

ЭПТ проявляется при высоких частотах 500 и 5000 Гц, что характерно для локальных поляризационных процессов [3]. Таким образом, электрический переменный ток проявляет высокую деструктирующую способность по отношению к образцам каменноугольной смолы, что позволяет использовать данный эффект для предварительной нетермической переработки углеводородного сырья.

1. Литвиненко М.С., Носалевич И.М. Химические продукты коксования для производства полимерных материалов. Л. : Химия, 1962.

2. Чистяков А.Н. Химия и технология переработки каменноугольной смолы. Челябинск : Металлургия, Челяб. отд-е. 1990.

3. Baikenov M.I., Amerkhanova Sh. K., Shlyapov R.M. Effect of Alternating Electric Current Frequency on the Viscosity of Coal Tar // Solid Fuel Chemistry. 2013. V. 47, № 5.

4. Барамбойм Н.К. Механохимия высокомолекулярных соединений. М. : Химия, 1978.

## **СТАБИЛИЗАЦИЯ УРАНА (IV) ПРИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОМ ВОССТАНОВЛЕНИИ В РАСТВОРАХ РЕЭКСТРАКЦИИ**

*Скрипченко С.Ю., Титова С.М., Смирнов А.Л.*

Уральский федеральный университет

620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

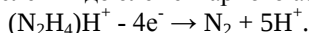
Для сокращения числа операций в технологии аффинажа урана была рассмотрена возможность проведения электрохимического восстановления U(VI) до U(IV) в растворах реэкстракции. Содержание  $\text{HNO}_3$  в реэкстрактах составляет 0,1-0,5 М, что создает благоприятную окислительную среду для U(IV). Поэтому одной из решаемых технологических задач было определение условий, при которых U(IV) будет фиксироваться в растворе, не осаждаясь на электродах и не окисляясь обратно до U(VI). Анализ литературы показал, что это может быть достигнуто за счет введения в раствор фторидов, образующих комплексы с U(IV), и гидразина, способствующего стабилизации U(IV) и подавляющего побочную реакцию восстановления  $\text{HNO}_3$  на катоде. Поэтому было изучено влияния содержания фторид-ионов и гидразина в реэкстрактах на процесс электрохимического восстановления урана.

Электролиз проводили в двухкамерной фторопластовой ячейке с графитовыми электродами и полиэтиленовой мембраной при 20-25°C и постоянном перемешивании (160 об/мин). В работе использовали рас-

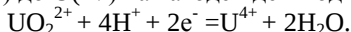
творы, содержащие 0,08-0,42 М U(VI), 0,3-0,4 М HNO<sub>3</sub>, без добавления и с добавлением плавиковой кислоты и гидразин-гидрата.

При электрохимическом восстановлении U(VI) до U(IV) в отсутствие добавок реагентов наблюдается низкий выход по току (30-35%). Введение фторид-ионов в исходный раствор способствует резкому его увеличению за счет образования комплексов: UF<sub>5</sub><sup>-</sup>, UOF<sub>3</sub><sup>-</sup>, UF<sub>3</sub><sup>+</sup>, UF<sub>2</sub><sup>2+</sup>. При мольном соотношении F/U = 0,8-1,0 выход по току составляет 90%. Дальнейшее увеличение содержания фторид-ионов в растворе приводит к осаждению 35-40% восстановленного урана в виде различных фтористых соединений: UF<sub>4</sub>·2,5H<sub>2</sub>O, UOF<sub>4</sub>, NH<sub>4</sub>U<sub>3</sub>F<sub>13</sub>.

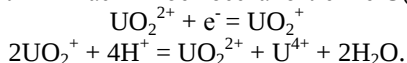
Введение гидразин-гидрата в раствор при N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>/HNO<sub>3</sub> > 0,02 полностью подавляет восстановление HNO<sub>3</sub> на катоде. Это также предотвращает окисление урана и разрушение анода. Последнее наблюдается в отсутствие гидразин-гидрата вследствие окисления графита кислородом, выделяющимся на аноде в результате разложения воды. При добавлении N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O в раствор этого не происходит, так как на аноде протекает реакция его окисления до элементарного азота:



Эффективность электрохимического восстановления U(VI) до U(IV) в растворах зависит от кислотности среды. В кислых растворах восстановление U(VI) до U(IV) на катоде идет в одну стадию:



В условиях низкой кислотности происходит изменение протекающих процессов и лишь частичное восстановление U(VI) до U(IV):



Введение гидразин-гидрата в раствор в результате его диссоциации приводит к нейтрализации кислоты и росту pH, что накладывает ограничения на его использование. Согласно результатам исследований, процесс электрохимического восстановления U(VI) до U(IV) во фторсодержащих растворах (F/U > 0,5) необходимо вести при мольном соотношении N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>/HNO<sub>3</sub> ≤ 0,16.

Таким образом, результаты исследований показали высокую эффективность использования добавок фторид-ионов и гидразин-гидрата для стабилизации урана в четырехвалентном состоянии при электрохимическом восстановлении в растворах рекстракции.