

УДК 543.42+541.14: 546.791.1

**ВЛИЯНИЕ НИТРАТА КАЛЬЦИЯ НА ПРОЦЕССЫ
ФОТОХИМИЧЕСКОГО ОБРАЗОВАНИЯ НАНОКЛАСТЕРОВ
УРАНА В РАСТВОРАХ УРАНИЛПЕРХЛОРОТА В АЦЕТОНЕ**

Д.С. Умрейко, А.И. Комяк, Е.В. Вилейшикова, А.П. Зажогин
*Белорусский государственный университет,
220030, Республика Беларусь, Минск, пр. Независимости, 4
zajogin_an@mail.ru*

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

Ключевые слова: уран, катионы металлов, фотохимическая активность, спектры электронного поглощения, ацетон.

Развитие атомной энергетики и ядерной промышленности неразрывно связано с созданием современных технологий переработки радиоактивных отходов. На жидкие радиоактивные отходы (ЖРО) низкого и среднего уровня активности приходится основной объем отходов, образующихся при работе предприятий ядерного топливного цикла, ядерных энергетических и транспортных установок, а также медицинских и научных центров [1].

В настоящее время в промышленности существуют методы переработки и захоронения практически всех видов данных 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.

Ряд жидких органических отходов возникает в результате проведения дезактивации. Они включают толуол, тетрахлорид углерода, ацетон, спирт и трихлорэтилен. Водные растворы органических кислот типа лимонной кислоты также используются в процессе дезактивации оборудования. Так как многие органические отходы несовместимы с окружающей средой, вариант «разбавления и сброса», иногда применимый для водных и газообразных отходов, не применим к органическим отходам, в частности к жидким органическим радиоактивным отходам. Помимо локализации радионуклидов, органические компоненты отходов должны быть разрушены, либо переведены в стабильную нетоксичную

форму. Предпочтение должно отдаваться относительно простым и эффективным процессам, обеспечивающим выполнение требований по охране здоровья человека и защите окружающей среды [2].

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.

В ряде наших работ [3, 4] было показано, что модельные ЖРО, 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.

Как следует из литературных источников [5] 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.

Исходя из анализа литературных данных, подобных исследований ранее не проводилось. Речь идет о кинетике фотохимических реакций с участием уранила в присутствии сопутствующих фоновых элементов. Это даст возможность оценить их эффективность на динамику перехода урана из одного валентного состояния в другое. Одновременно будут изысканы пути оптимизации каталитической способности урана, используемой при очистке радиоактивных отходов.

Для исследования влияния нитрата кальция на процессы фотохимического образования комплексов урана в растворах уранилперхлората в ацетоне нами были использованы спектры электронного поглощения. Регистрация спектров электронного

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

Согласно предыдущим нашим работам [3, 4] в ацетоновом растворе уранилперхлората (УПХА) внутренняя координационная сфера заполнена молекулами воды и ацетона. При добавлении к 2,5 мл 0,45 М УПХА растворов $Ca(NO_3)_2$ 2 М объемом 500,250,125 мкл или $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ 1,3 М объемом 250 мкл абсорбционный спектр сохраняет свою структуру, но при этом сдвигается в коротковолновую сторону. Оптическая плотность новых растворов в результате несколько уменьшается. На рис. 1 в качестве примера приведены некоторые спектры для системы уранилперхлорат–ацетон–нитрат кальция (250 мкл).

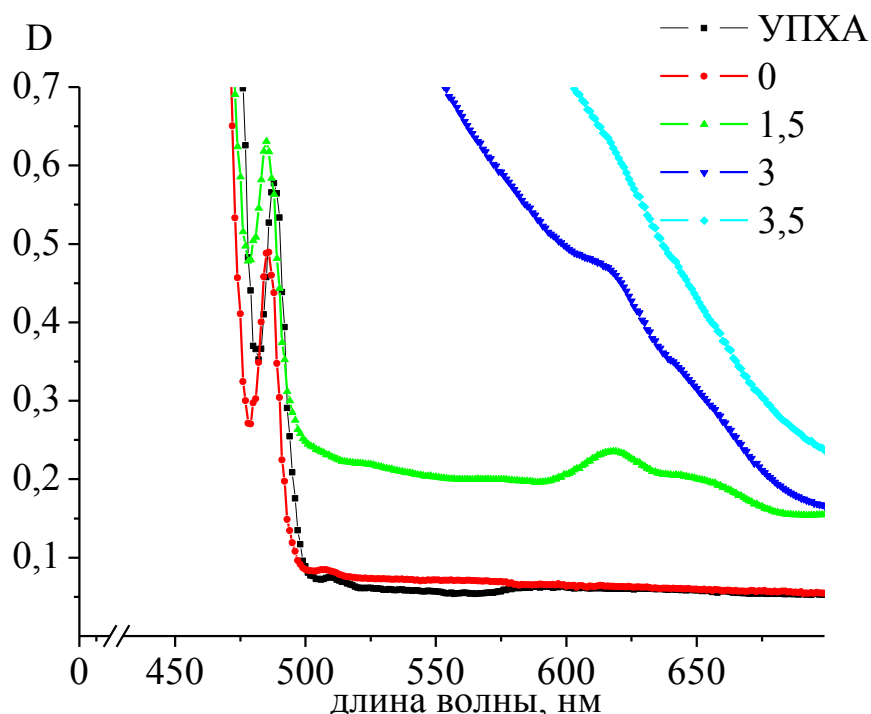


Рис. 1. Спектры электронного поглощения облученной системы уранилперхлорат–ацетон–нитрат кальция (250 мкл) (в рамке время облучения в часах).

При оптическом облучении образца мощным светодиодом (5 мВт в области 420–440 нм) в течение 1,5 часа (рис. 1) в спектрах обнаруживаются две полосы при 620 и 660 нм, которые, скорее всего, принадлежат комплексам четырех- и пятивалентного урана [3], что свидетельствует о протекании фотохимической реакции с участием иона уранила.

При увеличении времени облучения до 3–3,5 часа раствора происходит дальнейший процесс образование продуктов поликонденсации ацетона. Добавка 500 мкл раствора $Ca(NO_3)_2$ ограничивает процесс

образования продуктов поликонденсации ацетона. Об этом свидетельствуют графики зависимости изменения оптической плотности растворов на длине волны 373 нм (область минимума поглощения иона уранила в УФ области спектра [6]) (см. рис. 2).

Из приведенных данных видно, что полосы поглощения в области 620–660 нм со временем растут, свидетельствуя тем самым об увеличении количества комплексов четырех- и пятивалентного урана и одновременно о упорядоченности всей системы в целом.

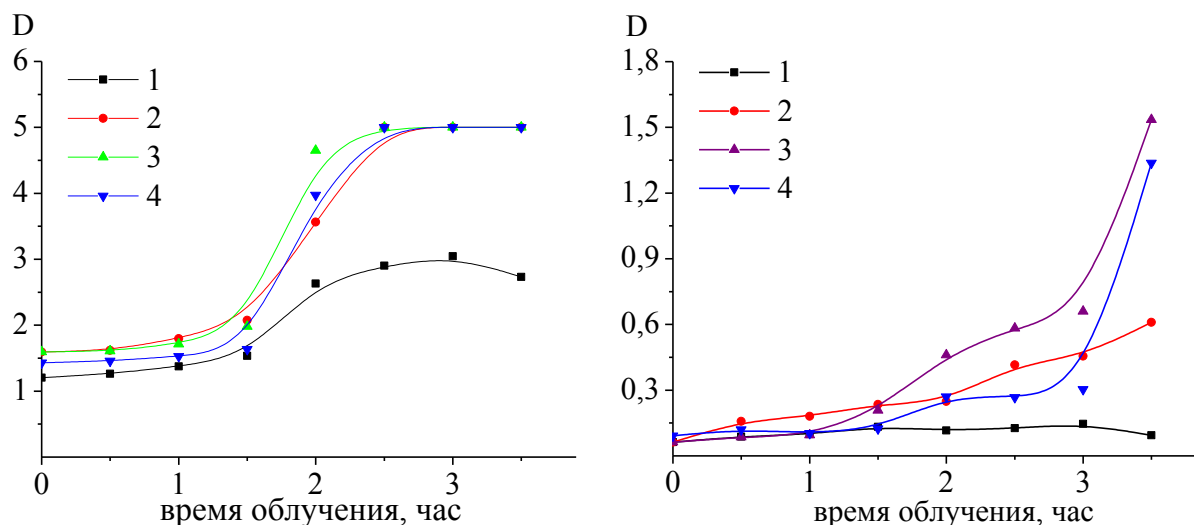


Рис. 2. Зависимость изменения оптической плотности на длине волны 373 нм (левый рисунок) и 620 нм (правый рисунок) от времени облучения системы уранилперхлорат-ацетон – нитрат кальция; 1 – 500 мкл; 2 – 250 мкл; 3 – 125 мкл; 4 – 250 мкл $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ 1,3 М.

Рассмотрим возможные причины отмеченных различий. В нашем случае работает, по-видимому, следующий механизм: процесс фотохимического окисления ацетона уранил-ионами происходит с промежуточным образованием оксида мезитила ($C_6H_{10}O$), а затем уже и других более сложных продуктов полимеризации, захватывающих в себя ионы четырех- и пятивалентного урана. В пользу данного суждения говорит тот факт, что как отмечается в [7], ацетон склонен к полимеризации, которая катализируется как кислотами, так и основаниями. В присутствии сильных кислот (хлорная кислота относится к одной из самых сильных [8]), образовавшийся оксид мезитила в дальнейшем может превращаться в мезитилен и другие более сложные соединения. Все эти продукты образуются и существуют в координационной сфере возбужденного иона уранила в ацетоновом растворе уранилперхлората.

При малом количестве молекул воды и добавления нитратных групп в раствор уранилперхлората в ацетоне согласно данных работы [9] уранил в ацетоновом растворе находится в виде дигидрата уранилнитрата, а ацетон размещается во внешней сфере и экранирует воздействие воды на комплекс. Об этом в частности свидетельствует сдвиг первой абсорбционной полосы в коротковолновую сторону, по сравнению уранилперхлоратом (486 нм) (см. рис. 1). В этом смысле часть молекул воды является внешнесферной по отношению ко второй сфере, и принимает меньшее участие в фотохимических процессах.

В системе уранилнитрат–ацетон протекание первой фазы вполне возможно, но вторая стадия не происходит в связи с отсутствием в растворе свободных анионов сильной кислоты, так как нитратные ионы координированы к иону уранила. Основная причина наблюдаемого различия в механизмах влияния комплексов уранилнитрата и уранилперхлората на фотохимические процессы с участием ацетона – уменьшение активности нитратных групп в результате образования комплексов уранилнитрата. Такое образование является следствием локального повышения концентрации ацетона вследствие его гидрофобности в тех областях раствора, где находятся ионы уранила и нитрата. В системе уранилперхлорат–ацетон комплексы уранила с анионами ClO_4^- не образуются и, соответственно при облучении происходит процесс полимеризации ацетона и его продуктов с участием анионов сильной кислоты.

В результате настоящих исследований показано, что основной причиной наблюдаемого различия в механизмах влияния комплексов уранилнитрата и уранилперхлората на фотохимические процессы с участием ацетона является уменьшение активности уранильных групп при образовании комплексов уранилнитрата.

Библиографический список:

1. Распоряжение Правительства Российской Федерации от 19.04.2007 № 484-р «О Концепции федеральной целевой программы «Обеспечение ядерной и радиационной безопасности на 2008 год и на период до 2015 года».
2. **Карпенко, В.И.** Технология каталитической переработки жидких радиоактивных органических отходов / В.И. Карпенко, М.В. Шушакова, О.А. Ожерельев // Известия Томского политехнического университета. – 2005 – Т. 308. – № 3. – С. 88-91.
3. **Зажогин, А.П.** Фотопреобразование и фотокаталитическая активность уранила в ацетоновых растворах / А.П. Зажогин, А.А. Зажогин, А.И. Комяк, Д.С. Умрейко // Журнал прикладной спектроскопии. – 2007. – Т. 74. – № 5. – С. 565-568.
4. **Зажогин, А.П.** Спектрально-люминесцентное исследование состава сольватной оболочки иона уранила в растворах / А.П. Зажогин, А.И. Серафимович, А.И. Комяк // Журнал прикладной спектроскопии. – 1994. – Т. 60. – С. 94-99.

5. **Пантелеев, Ю.А.** Аналитические методы определения компонентов жидких радиоактивных отходов / Ю.А. Пантелеев, А.М. Александров, С.А. Никитина // Труды Радиового института им.В.Г. Хлопина. – 2007 – Т. 12. – С. 123-147.
6. **Новицкий, Г.Г.** Ураниловые соединения / Г.Г. Новицкий, А.И. Комяк, Д.С. Умрейко. – Минск. Изд. БГУ. – 1981. – Т. 2. – 216 с.
7. **Райхард, К.** Растворители и эффекты среды в органической химии / К. Райхард. – М.: Мир, 1991. – 760 с.
8. **Лупп, А.** Солевые эффекты в органической и металлоорганической химии / А. Лупп, Б. Чубар. – М.: Химия, 1991. – 248 с.
9. **Зажогин, А.П.** Спектрально-люминесцентные свойства и структура комплексов уранила в конденсированном состоянии /А.П. Зажогин, А.И. Комяк, Д.С. Умрейко // Избранные труды БГУ. – Минск: Изд-во БГУ, 2001. – Т. 1. – С. 145-163.