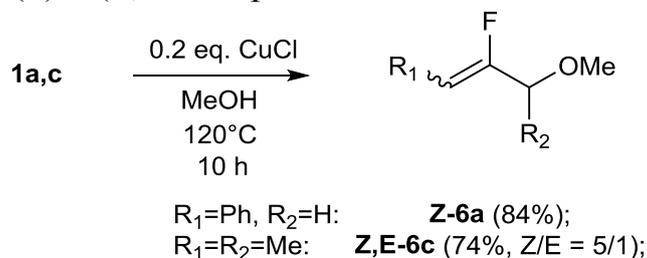
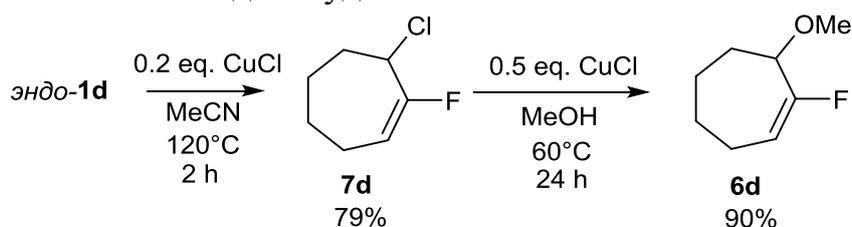


присутствии 0.2 экв. CuCl в MeOH при 120°C за 10 часов образует смесь изомерных (фенилаллил)метиловых эфиров с почти количественным выходом, из которой основной изомер, **Z-6a**, может быть выделен фракционной перегонкой с выходом 84%. *Транс*-1,3-диметилциклопропан **1c** в таких же условиях образует соответствующий эфир **Z,E-6c** с выходом 74% в виде смеси (*Z*) и (*E*)-изомеров в соотношении 5:1.



В случае смеси *эндо*- и *экзо*-изомеров **1d** в реакцию сольволиза вступает лишь *эндо-1d*, образуя с количественным выходом эфир **6d**, однако из-за близости температур кипения **6d** и не вступающего в реакцию *экзо-1d* выделить его в чистом виде не удается.



Тем не менее, **6d** может быть получен в чистом виде по двухстадийной схеме, включающей изомеризацию *эндо-1d* в присутствии 0.2 экв. CuCl в MeCN при 120°C с получением **7d** с выходом 79% и его последующий сольволиз в MeOH при 60°C в присутствии 0.5 экв. CuCl. Выход **6d** при этом составляет 71% в расчете на *эндо-1d*.

ОСОБЕННОСТИ ПРОЦЕССА ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО ВОССТАНОВИТЕЛЬНОГО ПИРОГИДРОЛИЗА ГЕКСАФТОРИДА УРАНА

Островский Д.Ю.¹, Жерин И.И.²

¹ ПАО «НЗХК», 630110, г. Новосибирск, ул. Б. Хмельницкого, 94

² Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

634050, г. Томск, ул. Ленина, 30

ostrovsky@sibmail.com

Современный промышленный способ получения порошка диоксида урана керамического сорта основан на восстановительном пирогидролитическом гидролизе гексафторида урана. Суть метода заключается в конверсии гексафторида урана в уранилфторид и последующем восстановлении уранилфторид

водородом до диоксида урана. Порошок диоксида урана служит исходным материалом для изготовления таблетированного ядерного топлива.

Процесс реализуется в реакционной камере «щелевого» типа. Условно реактор поделен на три зоны. В среднюю зону через двухканальное сопло поступают водяной пар и гексафторид урана, которые вступают в быструю реакцию с образованием полидисперсного уранилфторида. Образовавшаяся твердая фаза под действием силы тяжести падает в нижнюю зону, где расположена газораспределительная решетка, из под которой в реактор поступает смесь азота, водорода, водяного пара и над которой создается «кипящий» слой. В этой зоне происходит восстановление уранилфторида до диоксида урана.

Более легкая фракция подхватывается потоком восходящих газов и поднимается в верхнюю зону, в которой расположены фильтрующие элементы для разделения твердой и газовой фаз. Реверсивной продувкой фильтрующих элементов азотом накопившаяся твердая фаза сбрасывается в реакционную зону реактора.

Одним из недостатков данной технологии является неполная конверсия гексафторида урана, на что указывают твердые отложения на стенках реактора и фильтрующих элементов.

Результаты проведенного термодинамического анализа подтверждают принципиальную возможность образования твердофазных полупродуктов реакции, наиболее вероятными из которых являются уранилфторид, закись-окись и другие оксофториды урана. Наличие этих полупродуктов было доказано рентгенофазовым анализом этих отложений.

О возможном образовании закиси-окиси урана в ходе анализа подобного процесса упоминается и в американском патенте [1]. Показано, что закись-окись образуется по параллельно протекающей реакции пиролиза уранилфторида, причем процесс идет с образованием молекулярного кислорода:



В этой связи логично предположить взаимодействие кислорода с водородом в верхней части реактора на фильтрующих элементах, в результате чего температура повышается выше регламентируемой. Тонкодисперсные оксиды урана выступают в этой реакции в роли катализатора реакции беспламенного окисления водорода [2].



Протеканием этих реакций можно объяснить и нагрев верхней зоны, поскольку реакция окисления водорода – экзотермическая и идет с большим выделением тепла. На основании анализа полученных данных предлагается организовать дополнительный ввод водорода выше сопла подачи реагентов для компенсации его непроизводительных потерь.

Улучшить показатели процесса можно с помощью изменения гидродинамических условий с целью увеличения времени взаимодействия материальных потоков, от которого, в свою очередь, зависит процесс зародышеобразования твёрдых частиц, их морфология и глубина протекания основных реакций до конечного продукта.

В масштабе 1:2,54, с учетом критериев гидродинамического подобия, была создана модельная установка из органического стекла с возможностью визуализации процесса [3]. В отличие от промышленного реактора в модели предусмотрено наличие второго сопла для ввода реагентов, а сами сопла выполнены с изменяемыми углами наклона внутрь реактора, что позволяет подобрать оптимальный вариант взаимодействия потоков. Для организации «кипящего» слоя была выбрана фракция песка ввиду близости плотности, насыпного веса и дисперсности, а в качестве газовой среды использовался воздух.

Экспериментальная часть выполнялась с использованием тепловизора «TESTO 875-2». Нагретый воздух подавали в модель реактора и там фиксировали взаимодействия тёплых потоков воздуха.

Установлено, что при истечении тёплого воздуха из одного сопла струя ударяется о противоположную стенку реактора, чем и объясняется отложение твёрдых полупродуктов в реальном процессе. При встречной подаче струи воздуха не достигают стенок реактора, а их взаимодействие происходит в реакционном объёме с образованием «горячего» облака.

Компенсация кинетической энергии встречных струй, направленных под оптимальным углом против восходящего потока газов из «кипящего» слоя твёрдых частиц, в реальном процессе приведёт к увеличению продолжительности взаимодействия уранилфторида с водородом и увеличению размеров частиц образующегося диоксида урана и, как следствие, – к снижению выхода полупродуктов.

Изменение гидродинамических условий проведения процесса конверсии гексафторида в диоксид урана стабилизирует температурный режим верхней зоны реактора, увеличит срок службы фильтрующих элементов и улучшит эксплуатационные характеристики реактора ВПГУ в целом.

Список литературы

1. Inaky J. Urza, Preparation of a uranium dioxide material. Патент США, EP 0230087 A2 от 18 марта 1986.
2. Лазарева С.В «Синтез и исследование ураноксидных катализаторов» // Автореферат диссертации кандидата тех. наук, Томск-2011. 22с.
3. Островский Д.Ю., Жерин И.И. «Совершенствование технологии пиролизного гидролиза гексафторида урана» // «Фторидные технологии в атомной промышленности. Громовские чтения» – 2014: Материалы всероссийской научно-практической конференции, приуроченной к 105-летию со дня рождения Б.В. Громова // Томск, 2014. – С. 73