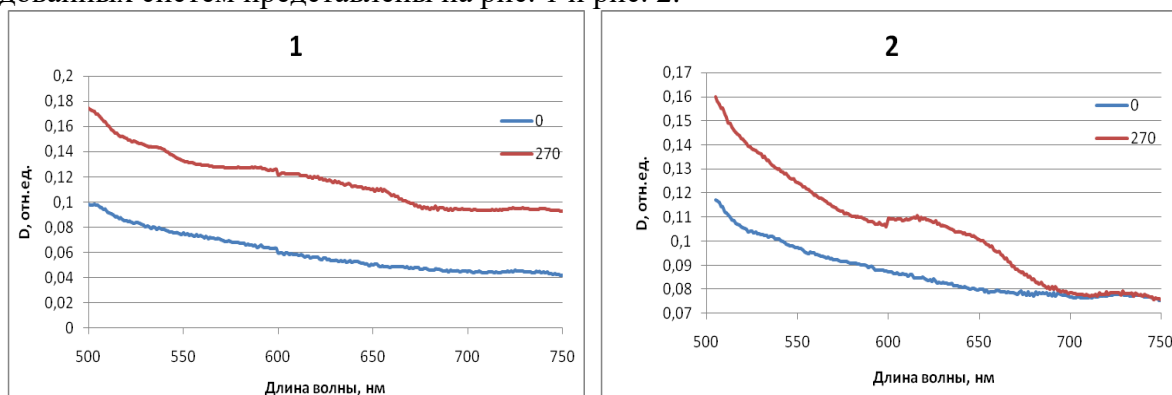


Рисунок 1 – Спектры электронного поглощения комплексов урана переменной валентности в растворах уранилперхлората в ацетоне с добавлением трехвалентного железа (время облучения в мин): 1 – с доступом воздуха; 2 – без доступа воздуха.

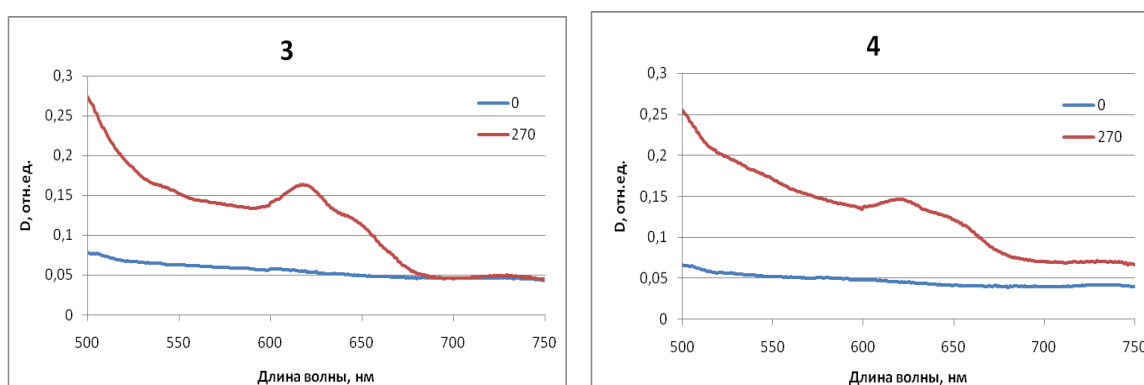


Рисунок 2 – Спектры электронного поглощения комплексов урана переменной валентности в растворах уранилперхлората в ацетоне с добавлением хлорида кальция (время облучения в мин): 3 – без доступа воздуха; 4 – с доступом воздуха.

Сравнение спектров свидетельствует о различии видов образующихся комплексов четырех- и пентавалентного урана и их координационного окружения. Видно, что в системах с доступом кислорода воздуха при облучении в области 625-650 нм появляются новые полосы, принадлежащие комплексам четырех и пентавалентного урана.

В системах без доступа воздуха слабая полоса 625 нм при облучении в течение 60 мин появляется на фоне сильного увеличения поглощения продуктами поликонденсации ацетона. В дальнейшем (270 мин), на фоне сильного поглощения света продуктами поликонденсации, она практически не наблюдается.

Результаты настоящих исследований можно объяснить следующим образом. Характерной особенностью реакций ионов уранила с органическими соединениями на свету является очевидное сочетание процесса прямого фотохимического окисления органических соединений ионами уранила с сенсibilизированным разложением органического соединения при котором ионы U(VI) остаются без изменений [3, 4]. Можно предположить, что в реакциях такого типа возбужденные светом ионы уранила окисляют одну часть органической молекулы, а затем снова окисляются другой ее частью до U(VI). Таким образом, ионы уранила выступают как катализаторы дисмутации, активируемой светом. Реакции обоих типов могут иметь место в отсутствие кислорода. В присутствии же последнего становится возможной

реакция третьего типа – сенсibilизированное автоокисление органического восстановителя и сопутствующее восстановление $U(VI)$ до $U(V)$ и $U(IV)$.

При восстановлении UO_2^{2+} в неводных средах, где, как правило, не содержится лабильных протонов, комплекс UO_2^+ может сохраняться так, в [5] на примере уранилнитрата исследованы полярографические характеристики восстановления $U(VI) \rightarrow U(V)$ и связь их с некоторыми свойствами органических растворителей. Авторами [3] показано, что по величине $2,303 RT/\alpha F$ (α – число электронов, принимающих участие в электродной реакции, F – число Фарадея, R – газовая постоянная) можно судить о процессе восстановления урана в формамиде и диметилсульфоксиде (ДМСО). В этом случае упомянутая реакция обратима и $\alpha = 1$, что соответствует одноэлектронному процессу. В других растворителях (ацетонитриле, метаноле, этаноле, ацетоне) величина α несколько меньше 1, что связано с некоторой необратимостью, более отчетливо выраженной для процесса восстановления в ацетоне.

Окислительно-восстановительные равновесия в водных растворах урана становятся более наглядными, если использовать для формальных окислительных потенциалов урана схему уровней потенциалов [6]. Среди ионов урана нет сильных окислителей, тем более таких, которые были бы способны разлагать воду с выделением кислорода. Самый высокий потенциал (потенциал пары UO_2^{2+}/U^{4+}) составляет +0,58 В. Фактически, этот потенциал никогда не реализуется в водном растворе из-за сильно выраженной неустойчивости $U(V)$ по отношению к реакции его диспропорционирования. Поэтому самый высокий реально существующий в водных растворах уровень потенциала урана – уровень пары его ионов UO_2^{2+}/U^{4+} (+0,32 В). Если сравнивать его, например, со стандартным потенциалом системы Fe^{3+}/Fe^{2+} , равным +0,771 В, то становится ясным, что последняя система обладает более высокой окисляющей способностью, чем система UO_2^{2+}/U^{4+} . Следовательно, ионы $Fe(3+)$ способны окислять $U(4+)$ до шестивалентного состояния. Это широко используется при переработке урановых руд, где ионы трехвалентного железа играют роль окислителя или катализатора процесса окисления четырехвалентного урана. Естественно, что системы, обладающие более высоким окислительным потенциалом, чем система Fe^{3+}/Fe^{2+} , тем более способны окислять $U(IV)$. К числу их относятся системы O_2/H_2O (1,229 В), NO/NO_2^- (0,99 В).

В заключение отметим, что введение дополнительно к основному электролиту небольших содержаний электролитов иной природы, по-видимому, позволит влиять на изменение фотохимических свойств системы более тонким смещением равновесия в нужном направлении, что, в свою очередь, может отразиться на расширении возможностей утилизации ЖРОО.

Список литературы

1. Концепция федеральной целевой программы «Обеспечение ядерной и радиационной безопасности на 2008 год и на период до 2015 года».
2. Зажогин, А.П. Фотопреобразование и фотокаталитическая активность уранила в ацетоновых растворах. / А.П. Зажогин и др. // Журн. прикл. спектр. - 2007. - Т. 74, № 5. - С. 565–568.
3. Бучаченко А. Л. Фотохимия уранила: спиновая селективность и магнитные эффекты. /А. Л. Бучаченко, И. В. Худяков. // Усп. хим. - 1991. - Т. 60 №6. - С. 1105–1127.
4. Е. Рабинович, Р. Белфорд. Спектроскопия и фотохимия соединений уранила. М.: Атомиздат. - 1968. - С. 218-316.
5. Каневский, Е. А. Полярографическое восстановление урана (VI) в органических растворителях. / Е. А. Каневский, Б. В. Ренгович, Г. Р. Павловская // Радиохимия. – 1975. – Т. 17, № 4. – С. 534-535.
6. И.И. Жерин, Г.Н. Амелина. Химия тория, урана и плутония. Уч. пособие. Изд. НИ Томского политехнического университета. 2010. - 149 с.