

добавки тиомочевины отвечает сульфид свинца; 2) в осадке также присутствуют сульфат, тиосульфат свинца и элементная сера.

Литература

1. *Ерёмин Л.П.* Способ изготовления светочувствительного материала: А.с. 1182901 СССР// Изобретения. 1988. № 12. С. 365.
2. *Миркин Л.И.* Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов. – М.: Физ.-мат. лит., 1961. С. 532.
3. *Maurice M.J.* //Analyt. Chim. Acta. 1957. V.16. P.574.

AN INVESTIGATION OF PRODUCTS OF PHOTOLYSIS COMPLEX THIOSULPHATE LEADS

N.B. Yegorov, L.P. Yeryomin, V.F. Usov

Tomsk Politechnical University

An irradiation of ultraviolet lights (254 nm) the aqueous solutions, containing thiosulphate leads, lead to formation dark of the solid products. A quantity of sediment increases with addition of thiourea to the system irradiated. An investigation of compositions visible images, influence of the dopants thiourea has been studied. The darks of the solid products was identified by the X-ray phase analysis. As a matter of record it was concluded that product so formed, probably compositions of lead sulphide.

УДК 541.14

ФОТОЛИЗ ТВЕРДОГО ТИОСУЛЬФАТА СВИНЦА

Н.Б. Егоров, Л.П. Ерёмин, В.Ф. Усов

Томский политехнический университет

Методом рентгенофазового анализа и ИК-спектроскопии показано, что продуктами разложения тиосульфата свинца в твердой фазе под действием УФ-излучения являются элементная сера и сульфит свинца.

Фотолиз водных растворов комплексного тиосульфата свинца протекает с образованием сульфида свинца, сульфата свинца и элементной серы [1]. Фотолиз твердого тиосульфата свинца приводит к образованию иных продуктов фотолиза. Изучение природы этих продуктов является предметом данной работы.

Малорастворимый тиосульфат свинца ($PP=4 \cdot 10^{-7}$) получали смешением 1М растворов тиосульфата натрия и нитрата свинца в эквивалентных количествах. Полученный белый творожистый осадок отфильтровывали, тщательно промывали водой, спиртом и сушили в вакууме.

Для облучения исследуемый тиосульфат свинца распределяли равномерным слоем в чашке Петри и облучали. В качестве источника излучения использовали ртутную лампу БУВ, в которой около 85% мощности излучения приходится на длину 254 нм.

Исследование состава получаемого тиосульфата свинца и твердофазных продуктов его фотолиза проводили с помощью элементного анализа, инфракрасных спектров, рентгенофазового анализа, спектров электронного отражения.

ИК-спектры поглощения записывали на спектрофотометре Specord M80 в интервале частот $4000-400 \text{ см}^{-1}$ при комнатной температуре. Образцы готовили в виде таблеток с бромидом калия. Рентгенограммы осадков снимали на дифрактометре

ДРОН-3 со скоростью 4 град/мин ($\text{CuK}\alpha$ -излучение). Для записи спектров диффузного отражения использовали таблетки тиосульфата свинца. Спектр диффузного отражения снимали на спектрофотометре СФ-26 с приставкой ПДО-1 относительно необлученного тиосульфата свинца.

Аналитические данные полученного тиосульфата свинца, находятся в хорошем соответствии с рассчитанными. Найдено, %: рв 64,7; s_2O_3 35,3. Рассчитано, %: рв 64,89; s_2O_3 35,11.

Результаты рентгенофазового исходного и облученного тиосульфата свинца представлены в табл. 1. Данные рентгенофазового анализа полученного тиосульфата свинца хорошо согласуются с литературными данными [2]. Как следует из таблицы, рентгенограмма облученного тиосульфата свинца содержит набор отражений, включающих основные рефлексы сульфита свинца.

ИК-спектр полученного тиосульфата свинца включает в себя полосы поглощения, соответствующие валентным и деформационным колебаниям тиосульфат-иона [3]. Под действием ультрафиолетового излучения тиосульфат свинца разлагается, при этом исходный белый порошок приобретает желтую окраску. В спектре отражения облученного тиосульфата свинца (рис.1) появляется широкая полоса поглощения около $\lambda_{\text{max}}=265$ нм. ИК-спектр.

Облученного тиосульфата свинца (рис.2, кривая 1) существенно отличается от спектра необлученного тиосульфата свинца (рис.2, кривая 2).

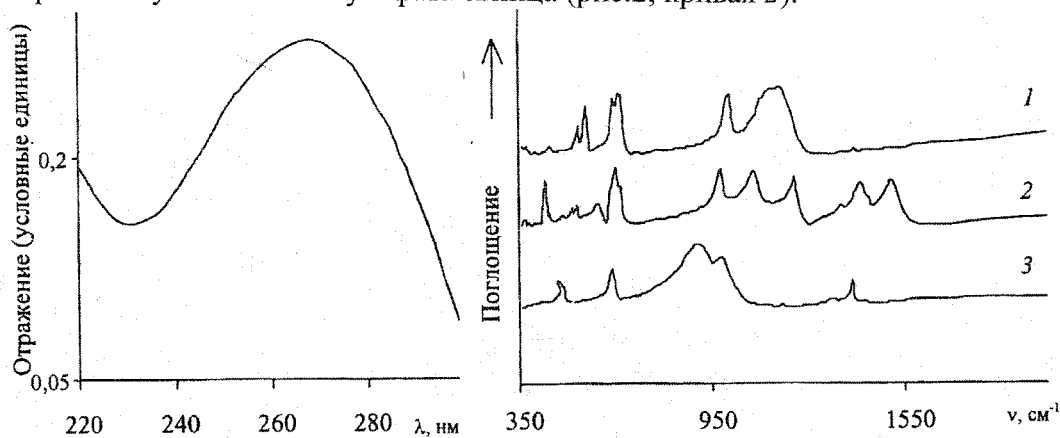


Рис. 1

Рис. 2

Рис. 1. Спектр диффузного отражения продуктов фотолиза твердого тиосульфата свинца

Рис. 2. ИК-спектры поглощения

1-полученный тиосульфат свинца; 2-тиосульфат свинца после облучения; 3-сульфит свинца

Отличительной чертой ИК-спектра поглощения облученного тиосульфата свинца является наличие в нем сильных полос поглощения в области $1550\text{--}1300\text{ см}^{-1}$, которых нет в спектре исходного продукта. На основании сравнения ИК-спектра поглощения облученного тиосульфата свинца со спектрами таких соединений, как сульфит свинца (рис.2, кривая 3) и элементарной серы [4], можно полагать, что в результате фотолиза образуются сульфит свинца (490 см^{-1} , 620 см^{-1} , 980 см^{-1} , 1420 см^{-1}) и элементарная сера (1520 см^{-1} , 1350 см^{-1}).

Таким образом, результаты, полученные методами рентгенофазового анализа и ИК-спектроскопии, позволяют сделать заключение, что продуктами фотолиза тиосульфата свинца в твердой фазе являются элементарная сера и сульфит свинца в отличие от комплексного тиосульфата свинца, где продуктами фотолиза являются сульфид и сульфат свинца.

Данные рентгенофазового анализа

PbS ₂ O ₃		PbSO ₃		PbS ₂ O ₃ (не облуч.)		PbS ₂ O ₃ (облуч.)	
d, нм	I, %	d, нм	I, %	d, нм	I, %	d, нм	I, %
						4,92	20,83
4,8	33			4,8	7,8		
						4,61	35,89
						4,36	43,9
4,25	100	4,25	50	4,24	21,88	4,26	21,37
4,02	100			4,02	100	3,97	59,23
						3,86	18,45
		3,79	60			3,7	10,57
3,61	67			3,64	7,1	3,61	24,4
3,41	33						
						3,34	15,5
						3,27	20,09
		3,2	100			3,18	100
		3,11	80			3,09	27,08
2,91	50			2,9	13,33		
		2,87	60			2,86	8,78
		2,71	60			2,72	10,56
2,68	50			2,68	17,9	2,65	16,67
						2,56	17,86
				2,49	4,34	2,52	12,65
2,48	33			2,46	5,43	2,46	5,95
2,37	67			2,36	30,87	2,34	8,33
				2,29	1,8	2,3	12,5
2,27	33			2,26	6,01		
2,18	50			2,18	8,4	2,18	35,42
2,12	17			2,12	3,2	2,13	20,98
						2,1	8,93
2,04	17			2,03	3,23		
		2,05	90			2,04	13,69
		2,02	80				
1,98	17			2,01	7,46	1,99	6,1
						1,97	10,27
		1,94	40			1,95	6,55
1,92	17					1,93	5,65
				1,91	7,03	1,91	26,79
		1,89	30				
1,87	17						
		1,85	10			1,866	6,25
						1,796	6,85
1,74	17			1,75	4,91	1,747	2,98
		1,72	20			1,719	4,46
1,7	17			1,68	5,12		

Литература

1. Yegorov N.B., Yeryomin L.P., Usov V.F. // The 5th Korea-Russia International Symposium on Science and Technology. Proceedings KORUS 2001. V.2. P. 157-158.
2. Миркин Л.И. Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов. – М.: Физ.-мат. лит., 1961. С. 532.
3. Харитонов Ю. Я., Князева Н. А., Голева Л.В. Оптика и спектроскопия. 1968. Т. 24. с. 639.
4. Gordon M. Barrow // J. Chem. Phys. 1953. V. 21. P. 219-222.

PHOTOLYSIS OF SOLID THIOSULPHATE LEADS

N.B. Yegorov, L.P. Yeryomin, V.F. Usov

Tomsk Politechnical University

The products of photolysis of solid thiosulphate lead were analysed using X-ray phase analysis and infrared spectroscopy. It is shown, that products so formed with UV-irradiation is sulphite leads and sulfur.

УДК 661.48.546.16

ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ПЕРЕРАБОТКИ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ОТХОДОВ МОЛИБДЕНА СООБЩЕНИЕ 1. ОКИСЛЕНИЕ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ОТХОДОВ МОЛИБДЕНА

Г. Г. Андреев, Т. И. Гузеева, В. А. Красильников,
Ф. В. Макаров, С. В. Лукьянец

Томский политехнический университет

Представленная работа посвящена исследованию процесса переработки отходов молибдена, загрязненного оксидами урана. Приведены результаты термодинамического анализа системы $\text{Mo} - \text{UO}_{2+x} - \text{O}$ и рассчитаны равновесные составы окисленного продукта. Приведены данные кинетических исследований по окислению порошка и проволоки молибдена кислородом воздуха в диапазоне температур 650-800 °С и рассмотрена кинетика сублимации образующегося триоксида молибдена в токе воздуха. Определены параметры и выведены кинетические уравнения для вышеназванных процессов.

Комплексное использование сырьевой базы, основанное на создании малоотходных, малооперационных и энергосберегающих технологических процессов, является одной из важнейших проблем развития технологии редких, рассеянных и радиоактивных элементов [1].

В настоящее время в технологии производства таблеток энергетического урана на заключительной стадии их спекания в печах в восстановительной атмосфере используются молибденовые лодочки, которые под воздействием высоких температур и водорода теряют форму и загрязняются диоксидом урана, поэтому перерабатывать лодочки традиционным способом нельзя, а только в условиях радиохимического производства.

С целью возврата молибдена в производство была предложена следующая схема, включающая стадию дробления с последующим окислением молибдена – очистка триоксида молибдена вакуумной сублимацией от октаоксида триурана. Далее – переработка полученного триоксида молибдена может быть осуществлена по нескольким вариантам:

1. Восстановление триоксида молибдена водородом до молибдена (порошок).
2. Фторирование триоксида молибдена – восстановление гексафторид молибдена водородом (порошок, пленки, покрытия).
3. Получение парамолибдата аммония – восстановление до порошка молибдена.

Выбор варианта схемы переработки после стадии очистки триоксида молибдена от урана определяются целью, возможностями и совместимостью с основной технологической схемой предприятия.