

Для проведения фоторазложения готовили растворы  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  (ч.д.а.) с концентрацией 0,005 М и объемом 250 мл в деионизированной воде, которые затем помещали под УФ-лампу и облучали при комнатной температуре, перемешивая со скоростью 200 об/мин. В качестве источника УФ-излучения использовалась эксимерная лампа  $\text{KrCl}$  ( $\lambda_{\text{макс.}} = 222$  нм). На протяжении всего времени фотолиза из емкости с раствором отбирали аликвоты с определенным временным интервалом и анализировали их методами спектрофотометрии и ВЭЖХ.

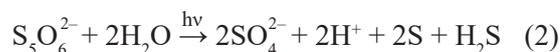
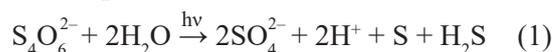
Для идентификации образующихся продуктов фотолиза в водных растворах методом ВЭЖХ использовали время выхода пика, которое сравнивали с временем выхода пика у эталонных веществ. В качестве эталонных веществ использовали  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_6$ ,  $\text{Na}_2\text{S}_3\text{O}_6$ ,  $\text{K}_2\text{S}_3\text{O}_6$  и  $\text{K}_2\text{S}_6\text{O}_6$ , синтезированные как указано в работах [4, 5], а также  $\text{K}_2\text{S}_4\text{O}_6$  (Aldrich).

На основании проделанной работы были сделаны следующие выводы:

1. Ультрафиолетовое облучение водных растворов  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  с использованием эксимерной лампы  $\text{KrCl}$  ( $\lambda_{\text{макс.}} = 222$  нм) приводит к образованию элементарной серы и полисульфид-ионов еще в первые минуты фотолиза. Элементарная сера стабилизируется полисульфид-ионами,

что приводит к образованию гидрозоля, аналогичного золю Раффо. Гидрозоль подвергается УФ-воздействию с момента своего образования, и адсорбированные на поверхности серы полисульфид-ионы подвергаются фотодеградации. В результате этого процесса, при наличии кислорода воздуха и молекул воды, образуются  $\text{S}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ -ионы,  $\text{H}_2\text{S}$  и ионы  $\text{H}^+$ .

2. Использование ВЭЖХ для анализа облученного раствора  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  с концентрацией 0,005 М было зафиксировано присутствие ионов  $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$  и  $\text{S}_5\text{O}_6^{2-}$ , образование которых может происходить по реакциям:



3. Появление  $\text{H}_2\text{S}$  при УФ-облучении водных растворов, содержащих  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ -ионы, имеет большое значение для объяснения механизма фотохимического синтеза тиометаллатов и сульфидов редких металлов.

Таким образом, с использованием методов спектрофотометрии, ВЭЖХ и ИК-спектроскопии была проведена идентификация продуктов фотолиза воздушно-насыщенных водных растворов  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ .

### Список литературы

1. Егоров Н.Б., Гусева Д.В. // *Химия высоких энергий*. – 2022. – Т. 56. – № 3. – С. 251–252.
2. Ряшенцева М.А. // *Химия и Жизнь*. – 1982. – № 11. – С. 58–61.
3. Glebov E.M., Pozdnyakov I.P., Grivin V.P., Plyusnin V.F., Isaeva E.A., Egorov N.B. // *Journal of Photochemistry and Photobiology. A. Chemistry*. – 2022. – V. 427. – 113818.
4. Kelly D.P., Wood A.P. // *Methods in Enzymology*. – 1994. – V. 243. – P. 475–501.
5. Schindler M., Couvrat N., Cartigny Y., Brandel C., Coquerel G. // *Chem. Eng. Technol.* – 2019. – V. 42. – № 7. – P. 1446–1451.

## ПРИМЕНЕНИЕ ДИ-2-ЭТИЛГЕКСИЛФОСФОРНОЙ КИСЛОТЫ ДЛЯ ВЫДЕЛЕНИЯ МОЛИБДЕНА ИЗ СЛАБОКИСЛЫХ РАСТВОРОВ

Н. В. Дмитриева

Научный руководитель – д.т.н., профессор В. А. Карелин

Национальный исследовательский Томский политехнический университет  
nvd9@tpu.ru

При переработке облученного ядерного топлива (ОЯТ) образуется молибдат циркония  $\text{Zr}(\text{MoO}_4)_2$ . Это соединение в растворах образует

коллоидные взвеси, которые препятствуют проведению последующего экстракционного процесса с целью выделения U и Pu из ОЯТ.

Если предварительно выделить Мо из раствора методом экстракции с применением ди-2-этилгексилфосфорной кислоты (Д2ЭГФК), то  $Zr(MoO_4)_2$  не будет образовываться. Изучение условий [1] и выбор схемы извлечения Мо из ОЯТ определяет актуальность работы.

В растворе, образующемся в результате растворения 1 тонны ОЯТ, содержатся целевые компоненты U и Pu (таблица 1). Кроме того, в этом же растворе находится множество продуктов деления (ПД).

Одним из ПД является Мо, который в водных растворах образует коллоидные взвеси и проведение экстракции невозможно.

При проведении исследований изучены условия проведения экстракции  $Mo^{6+}$  раствором Д2ЭГФК в керосине из водных растворов HCl,  $HNO_3$ ,  $H_2SO_4$  и рассмотрен механизм экстракции. Экстракция  $Mo^{6+}$  Д2ЭГФК из слабых кислотных растворов протекает за счет нескольких реакций со сдвигом равновесия в сторону экстрагируемых катионов. Из приведенной на рисунке 1 зависимости  $\alpha_{Mo}$  от pH равновесной водной фазы при экстракции 0,1 М Д2ЭГФК из азотно-, серно- и серноокислых растворов, содержащих ~ 1,0 г Мо/л можно сделать вывод о том, что ход кривых в диапазоне pH = 1–5 во всех средах

идентичен, характеризуется максимумом при pH ~ 2 и прямой линией при pH = 3–5.

Для определения формы нахождения Мо в ОФ использовали титрования NaOH. Если Мо находится в ОФ в виде катионов, то NaOH будет расходоваться на перевод  $MoO_2^{2+}$  в  $MoO_4^-$ -ион. По реакции:

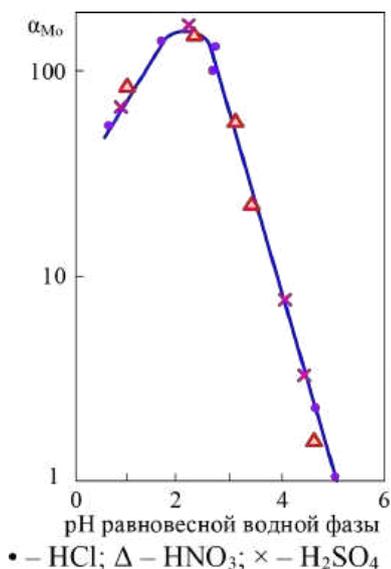
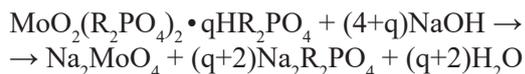


Рис. 1. Зависимость  $\alpha_{Mo}$  от равновесного значения pH

Таблица 1. Состав основных компонентов раствора, полученного при растворении 1 т урана со степенью облучения до 33000 Мвт·сут/т, выдержанного в течение 100 суток

Делящийся и исходный материал	Валентность	Примерная масса	$\beta$ -активность, Ки	$\gamma$ -активность, Ки
Уран	6	998 кг	0,6	0,03
Плутоний	4,6	0,8 кг	$\alpha$ -излучатель	
Продукты деления				
Цезий	1	110 г	3000	2300
Стронций	2	40 г	45000	ничтожная
Барий	2	40 г	ничтожная	ничтожная
Иттрий	3	20 г	60000	ничтожная
Лантан	3	40 г	ничтожная	ничтожная
Церий	3, 4	100 г	170000	12000
Празеодим и др. РЗЭ	3	155 г	начиная с Pr 12000	ничтожная
Цирконий	4	115 г	70000	65000
Ниобий	различная	5 г	110000	105000
Молибден	различная	85 г	ничтожная	ничтожная
Технеций	различная	25 г	ничтожная	ничтожная
Рутений	различная	55 г	55000	20000
Родий	различная	12 г	ничтожная	ничтожная
Др. элементы	различная	115 г	1000	—



расходуется дополнительно 2 моля NaOH на 1 моль  $\text{MoO}_2^{2+}$ .

### Список литературы

1. Бусев А.И., Фролкина В.А. // Журнал неорганической химии. – 1969. – Т. XIV. – № 5. – С. 1289–1295.

## ВЛИЯНИЕ ПРИМЕСЕЙ НА ПРОЦЕСС ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ПОЛУЧЕНИЯ ФТОРА

И. И. Жерин, В. Л. Софронов, С. А. Ткачук

Научный руководитель – д.х.н., профессор ОЯТЦ ИЯТШ И. И. Жерин

ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет»  
г. Томск

semenaleksandroviht@gmail.com

Фтор является одним из важнейших компонентов в современной химической и ядерной технологии. Применяют фтор в газообразном виде как сырье для получения целевого продукта – гексафторида урана, а также для синтеза различных фторидов. Нередко используют в качестве чистящего агента или газа для процедур травления при производстве жидких кристаллов и полупроводников. Спрос на фтор по всему миру в последние десятилетия находится на достаточно высоком уровне, несмотря на значительные колебания в развитии промышленной ядерной энергетики [1, 2].

В производственных условиях фтор в основном получают электролизом расплава гидрофторида калия, который образуется при насыщении расплава  $\text{KF} \cdot 2\text{HF}$  фтороводородом до содержания 37–41 % мас. HF. Наиболее распространены в промышленном производстве электролизеры работающие в среднетемпературном режиме (~ 100 °С) при плотности тока на анодах 0,1–0,2 А/см<sup>2</sup> и суммарной силе тока до 40 кА [1–4].

В условиях полной концентрации конверсионного передела на площадке АО «СХК» обеспечение устойчивого функционирования и бесперебойной работы электролизного производства фтора является одной из приоритетных задач. Выполнение данной задачи напрямую зависит от множества прямых и косвенных факторов, которые стоит рассматривать как по отдельности, так и в целом.

Подтверждением катионообменного механизма в рассматриваемой области pH является уменьшение кислотности водной фазы после экстракции, происходящее за счет сдвига катионо-анионного равновесия реакции в сторону экстрагируемых катионов.

Выход по фтору (производительность) одного и того же электролизера тем больше, чем выше плотность тока на электродах. На величину плотности тока влияют различные факторы, такие как напряжение, токовая нагрузка, температура, концентрация фтороводорода в элек-

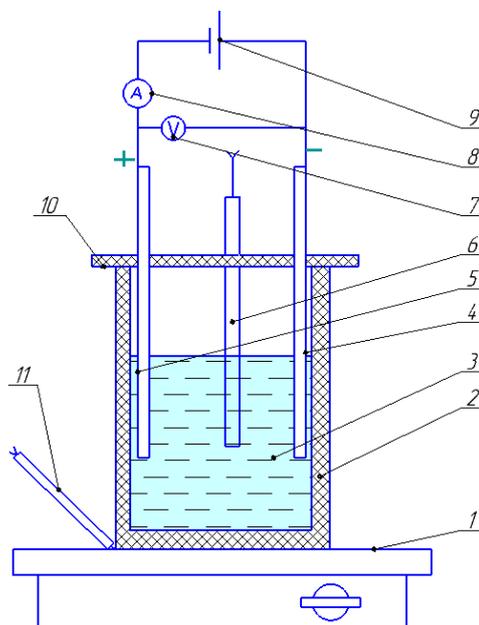


Рис. 1. Схема лабораторной электролизной установки

1 – плитка, 2 – стакан тефлоновый, 3 – расплавленный электролит трифторид калия, 4 – катод из стали Ст3, 5 – анод коксовый, 6 – термометр в электролите, 7 – вольтметр, 8 – амперметр, 9 – источник постоянного тока, 10 – крышка тефлоновая, 11 – термопара на плитке