



ОБЪЕДИНЕННЫЙ ИНСТИТУТ ЯДЕРНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ  
ЛАБОРАТОРИЯ ЯДЕРНЫХ РЕАКЦИЙ

---

И. Звара, Т.С. Зварова, М. Крживанек, Су Хун-гуй,  
Л.К. Тарасов

1008

ПРИМЕНЕНИЕ ГАЗООБРАЗНЫХ ГАЛОГЕНИДОВ  
ДЛЯ БЫСТРОГО РАЗДЕЛЕНИЯ  
ПРОДУКТОВ ЯДЕРНЫХ РЕАКЦИЙ

I. Получение  $Zr^{97}Cl_4$  при торможении осколков  
деления в хлорсодержащих газах

И. Звара, Т.С. Зварова, М. Крживанек, Су Хун-гуй,  
Л.К. Тарасов

1006

ПРИМЕНЕНИЕ ГАЗООБРАЗНЫХ ГАЛОГЕНИДОВ  
ДЛЯ БЫСТРОГО РАЗДЕЛЕНИЯ  
ПРОДУКТОВ ЯДЕРНЫХ РЕАКЦИЙ

I. Получение  $Zr^{97}Si_4$  при торможении осколков  
деления в хлорсодержащих газах

Дубна 1962 год

1648/2  
38

Были найдены условия, необходимые для получения  $Zr^{97}Cl_4$  путем торможения осколков деления в газовой среде. На этом принципе был осуществлен непрерывный процесс быстрого и селективного выделения  $Zr^{97}$  из продуктов деления.

Методы радиохимического выделения и очистки, основанные на различии в летучести разделяемых элементов или их соединений, не получили широкого распространения. Однако такие методы отличаются простотой, большой эффективностью однократного разделения, а также быстротой, которая часто представляет особый интерес. До сих пор использовалась практически только летучесть некоторых простых веществ, окислов и негидролизующихся галогенидов. По-видимому, очень перспективно "освоение" довольно многочисленной группы сравнительно легколетучих высших галогенидов переходных металлов. Их недостатком является легкая гидролизуемость, поэтому необходимы другие приемы работы по сравнению с классическими методами радиохимии в водных растворах.

Использование газообразных соединений для радиохимического разделения должно дать особенно большой эффект в том случае, если сами эти соединения можно будет получать путем торможения атомов отдачи / "горячих атомов" / в газовой среде подходящего состава и транспортировать их газовым потоком. Это позволило бы во многих случаях осуществить непрерывные процессы разделения, в которых промежуток времени от момента образования радиоактивного ядра до подачи его на измерение составлял бы доли секунды.

Целью настоящей работы было изучение условий, необходимых для получения  $Zr^{97}$  осколочного происхождения в форме  $ZrCl_4$  путем торможения осколков деления в газе, и осуществление транспортировки этого вещества в газообразном состоянии.

#### Экспериментальная часть

Опыты проводились на установке, основной частью которой являлась проточная ампула из фторопласта-4, переходящая в трубку из того же материала. В ампулу вставлялась мишень, представляющая собой слой высокообогащенной  $U_3O_8$  толщиной  $1,6 \text{ мг/см}^2$ , нанесенный на слюдяную подложку размером  $53 \times 68 \text{ мм}^2$ , свернутую в трубку. Слой  $U_3O_8$  был закрыт фторопластовой пленкой толщиной  $1,65 \text{ мг/см}^2$ , пропускающей достаточно большую долю осколков деления. Ампула с трубкой помещалась в термостатируемую масляную ванну. Мишень облучалась стандартными Po-Be нейтронными источниками при среднем токе тепловых нейтронов на мишени  $1.10^5 \text{ н/см}^2 \text{ сек}$ . Газ, подаваемый в ампулу, содержал, как правило, некоторое количество паров неактивного хлористого циркония - носителя. В концевую часть фторопластовой трубки, выходящую через уплотнение из ванны, вставлялась стеклянная трубочка. На ее стенках, на участке резкого падения температуры, конденсировался носитель, который затем радиохимически анализировался на содержание  $Zr^{97}$ .

Продолжительность опыта составляла 5-7 часов. Применяемые газы высушивались серной кислотой. Хлор и азот очищались от возможных примесей кислорода, за исключением опытов со смесями, содержащими воздух.

В некоторых опытах определялось количество радиоактивного ксенона, перенесен-

ного струей газа. В таких случаях выходящий из трубки газ пропускался через сосуд достаточно большого объема, в котором полностью распадался  $\text{Xe}^{139}$ . Его количество рассчитывалось по активности дочернего  $\text{Ba}^{139}$ , осаждающегося на стенках сосуда.

### Результаты и обсуждение

Для изучения вопроса об образовании  $\text{Zr}^{97}\text{Cl}_4$  при взаимодействии осколков деления с газовой средой мы поставили ряд опытов с изменением состава и температуры газа. Размеры газового пространства с мишенью в наших опытах были сравнимы с пробегом  $R$  осколков деления в газе. В таких случаях, вообще говоря, заметная доля осколков, вылетающих из мишени, может не успевать полностью затормозиться в газовом объеме и будет вбиваться в стенки. Величина такого рода потерь есть функция пробега, т.е. при прочих равных условиях зависит от природы газа и его параметров. Некоторые формулы для расчета потерь приводятся в Приложении. Их справедливость была нами экспериментально подтверждена для мишени в виде канала квадратного сечения. Мы определяли зависимость количества  $\text{Xe}^{139}$ , унесенного газовым потоком, от состава и температуры газа. При такой форме мишени доля осколков, вбивающихся в стенки, резко возрастает с увеличением пробега и, соответственно выход  $\text{Xe}^{139}$  падает.

Однако как показано в Приложении, "геометрическая эффективность" цилиндрической мишени, закрытой слоем инертного вещества, остается постоянной при изменении пробега в некоторых пределах, так как вбивание в стенки не происходит. Для применяемой нами мишени это имело место при  $R < 40$  мм для осколков  $\text{Zr}^{97}$  и при  $R < 60$  мм для  $\text{Xe}^{139}$ . В условиях наших опытов пробег осколков был всегда меньше этой предельной величины.

Результаты опытов по образованию и переносу  $\text{Zr}^{97}\text{Cl}_4$  в газах различного состава и температуры показаны в таблице. Активность  $\text{Zr}^{97}$  в конденсате приведена к одинаковым условиям облучения и измерения. Время переноса представляет время движения газа от середины полости с мишенью до места конденсации носителя. Давление пара  $\text{ZrCl}_4$ -носителя составляло 10-20% от давления его насыщенного пара при температуре опыта <sup>1,2/</sup>.

Как видно из этих данных, при температуре  $> 170^\circ$  в газовых смесях, содержащих  $\text{ZrCl}_4$ , осколочный  $\text{Zr}^{97}$  стабилизируется в форме четыреххлористого циркония. Неожиданным фактом является то, что  $\text{Zr}^{97}\text{Cl}_4$  образуется в газах столь различного состава, даже в отсутствие свободного хлора и при большом содержании кислорода в смеси. Это скорее всего указывает на то, что в основе процесса образования  $\text{Zr}^{97}\text{Cl}_4$  лежит обмен горячего атома  $\text{Zr}^{97}$  с молекулой  $\text{ZrCl}_4$ . Однако полученные данные не позволяют сделать определенный вывод о механизме образования меченых молекул. Этот вопрос является предметом наших дальнейших исследований.

"Химический выход" процесса превращения осколков  $\text{Zr}^{97}$  в  $\text{Zr}^{97}\text{Cl}_4$  может быть вычислен только с некоторой неопределенностью. Общее количество  $\text{Zr}^{97}$ , получаемого из мишени за счет вылета осколков, было найдено поглощением всех осколков в алюминиевой фольге. Разброс данных о выходе  $\text{Zr}^{97}\text{Cl}_4$ , полученных при температурах  $> 170^\circ$

для разнообразных газовых смесей, находится, по-видимому, в пределах ошибок измерения. Средняя величина из этих определений составляет ~ 75% от количества  $Zr^{97}$ , найденного в алюминиевой фольге. Независимый выход  $Zr^{97}$  должен

Т а б л и ц а

Образование  $Zr^{97}Cl_4$  в газовых смесях различного состава и температуры.

| Основные компоненты смеси | Парц. упругость паров $ZrCl_4$ | Температура ванны | Активность $Zr^{97}$ в конденсате | Время переноса |
|---------------------------|--------------------------------|-------------------|-----------------------------------|----------------|
| объемн. %                 | мм рт. ст.                     | °C                | имп/мин                           | сек            |
| $Cl_2$ - 100              | 0                              | 20                | 0                                 | 30             |
| $Cl_2$ - 100              | $10^{-4}$                      | 150               | 0                                 | 35             |
| $Cl_2$ - 100              | 0,12                           | 178               | 1550                              | 33             |
| $Cl_2$ - 47, $N_2$ - 53   | 0,04                           | 173               | 1490                              | 14             |
| $Cl_2$ - 22, $N_2$ - 78   | 0,12                           | 173               | 1810                              | 20             |
| $Cl_2$ - 17, $N_2$ - 83   | 0,08                           | 173               | 1830                              | 7              |
| $N_2$ - 100               | 0,31                           | 184               | 1780                              | 18             |
| $N_2$ - 100               | 0                              | 174               | 0                                 | 24             |
| $Cl_2$ - 52, воздух - 48  | 0,16                           | 173               | 1840                              | 17             |
| $Cl_2$ - 22, воздух - 78  | 0,08                           | 173               | 1650                              | 20             |
| $Cl_2$ - 3, воздух - 97   | 0,03                           | 173               | 1720                              | 28             |

общая активность  $Zr^{97}$  в Al- фольге 2300

составлять несколько меньше половины его кумулятивного выхода при делении <sup>13/</sup>. Следовательно, можно прийти к выводу, что  $Zr^{97}Cl_4$  образуется как из первичных осколков  $Zr^{97}$ , так и за счет атомов  $Zr^{97}$ , возникающих при  $\beta$ -распаде  $Y^{97}$ .

Возможно, что некоторая неполнота превращения  $Zr^{97}$  в  $Zr^{97}Cl_4$  связана именно с той его долей, которая образуется из  $Y^{97}$ . Так как иттрий и его соединения нелетучи, то он, по-видимому, сорбируется на стенках ампулы, и его дочерний активированный атом  $Zr^{97}$  имеет значительные шансы прореагировать с материалом стенок.

Конденсат  $ZrCl_4$  содержит  $Zr^{97}$  весьма высокой радиохимической чистоты. Об этом свидетельствует типичная кривая распада активности конденсата, не подвергавшегося радиохимической очистке /см. рисунок 1/. Отчетливо проявляется только загрязнение короткоживущей активностью с периодом полураспада ~ 20 минут. Замечено, что ее количество тем меньше, чем больше количество конденсата и чем больше концентрация  $Cl_2$  в газовой смеси. Природу этой активности не удалось пока установить.

Известно, что при кратковременном облучении относительная активность  $Zr^{97}$  в сумме осколков деления достигает максимума - 8% через ~ 30 часов после облучения <sup>14,5/</sup>. Исходя из этой цифры, можно оценить нижний предел коэффициента очистки  $Zr^{97}$  от продуктов деления в наших опытах. Он равен ~ 300. На основании данных о составе осколков деления можно сделать вывод, что предлагаемым методом можно быстро и эффективно очистить  $Zr^{97}$  от изотопов Sr, Y, La, Ce, Pr, Te, J, Tc, Xe и других элементов.

Минимальное время переноса в наших опытах составляло 7 секунд. При этом химический выход не уменьшился. Этот факт представляет прямое доказательство того, что образование  $Zr^{97}Cl_4$  происходит не более чем за 1-2 секунды после вылета осколка или распада  $Y^{97}$ . Если верно предположение о горячем механизме образования  $Zr^{97}Cl_4$ , то время извлечения изотопов Zr из продуктов деления можно далее существенно сократить.

## П р и л о ж е н и е

### Геометрическая эффективность устройств, работающих на принципе торможения осколков деления в газе

Геометрической эффективностью  $\bar{\eta}$  мишени назовем ту долю от общего числа осколков, образующихся в мишени, которая попадает в газ и полностью в нем тормозится. Потерями  $\bar{\omega} = 1 - \bar{\eta}$  будем называть суммарную долю тех осколков, которые не попадают в газ и тех, которые, попадая в газ, не успевают в нем затормозиться и вбиваются в стенки газового объема.

Обозначим через  $\omega$  потери, рассчитанные для бесконечно малой площадки мишени  $dS$ . Они находятся как сумма нескольких частных /в геометрическом смысле/ видов потерь  $\omega_i$ . Вывод формул для вычисления  $\omega$ , проводился при следующих предположениях:

- а/ Все осколки имеют строго одинаковый пробег и распределены изотропно.
- б/ При прохождении через вещество осколки не рассеиваются.
- в/ Зависимость пробега от энергии имеет вид

$$R = k E^n \quad /1/$$

где  $n$  не зависит от природы вещества /8/.

При условии, что по всей мишени число осколков, образующихся на единицу ее площади, одинаково, потери для всей мишени

$$\bar{\omega} = \frac{1}{S} \int \omega dS = \frac{1}{S} \sum_i \omega_i dS.$$

Предположим, что бесконечно тонкий слой делящегося материала отделен от газовой атмосферы слоем вещества толщиной  $d$  /см. рис. 2/. Обозначим через  $R$  пробег осколков в газе при заданных его параметрах, через  $R'$  пробег осколков в веществе покровного слоя;  $\frac{d}{R'} = \mu$ . Когда имеет место зависимость типа /1/, то полное расстояние  $\rho$ , проходимое осколком, равно

$$\rho = d \sec \theta + R(1 - \mu \sec \theta).$$

Так как практически всегда  $R' \ll R$ , то можно использовать приближение

$$\rho = R(1 - \mu \sec \theta). \quad /2/$$

Из уравнения /2/ были определены потери за счет вбивания осколков в стенки различного расположения и формы /рис. 2/.

1/ Потери осколков за счет поглощения в мишени.

Для мишени в виде слоя делящегося материала толщиной  $\mu_0$ , закрытого тонким слоем инертного вещества толщиной  $\mu_1$  /обе величины в единицах пробега в соответствующем веществе/, нанесенного на толстую подложку, непроницаемую для осколков, потери  $\omega_1(\mu_1, \mu_0)$  этого типа равны

$$\omega_1(\mu_1, \mu_0) = \frac{1}{2} (1 + \mu_1 + \frac{\mu_0}{2}).$$

2/ Потери осколков за счет вбивания в параллельную стенку, находящуюся на расстоянии  $a$  от плоской мишени

$$\omega_2(\mu_1, \mu_0) = \frac{1}{2} (1 - \mu_1 - \frac{\mu_0}{2} - a) \quad , \text{ где } a = \frac{a}{R}.$$

3/ Потери осколков за счет вбивания в плоскую стенку, перпендикулярную плоскости мишени

$$\omega_3(\mu_1, \mu_0, \beta) = \frac{1}{2\pi\mu_0} \int_{\mu_1}^{\mu_1 + \mu_0} \int_{\theta_1}^{\theta_2} \text{Arccos} \frac{\beta}{\sin\theta - \mu \text{tg}\theta} \sin\theta \, d\theta \, d\mu,$$

где  $\beta = \frac{b}{R}$  и пределы интегрирования  $\theta_1, \theta_2$  являются корнями в первом квадранте уравнения

$$\beta = \sin\theta - \mu \text{tg}\theta$$

4/ Потери осколков за счет вбивания в стенки цилиндрической мишени радиуса  $c$

При условии, что

$$R \leq 8\mu_1 c \quad \text{при} \quad \mu_1 \leq 0,5$$

$$\text{и} \quad R \leq \frac{2c}{1-\mu_1} \quad \text{при} \quad \mu_1 \geq 0,5$$

потерь этого рода нет.

Когда эти условия не выполняются, потери рассчитываются по формуле

$$\omega_4(\mu_1, \mu_0, \gamma) = \frac{1}{\pi\mu_0} \int_{\mu_1}^{\mu_1 + \mu_0} \int \text{Arccos} \sqrt{\frac{2\gamma}{\sin\theta - \mu \text{tg}\theta} - 1} \sin\theta \, d\theta \, d\mu,$$

где  $\gamma = \frac{c}{R}$ .

Пределы интегрирования: при  $\mu < 0,5$  и  $\frac{1-\mu}{2} < \gamma < \frac{1}{8\mu}$

$$\text{Arccos} \frac{1 + \sqrt{1-8\mu\gamma}}{4\gamma} \leq \theta \leq \text{Arccos} \frac{1 - \sqrt{1-8\mu\gamma}}{4\gamma}$$

при любом  $\mu$ , когда  $\gamma < \frac{1-\mu}{2}$

$$0 \leq \theta \leq \text{Arccos} \frac{1 - \sqrt{1-8\mu\gamma}}{4\gamma}.$$

Пример:

Для мишени в виде сплошного покрытия на некотором участке стенок канала квадратного сечения со стороной  $h$ , когда  $(1-\mu)R \leq h$ , потери

$$\bar{\omega} = \omega_1(\mu_1, \mu_0) + \frac{2R}{h\mu_0} \int_{\mu_1}^{\mu_1 + \mu_0} \int_0^{(1-\mu)^{2/3}} \omega_3(\mu, 0, \beta) \, d\beta \, d\mu.$$

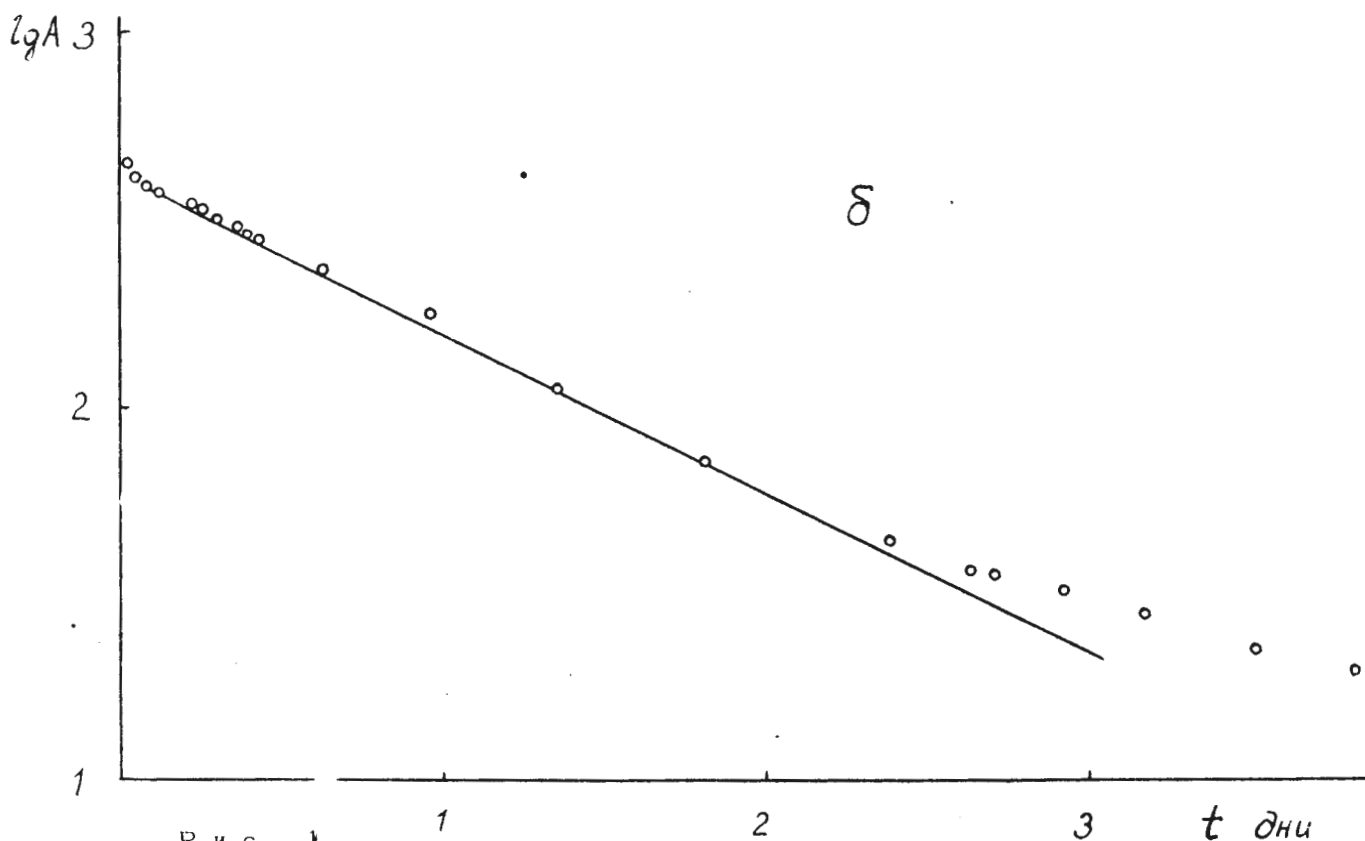
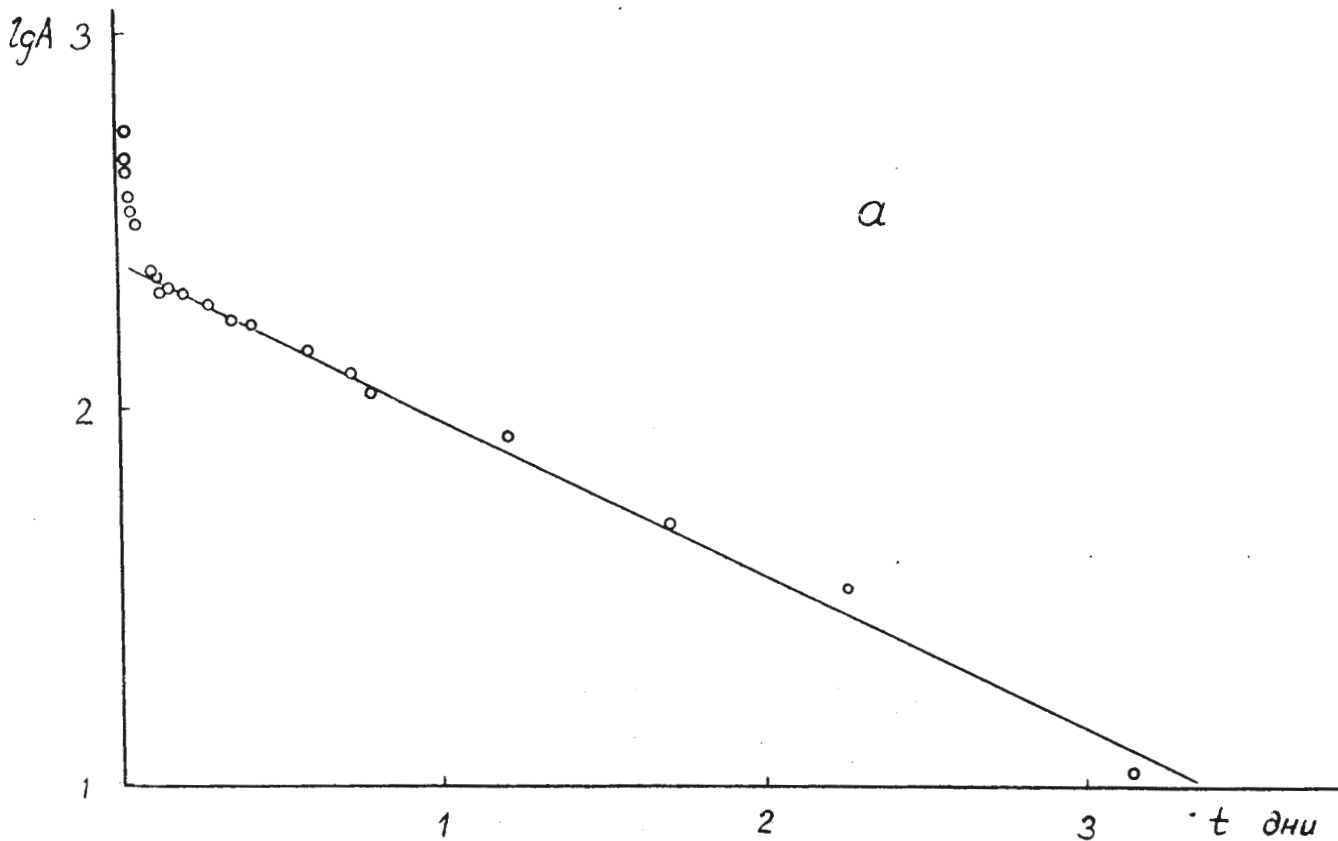
Следовательно, эффективность такой мишени линейно падает при увеличении пробега.

### В ы в о д ы

1. Показано, что при торможении осколков деления в газе, содержащем пары  $ZrCl_4$ , при температуре  $> 170^\circ\text{C}$  большая часть атомов отдачи  $Zr^{97}$  стабилизируется в форме четыреххлористого циркония.
2. С помощью газообразного  $ZrCl_4$  осуществлен процесс непрерывного быстрого извлечения  $Zr^{97}$  из осколков деления с коэффициентом очистки  $\sim 300$  /по  $\beta$ -активности/.
3. Выведены некоторые формулы для расчета геометрической эффективности устройств, работающих на принципе торможения осколков деления в газе.

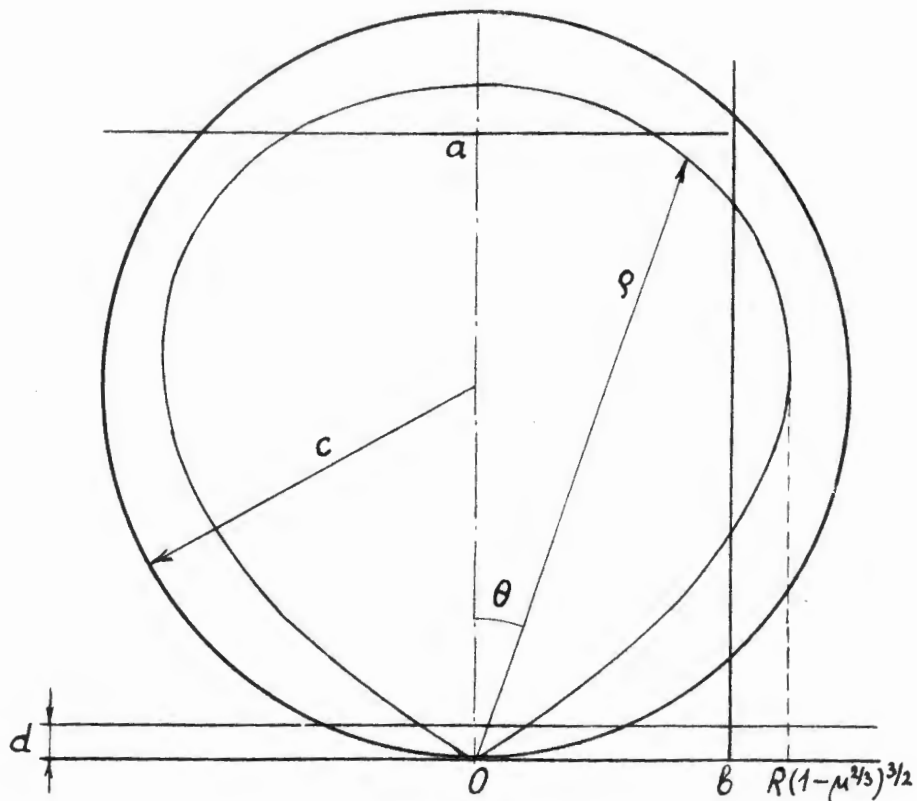
Авторы приносят глубокую благодарность Г.Н. Флерову за постоянный интерес и поддержку при выполнении настоящей работы.





Р и с. 1.

Кривые распада активности конденсата  $ZrCl_4$ , не подвергнувшегося радиохимической очистке. Сплошная кривая -  $T_{1/2} = 17$  часов.  
 Состав газа: а -  $N_2 : Cl_2 = 5:1$ , б -  $Cl_2 - 100\%$ .



Р и с. 2.

Л и т е р а т у р а

1. A.A. Palko, A.D. Ryon, D.W. Kuhn, J. Phys. Chem. 62, 319 (1958).
2. J.M. Scarborough, W.K. Plucknett, ISC-92, Ames, 1950;  
цитировано по D. Bradley, AERE CE/R 2215, Harwell, 1957.
3. A.C. Wahl, J. Inorg. Nucl. Chem. 6, 263 (1958).
4. J. Maly, V.Kutzendorfer, V. Machacek, V. Kourim, V. Jerabek,  
Cs. cas. fys. 6, 616 (1956).
5. R.C. Bolles, N.E. Ballou, Nucl. Sci. Eng. 5, 156 (1959).
6. J.M. Alexander, M.T. Gazdik, Phys. Rev. 120, 874 (1960).

Рукопись поступила в издательский отдел  
12 июня 1962 года.