

УДК 621.039.8.002

ИЗМЕРЕНИЕ ВЫХОДА ^{99}Mo В РЕАКЦИИ $^{100}\text{Mo}(p, x)^{99}\text{Mo}$ ПРИ ОБЛУЧЕНИИ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ СУБМИКРОННЫХ ЧАСТИЦ ПРОТОНАМИ ЭНЕРГИЕЙ 30 МэВ

Артюхов А.А., Артюхов А.А., Загрядский В.А., Кравец Я.М., Кузнецова Т.М., Меньшиков Л.И., Рыжков А.В., Удалова Т.А., Чувиллин Д.Ю. (НИЦ «Курчатовский ин-т», г. Москва)

Современное крупномасштабное производство ^{99}Mo основано на использовании осколочного молибдена — продукта деления ^{235}U . Наиболее слабая сторона такого производства состоит в неэффективном расходовании урана — только $\sim 0,4\%$ ^{235}U используется для наработки ^{99}Mo , остальная часть, как правило, направляется в отходы. Кроме того, при делении урана образуются множество других продуктов деления, суммарная активность которых на окончание облучения значительно превышает активность ^{99}Mo . В результате необходимо утилизировать большое количество радиоактивных отходов, в том числе содержащих долгоживущие радионуклиды.

Разработка альтернативных методов получения ^{99}Mo направлена на сокращение его производства по реакции деления ^{235}U . Получение ^{99}Mo экологически чистыми методами возможно в ядерных реакциях на стабильных изотопах молибдена ^{98}Mo и ^{100}Mo : $^{98}\text{Mo}(n, \gamma)^{99}\text{Mo}$ в ядерном реакторе, по реакциям $^{100}\text{Mo}(p, pn)^{99}\text{Mo}$ и $^{100}\text{Mo}(p, 2p)^{99}\text{Nb} \rightarrow ^{99}\text{Mo}$ при облучении протонами на циклотроне или γ -излучением в микротроне $^{100}\text{Mo}(\gamma, n)^{99}\text{Mo}$.

Предлагаемый в настоящей работе способ получения ^{99}Mo путем облучения молибденовых соединений изотопа ^{100}Mo пучком протонов циклотрона опирается на эффект Сцилларда—Чалмерса [1]. Преимущество этого метода состоит в том, что выделение малого содержания целевого радионуклида из облучаемого вещества заменяется более простым — отделением образующихся новых химических форм этого же элемента от облучаемого материнского соединения. Образующееся в реакциях $^{98}\text{Mo}(n, \gamma)$ или $^{100}\text{Mo}(p, pn)$ ядро ^{99}Mo в момент снятия возбуждения испусканием γ -квантов приобретает импульс, которого достаточно для разрыва химических связей атомов в решетке и выхода из материнского соединения. В результате ядро отдачи ^{99}Mo оказывается в форме свободного атома или иона и после выхода из материнского соединения может фиксироваться в окружающем буфере.

Известен вариант реализации этого метода по реакции $^{98}\text{Mo}(n, \gamma)^{99}\text{Mo}$ с использованием в качестве мишени структурированных наночастиц молибдена или его соединений [2, 3]. Мишень представляет собой гомогенную смесь наночастиц молибденсодержащих соединений с буферными средами, аккумулирующими атомы отдачи ^{99}Mo . Эффективность сбора ядер отдачи ^{99}Mo определяется соотношением размера частиц материнского соединения и длиной пробега. Максимальный выход возможен при длине пробега атома отдачи в веществе λ больше или равной характерному размеру частиц мишени D . В противном случае при $\lambda/D < 1$ атомы отдачи будут выходить только из поверхностного слоя молибденовых частиц толщиной $\sim \lambda$, внутренние слои будут экранироваться. Например, энергия, приобретаемая атомами отдачи ^{99}Mo в реакции $^{98}\text{Mo}(n, \gamma)$ при облучении ^{98}Mo тепловыми нейтронами ($E_n \sim 0,025$ эВ), составляет 30—100 эВ. Согласно расчетам при облучении мишени тепловыми нейтронами длина пробега атомов отдачи ^{99}Mo в материнском соединении составит ~ 7 нм [2].

Столь малая длина пробега накладывает ограничения на размер облучаемых частиц. Помимо того, что синтез наночастиц конкретного соединения с заданными свойствами является нетривиальной задачей, частицы размером менее 10 нм сложно поддерживать изолированными, поскольку они обладают избыточной поверхностной энергией и без введения специальных стабилизирующих реагентов слипаются и укрупняются. Для эффективного использования более крупных и более устойчивых к агломерации частиц необходимо иметь большую длину пробега атомов отдачи ^{99}Mo . Это может быть достигнуто облучением соединений ^{100}Mo протонами в ускорителе заряженных частиц, поскольку высокая энергия атомов отдачи в реакциях $^{100}\text{Mo}(p, pn)^{99}\text{Mo}$ и $^{100}\text{Mo}(p, 2p)^{99}\text{Nb} \rightarrow ^{99}\text{Mo}$ увеличивает длину пробега ^{99}Mo и соответственно вероятность их выхода из материнского вещества в окружающий буфер.

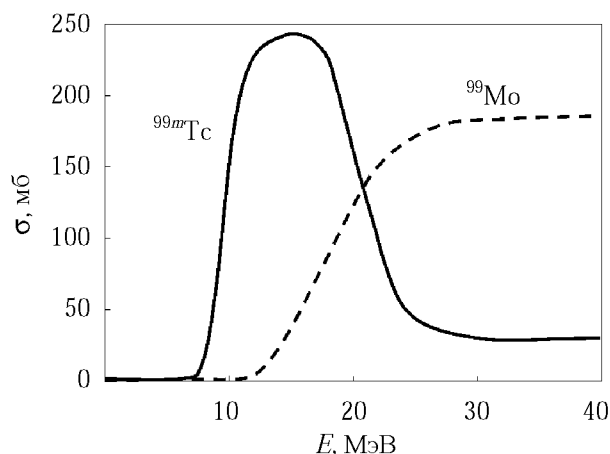
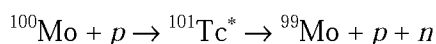


Рис. 1. Сечение образования ^{99m}Tc и ^{99}Mo при облучении ^{100}Mo протонами в реакциях $^{100}\text{Mo}(p, 2n)^{99m}\text{Tc}$ и $^{100}\text{Mo}(p, pn)^{99}\text{Mo}$ [7]

Возможность использования для наработки ^{99}Mo реакций $^{100}\text{Mo}(p, pn)^{99}\text{Mo}$ и $^{100}\text{Mo}(p, 2p)^{99}\text{Nb} \rightarrow ^{99}\text{Mo}$ рассмотрена в работах [4–6]. На рис. 1 показана зависимость сечений реакций образования ^{99}Mo и ^{99m}Tc от энергии протонов. Преимущество производства ^{99}Mo по сравнению с прямой наработкой ^{99m}Tc связано с большим периодом полураспада ^{99}Mo ($T_{1/2}$ 66 ч) и возможностью использовать ^{99}Mo для зарядки стандартных генераторов ^{99m}Tc . Использование ^{99m}Tc , полученного в прямой реакции $^{100}\text{Mo}(p, 2n)^{99m}\text{Tc}$, вследствие короткого периода полураспада ($T_{1/2}$ 6 ч) ограничено временем его доставки потребителям.

Длина пробега ядра отдачи в реакции $^{100}\text{Mo}(p, pn)^{99}\text{Mo}$. Кинетическая энергия протона в реакции



составляет 30 МэВ. При входе в ядро протон приобретает дополнительную энергию, равную энергии связи нуклонов ~6 МэВ. Поэтому его результирующая кинетическая энергия составит 36 МэВ. Эта энергия распределяется между всеми нуклонами промежуточного ядра $^{101}\text{Tc}^*$. Вследствие этого промежуточное ядро существует в течение времени $\tau_D \sim 10^{-20}$ с, намного превышающего характерный ядерный масштаб (время пролета протоном ядра $\sim 5 \cdot 10^{-23}$ с). За это время между нуклонами ядра, представляющими собой вырожденный ферми-газ, устанавливается равновесие, и ядро приобретает температуру 3 МэВ [8]. За время τ_D ядро $^{101}\text{Tc}^*$ выбрасывает испарительные нуклоны, средняя энергия

которых равна $2T$. В результате при выходе одного нуклона энергия возбуждения ядра уменьшается на 12 МэВ. Таким образом, в среднем ядро $^{101}\text{Tc}^*$ покидают два нуклона, остаток энергии возбуждения 10 МэВ испускается в виде γ -квантов за время $\sim 10^{-14}$ с.

Энергия отдачи промежуточного ядра $^{101}\text{Tc}^*$ с учетом закона сохранения энергии и импульса равна 280 кэВ. После испускания двух нуклонов с импульсом p_1 и p_2 импульс ядра ^{99}Mo массой $M \sim M'$ будет равен $p = P - p_1 - p_2$, где P — импульс ядра $^{101}\text{Tc}^*$. Кинетическая энергия ^{99}Mo составит

$$E'_R = (1/2M')(P - p_1 - p_2)^2.$$

Нуклоны испускаются равновероятно по направлениям. Усредняя E'_R по этим направлениям, находим среднюю энергию отдачи и дисперсию $E'_R = 280 \pm 15$ кэВ.

Длину пробега ядра ^{99}Mo находим по формуле [9]

$$R_p = (\sqrt{2}C_i A/Z^{5/3}) E'_R,$$

где коэффициент $C_i = 0,45$; $Z = 42$ — заряд ядра ^{99}Mo . Для оксида молибдена MoO_3 длина пробега составит ~ 35 мкг/см² или при плотности $4,69$ г/см³ ~ 70 нм.

Оценки с использованием программного пакета SRIM для расчета траекторий ионов, атомов отдачи, образования радиационных повреждений дают немного больший пробег атомов отдачи ^{99}Mo энергией 280 кэВ в MoO_3 ~ 110 нм [10]. Пробег ~ 70 – 110 нм позволяет использовать молибденовые частицы значительно большего размера, чем в случае реакции $^{98}\text{Mo}(n, \gamma)^{99}\text{Mo}$ на тепловых нейтронах.

Эксперимент. К параметрам, определяющим степень разделения ^{99}Mo и материнского вещества, относятся размер частиц соединения Мо и их расположение относительно буфера, а также диффузионные и химические процессы при разделении. При выборе состава мишеней, т.е. пар частицы соединения молибдена—буфер исходили из возможности их последующего разделения путем вымывания компонентов. Рассматривали мишени двух типов с использованием субмикронных частиц растворимых и нерастворимых соединений молибдена размером ≥ 100 нм. Состав мишени 1-го типа $^{100}\text{MoO}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$, 2-го типа — $^{100}\text{MoS}_2 + \text{KCl}$.

На этапе отработки методики тестировали различный состав мишеней по степени вымывания компонентов. Растворимое (материнское или буферное) соединение извлекали промыванием порошков в специальном фильтровальном устройстве, состоящем из нескольких последовательных элементов: тefлонового цилиндра, в дне которого герметично фиксировали бумажный фильтр с порами размером 3—5 мкм. Этот элемент первичной фильтрации герметично соединялся с корпусом медицинского шприца, имеющего люэровский наконечник, на который надевали второй фильтрующий элемент. Им служила специальная фильтровальная насадка фирмы Millipore Corporation (Германия) — полиэфирсульфоновая мембрана Millex-GP, диаметр пор 0,22 мкм, диаметр мембраны 33 мм.

Последовательное промывание образцов проводили равными (~20 мл) порциями. Элюирование повторяли 3—4 раза. Полученные растворы и промытые порошки анализировали методом атомно-эмиссионной спектроскопии. Тестирование показало удовлетворительные результаты: из состава мишени 1-го типа вымылось 99,5% материнского молибдена и <0,04% Al_2O_3 , 2-го типа — вместе с KCl вымылось 0,01% массы молибдена и 99,2% калия.

По тестовым экспериментам был выбран следующий состав мишеней:

мишень 1 — смесь субмикронных частиц $^{100}\text{MoO}_3$ обогащением 90,5% и хроматографического Al_2O_3 при соотношении 1:10 (смесь гомогенизировали мощным ультразвуковым полем 100 Вт/см² в пентане);

мишень 2 — смесь субмикронных частиц $^{100}\text{MoS}_2$ обогащением 98,5% и KCl при соотношении 1:10, гомогенизированных ультразвуковым полем.

Мишени облучали протонами энергией 30 МэВ на изохронном циклотроне У-150 НИЦ «Курчатовский институт» в течение 1—2 ч при токе протонов 1,5—2 мкА и диаметре пучка ~10 мм.

Порошковые смеси помещали в алюминиевое мишенное устройство, корпус которого изготавливали из алюминия высокой чистоты, крышку — из сплава Д16. После облучения мишень выдерживали в течение 3 сут. К началу измерений мощность дозы на расстоянии 10 см от мишени составляла ~10 мкЗв/ч.

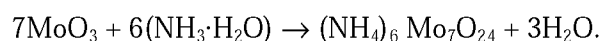
Содержание ^{99}Mo в смывах и остающихся на фильтрах порошках измеряли на гамма-спектрометре ORTEC (США) с детектором из сверхчистого германия объемом 100 см³ по линиям ^{99}Mo — 740 кэВ и $^{99\text{m}}\text{Tc}$ — 140 кэВ. Длительность измерений составляла 300—600 с, результаты корректировали с учетом распада радионуклидов за время измерений. Активность ^{99}Mo измеряли в течение не менее двух периодов полураспада для подтверждения и идентификации выбранных γ -линий целевого радионуклида.

Экспериментальные результаты. В качестве искомых величин, определяемых в эксперименте, были выбраны:

доля аккумулированных в буфере атомов отдачи от общей активности наработанного ^{99}Mo (выход атомов отдачи);

коэффициент обогащения, определяемый как отношение удельной активности ^{99}Mo после извлечения из мишени A_1 к его удельной активности до извлечения A_0 .

Обогащение мишени 1-го типа определяется полнотой извлечения материнского MoO_3 . Материнский $^{100}\text{MoO}_3$ после облучения извлекали проливанием нескольких порций 10%-ного аммиачного раствора сквозь порошок. Вследствие низкой растворимости MoO_3 в воде (~2 г/л) мишень промывали аммиачным раствором, который переводит MoO_3 в парамолибдат аммония $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ по реакции [11]



Растворимость парамолибдата аммония в воде составляет 200 г/л при 20 °С.

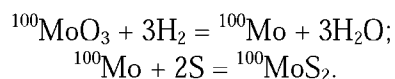
Фильтрат материнского $^{100}\text{MoO}_3$ собирали в бюксы, буферный порошок Al_2O_3 , содержащий атомы отдачи ^{99}Mo , — на двух последовательных фильтрах с порами размером 3 и 0,22 мкм. В буферном порошке Al_2O_3 осталось около 1,5% молибдена, содержащего атомы отдачи. В смывы ушло 98,5% материнского молибдена, причем 90% было извлечено уже при первой промывке.

Суммарный выход ^{99}Mo в буфер составил 20,5%, что согласуется с извлечением в смывы 78% ^{99}Mo . Такой выход, а также коэффициенты обогащения 18,3 и 10,2 на фильтрах 1 и 2 соответственно являются свидетельством перспективности выбранного подхода: при большой длине пробега размер частиц становится менее

критичным и разделение атомов отдачи и материнского вещества упрощается.

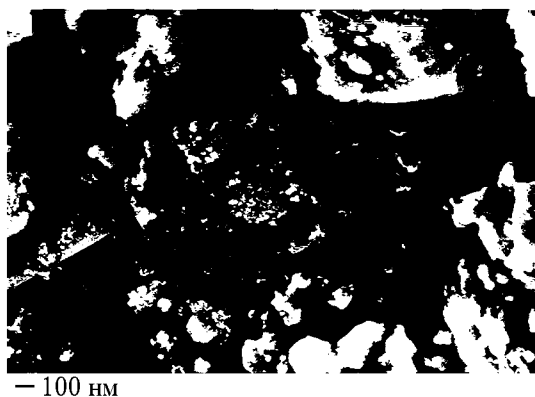
Ожидается, что минимизация размера частиц молибдена и буфера приведет к повышению выхода атомов отдачи. Согласно оценкам длина пробега ^{99}Mo при облучении протонами энергией 30 МэВ составляет 70—110 нм. Размеры субмикронных частиц порошковой мишени $^{100}\text{MoO}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$ представлены на микрофотографии, полученной автоэмиссионным растровым микроскопом Zeiss SUPRA 25 (Германия): между частицами микрометрового диапазона наблюдаются частицы диаметром менее 100 нм (рис. 2). Кроме того, частицы нанометрового диапазона покрывают поверхность больших частиц и образуют индивидуальные агрегаты.

Мелкодисперсный $^{100}\text{MoS}_2$ для мишени 2-го типа был синтезирован из $^{100}\text{MoO}_3$, обогащенного ^{100}Mo до 98,5%, в кварцевом реакторе при 750 °С по реакциям [11]



После облучения материнский $^{100}\text{MoS}_2$ отделяли от буфера KCl путем проливания сквозь порошок нескольких порций по 20 мл дистиллированной воды. В мишени при извлечении растворимого буфера KCl с атомами отдачи обогащение лимитируется потерями ^{99}Mo при прохождении сквозь порошковый $^{100}\text{MoS}_2$. Вместе с растворимым буфером KCl в смывы были собраны атомы отдачи, материнский порошковый $^{100}\text{MoS}_2$ концентрировался на обоих фильтрах.

Мишень состава $^{100}\text{MoS}_2 + \text{KCl}$ предпочтительнее тем, что позволяет выделять атомы отдачи ^{99}Mo непосредственно в водный раствор и



Р и с. 2. Микрофотография порошковой мишени $^{100}\text{MoO}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$

получать высокое обогащение 30,7. Однако суммарный выход ^{99}Mo в буфер 8,7% оказался ниже, чем при вымывании материнского вещества из мишени 1-го типа. Вероятной причиной этого является быстрая диффузия атомов отдачи в растворе, приводящая к их адгезии к твердой поверхности материнского $^{100}\text{MoS}_2$.

Эти результаты были получены на распределенных в буфере субмикронных частицах молибденовых соединений, размер которых значительно превышал пробег атомов отдачи в этих веществах. Резервы для улучшения показателей есть как в контролируемом уменьшении размера частиц, так и в улучшении качества перемешивания частиц с буфером.

Заключение. Исследованиями установлено, что предложенный способ получения радионуклида ^{99}Mo , основанный на облучении протонами порошковых смесей субмикронных частиц соединений молибдена и буфера при последующем разделении материнского и буферного веществ путем элюации, позволяет достигать удовлетворительных для ^{99}Mo выхода атомов отдачи (9—20%) и коэффициента обогащения (18—30). Важно отметить, что приемлемые значения достигаются в результате простой процедуры — промывания облученных порошков. Резервы улучшения этих показателей связаны с уменьшением размера частиц и улучшением гомогенизации порошков.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Szilard L., Chalmers T. Chemical separation of the radioactive element from its bombarded isotope in the Fermi effect. — *Nature*, 1934, v. 134, p. 3386.
2. Меньшиков Л.И., Семенов А.Н., Чувилин Д.Ю. Расчет выхода атомов отдачи реакции $^{98}\text{Mo}(n, \gamma)^{99}\text{Mo}$ из наночастиц дисульфида молибдена (IV). — *Атомная энергия*, 2013, т. 114, вып. 4, с. 226—229.
3. Чувилин Д.Ю., Загрядский В.А., Меньшиков Л.И. и др. Способ получения радиоизотопа молибден-99. Пат. РФ 2490737 от 20.08.2013. — Бюл. «Изобретения. Полезные модели», 2013, № 23.
4. Lagunas-Solar M. Cyclotron production of ^{99m}Tc and ^{99}Mo . An alternative non-reactor supply source of instant ^{99m}Tc and $^{99}\text{Mo} \rightarrow ^{99m}\text{Tc}$ generators. — *Appl. Rad. Isot.*, 1991, v. 42, p. 643—657.
5. Takács S., Szűcs Z., Tárkányi F. e.a. Evaluation of proton induced reactions on Mo-100: new cross sections for production of Tc-^{99m} and Mo-^{99} . — *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 2003, v. 257, p. 195—201.
6. Kirk B. Accelerator production options for ^{99}Mo . — In: *Proc. IPAC'10. Kyoto, Japan, May 23—28, 2010*, p. 25.

7. **Cyclotron** based production of Tc-99m. — In: IAEA Radioisotopes and Radiopharmaceuticals. Rep. № 2. IAEA: Vienna, 2017, p. 8.
8. **Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М.** Статистическая физика. Ч. I. М.: Физматлит, 2002.
9. **Schiott H.** Approximations and interpolation rules for ranges and range straggling. — Rad. Eff., 1970, v. 6, p. 107—113.
10. **Ziegler J., Ziegler D., Biersack J.** The stopping and range of ions in matter. — Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B, 2010, v. 268, № 11—12, p. 1818—1823.
11. **Брауэр Г.** Руководство по неорганическому синтезу. Т. 5. М.: Мир, 1985.

Поступила в Редакцию 28.12.17

УДК 621.039.58

МОДЕЛИРОВАНИЕ ОБРАЗОВАНИЯ И ПЕРЕНОСА ПРОДУКТОВ ДЕЛЕНИЯ В 1-М КОНТУРЕ БЫСТРОГО РЕАКТОРА С ПОМОЩЬЮ МОДУЛЯ AEROSOL-LM/NA

*Филиппов М.Ф., Колобаева П.В., Мосунова Н.А. (ИБРАЭ РАН, г. Москва),
Сорокин А.А. (ОИВТ РАН, г. Москва)*

Одной из актуальных проблем обоснования радиационной безопасности быстрых реакторов с натриевым теплоносителем является разработка новых методов моделирования поведения радионуклидов в технологических средах 1-го контура и программных средств на их основе. Одним из таких программных средств является модуль AEROSOL-LM/Na, предназначенный для моделирования переноса и поведения продуктов деления, продуктов коррозии и продуктов активации в натриевом теплоносителе и защитном газе быстрого реактора на всех режимах работы. В основе модуля лежат модели переноса примесей в жидкой и газовой фазе

теплоносителя, осаждения на поверхность и повторного смыва растворенных в натрии продуктов деления и активированных продуктов коррозии, межфазного массопереноса, поведения паров и аэрозолей в парогазовой среде. Во всех моделях предполагается, что радионуклиды являются примесью, не влияющей на теплогидравлические процессы в натриевом теплоносителе. В качестве базовых рассматриваются модели, применяемые ранее в модулях АЛЬФА-М [1] и TRANS_FP [2]. Основными преимуществами разрабатываемого модуля являются более широкая область применения и более совершенные модели динамики аэрозолей (табл. 1).

Т а б л и ц а 1. Сравнение моделей модуля AEROSOL-LM/Na с прототипами

Параметр	АЛЬФА-М [1]	TRANS-FP [2]	AEROSOL-LM
Режим работы установки	Нормальный	Нормальный, переходный и аварийный	
Примеси	Летучие продукты деления и коррозии	Летучие и нелетучие продукты деления и коррозии	Летучие и нелетучие продукты коррозии, деления и активации
Перенос в защитном газе и натрии		Канальное приближение	
Осаждение примесей в натрии	Нет	Корреляция для скорости осаждения	
Выход продуктов деления из натрия в защитный газ	Летучие радиоактивные благородные газы	Летучие и нелетучие продукты деления	
Конденсация паров продуктов деления	Нет	Равновесная модель	Неравновесная модель
Нуклеация паров продуктов деления	»	»	»
Осаждение аэрозолей	»	Однокомпонентные частицы	Многокомпонентные частицы
Состав отложений	»	Только масса	Многокомпонентный состав и масса
Коагуляция аэрозолей	»	Однокомпонентные частицы	Многокомпонентные частицы