

ОБЪЕДИНЕННЫЙ  
ИНСТИТУТ  
ЯДЕРНЫХ  
ИССЛЕДОВАНИЙ  
ДУБНА

P6-85-41

А.Ф.Новгородов, А.Колачковски, Нгуен Конг Чанг,  
А.Зелински, М.Каскевич

ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЕ ВЫДЕЛЕНИЕ  
НЕКОТОРЫХ СПАЛОГЕННЫХ ПРОДУКТОВ  
ИЗ НИКЕЛЯ

Направлено в журнал "Радиохимия"

1985

Изобарно-изотермические потенциалы  $\Delta G_T^0$  ккал/моль  
реакций хлорирования некоторых металлов хлористым  
водородом при 1373 К

Продукт реакции	Металл							
	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni
MeCl	-	13,98	-	27,87	2,78	31,94	-	-
MeCl <sub>2</sub>	-	-15,29	-12,46	3,31	-26,31	1,98	14,55	21,00
MeCl <sub>3</sub>	-75,66	-50,44	-3,82	-	-	18,97	-	-
MeCl <sub>4</sub>	-	-44,22	6,76	-	-	-	-	-

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

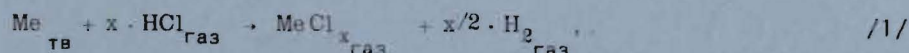
В работе использовался пористый никель /25% пористости, размер зерен - 20-40 мкм/, образцы которого весом около 7 г облучались протонами с энергией 8 ГэВ на синхрофазотроне ОИЯИ и после некоторой выдержки помещались в кварцевые трубки, в которых при температурах 1370-1570 К изучалось хлорирование спалогенных продуктов и улетучивание их хлоридов в потоках газовых смесей  $H_2 + HCl$ , содержащих от 25 до 90% хлористого водорода. Время высокотемпературной обработки составляло 1-3 ч, причем до этого образцы выдерживались 0,5 ч в токе газа-реагента с целью удаления воздуха и влаги из объема мишени. Для изучения временной зависимости улетучивания хлоридов спалогенных продуктов в зону их адсорбции помещалась кварцевая трубка, которая могла быть быстро заменена. Адсорбированные на ней спалогенные продукты смывались горячей смесью соляной и азотной кислот и концентрировались упариванием досуха в фарфоровых тиглях. В ряде опытов проводилось термохроматографирование выделяющихся в газовую фазу хлоридов спалогенных продуктов на кварцевых колонках с внутренним диаметром 1,25 мм. Аппаратура и методика проведения этих экспериментов описаны нами ранее в работе /18/, где представлены также системы получения и очистки  $H_2$  и  $HCl$ .

Анализ образцов никеля до и после высокотемпературной обработки, концентратов улетучившихся спалогенных продуктов и участков термохроматографических колонок /ТХК/ на содержание отдельных элементов проводился гамма-спектрометрически с помощью  $Ge(Li)$ -детектора /-40 см<sup>3</sup>/ на установке УНО /разрешение 3,0 кэВ на линии 1332 кэВ/ с использованием автоматической программы экспрессной обработки спектров /19/. Интенсивности наиболее характерных  $\gamma$ -линий радиоактивных спалогенных продуктов опреде-

В связи с бурно растущей в последние годы потребностью многих прикладных исследований и особенно ядерной медицины, в так называемых циклотронных нейтродефицитных изотопах наметился нетрадиционный путь их получения - использование /или даже утилизация/ пучков частиц средних энергий на исследовательских ускорителях /1,2/. Хотя ядерные реакции, происходящие под действием частиц средних энергий, приводят к образованию в облучаемых мишенях очень сложной по составу смеси спалогенных продуктов, принципиально возможны и уже реализуются пути получения радиохимически чистых препаратов некоторых ценных радионуклидов в промышленном масштабе /3-5/.

Стремление полностью использовать выведенные из ускорителя пучки частиц средних энергий приводит к необходимости облучать мишени большой массы, выделение из которых микроколичеств спалогенных продуктов представляет трудную задачу /6/. Наиболее успешно она может быть решена путем применения методов, позволяющих проводить выделение наработанных радионуклидов без изменения химической формы материала мишени, т.е. использовать мишени многократно /7/. К настоящему времени накоплен достаточно большой опыт быстрого высокотемпературного выделения продуктов ядерных реакций в газовую фазу из расплавленных или порошкообразных массивных мишеней /8/. Эти продукты, однако, являются, как правило, изотопами относительно легколетучих элементов. Что касается труднолетучих элементов переходных рядов периодической системы, то они могут быть быстро выделены в газовую фазу в виде химических соединений /галогенидов, оксидов и гидроксидов/ при соответствующем подборе материала мишени и контейнера, состава и давления газа-реагента, а также температуры /9-12/.

В настоящей работе предпринята попытка высокотемпературного выделения спалогенных продуктов из массивной никелевой мишени на основе уменьшения металлической активности элементов в ряду Sc - Ni, которое наглядно представлено в табл.1 значениями изобарно-изотермического потенциала образования хлоридов этих элементов ( $\Delta G_T^0$ ) по реакциям:



рассчитанными по второму приближению /13-17/. На основании этих расчетов мы ожидали, что в газовой фазе, содержащей смесь  $H_2$  и  $HCl$ , хлорирование выбранного материала мишени - никеля будет проходить значительно медленнее, чем таких спалогенных продуктов, как, например, изотопы Se, Ti и Mn.

лялись с учетом загрузки анализатора, периодов полураспада, самопоглощения  $\gamma$ -лучей в образцах и коэффициентов пересчета на стандартную геометрию измерений. Ошибка определения содержания радиоактивных спалогенных продуктов этим методом составляла 5-15%. Количество возгоняющегося при высокотемпературной обработке никеля определялось фотометрически по общепринятой методике.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис.1 показана зависимость выходов спалогенных продуктов и никеля в газовую фазу от состава газа-реагента - смеси  $H_2$  и  $HCl$ , а на рис.2-4 дана временная зависимость выделения ультрамикрочастиц Fe, Cr, Sc и Mn для некоторых составов газовой фазы. Рис.5 представляет термохроматограмму летучих соединений спалогенных продуктов, выделенных при 1373 К из никеля в газовую фазу, содержащую 75 об.% хлористого водорода, причем количество каждого спалогенного продукта, поступившего за время опыта в ТХК, принято за 100 относительных единиц.

Из рис.1 видно, что наше предположение, основанное на проведенных термодинамических расчетах /табл.1/, подтверждается, и относительное количество никеля, выделенного в газовую фазу, намного меньше, чем спалогенных продуктов. Абсолютное количество никеля, перешедшего в газовую фазу, содержащую 25 об.%  $HCl$ , соответствует скорости испарения никеля в вакууме  $(2,7 \cdot 10^{-8} \text{ г/см}^2 \cdot \text{с})^{1/20}$ , однако постепенно увеличивается, достигая  $2,3 \cdot 10^{-7} \text{ г/см}^2 \cdot \text{с}$  при 75% содержании  $HCl$  в газе-реагенте, что, вероятно, можно считать указанием на образование и улетучивание монохлорида никеля.

Термохроматограмма, показанная на рис.5, позволяет решить вопрос о химической форме улетучивающихся спалогенных продуктов. В табл.2 дается сравнение полученных нами температур центров тяжести зон адсорбции ( $T_a$ ) хлоридов изучаемых элементов на кварцевой ТХК с литературными данными. Последняя колонка этой таблицы представляет выводы из расчета относительных упругостей паров хлоридов рассматриваемых спалогенных продуктов для равновесия в газовой фазе, содержащей 75 об.%  $HCl$  при 1373 К /см. табл.1/. Данные табл.2 показывают, что только в одном случае /для V / не удается однозначно оценить наиболее вероятное химическое состояние этого элемента. Выводы, основанные на данных табл.2, косвенно подтверждаются рис.2-4, из которых видно, что скорости выделения из никеля в газовую фазу Mn и Sc, как и следует из данных табл.1, практически не зависят от содержания  $HCl$  в газовой фазе, а для Fe и Cr, наоборот, характерна сильная зависимость.

Предварительные опыты по изучению температурных зависимостей улетучивания спалогенных продуктов /рис.6/ показывают, что вы-

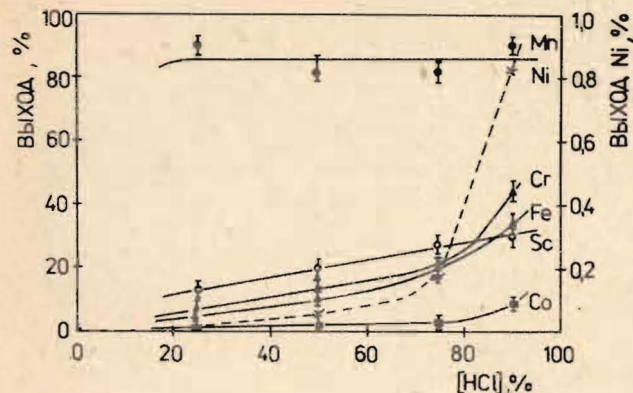


Рис.1. Зависимость улетучивания некоторых спалогенных продуктов из облученного пористого никеля /  $\phi = 10 \text{ мм}$ ,  $l = 15 \text{ мм}$  / от состава газа-реагента ( $HCl + H_2$ ),  $V_0 = 60 \text{ см}^3/\text{мин}$ ,  $1370 \text{ К}$ ,  $t = 3 \text{ ч}$ .

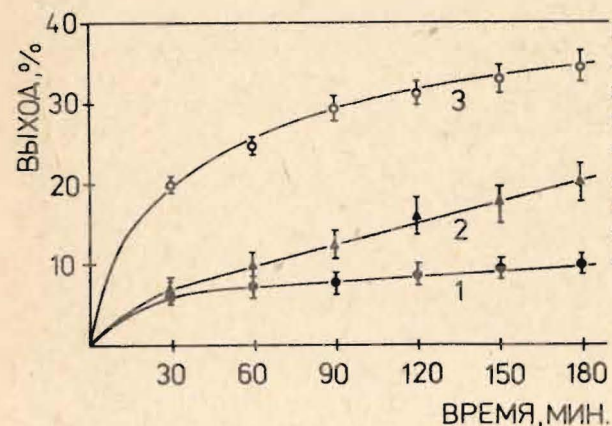


Рис.2. Временная зависимость улетучивания железа из облученного пористого никеля /  $\phi = 10 \text{ мм}$ ,  $l = 15 \text{ мм}$  / для различных газов-реагентов ( $HCl + H_2$ ),  $T = 1370 \text{ К}$ ,  $V_0 = 60 \text{ см}^3/\text{мин}$ :  
1 - 50 об.%  $HCl$ ,  
2 - 75 об.%  $HCl$ ,  
3 - 90 об.%  $HCl$ .

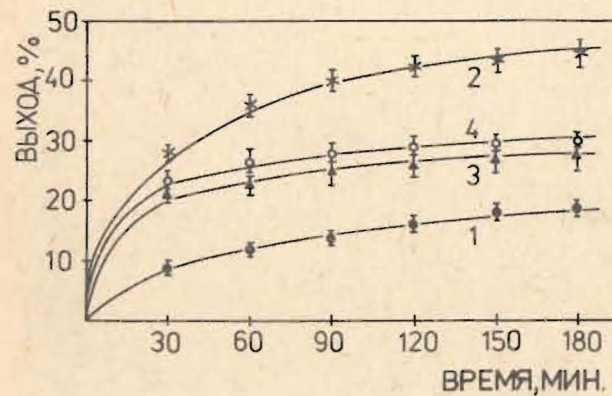


Рис.3. Временная зависимость улетучивания хрома и скандия из облученного пористого никеля /  $\phi = 10 \text{ мм}$ ,  $l = 15 \text{ мм}$  / для различных газов-реагентов ( $HCl + H_2$ ),  $T = 1370 \text{ К}$ ,  $V_0 = 60 \text{ см}^3/\text{мин}$ :  
Cr - 1 - 75 об.%  $HCl$ ;  
2 - 90 об.%  $HCl$ ;  
Sc - 3 - 75 об.%  $HCl$ ;  
4 - 90 об.%  $HCl$ .

ходы Mn и Sc в газовую фазу, содержащую 75 об.% HCl, имеют максимум при 1470-1520 К, существенно уменьшаясь при дальнейшем повышении температуры. По-видимому, данный эффект связан с ростом зерен в образцах пористого никеля при таких высоких температурах /1570 К > 0,9 T<sub>плавл</sub>/. Точно такое же влияние повышения температуры наблюдалось ранее при высокотемпературном выделении ультрамикрочастиц таллия из облученных оксидов свинца [24].

Рис.4. Временная зависимость улетучивания марганца из облученного пористого никеля /  $\phi = 10$  мм,  $l = 15$  мм/ для различных газов-реагентов (HCl + H<sub>2</sub>), T = 1370 К, V<sub>0</sub> = 60 см<sup>3</sup>/мин:  
1 - 25 об.% HCl,  
2 - 50 об.% HCl,  
3 - 90 об.% HCl.

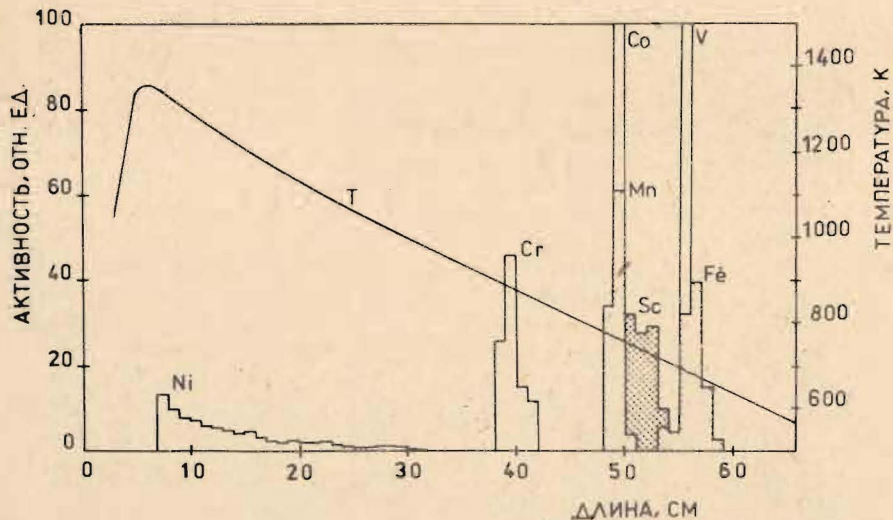
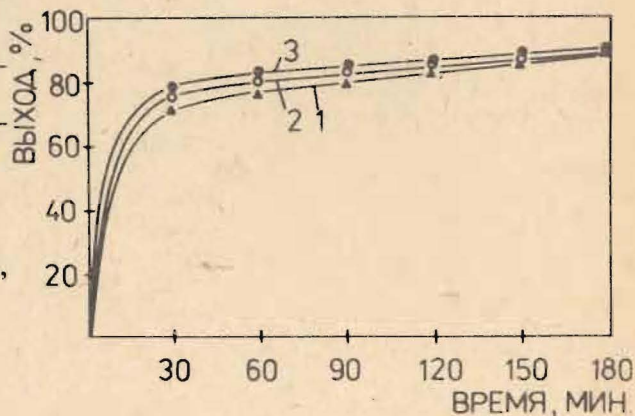


Рис.5. Термохроматограмма спалогенных продуктов, выделенных из облученного пористого никеля /  $\phi = 4$  мм,  $l = 5$  мм/ в токе газа-реагента (HCl + H<sub>2</sub>), содержащего 75 об.% HCl, T<sub>H</sub> = 1370 К, V<sub>0</sub> = 20 см<sup>3</sup>/мин,  $\phi = 1,25$  мм,  $\tau = 1$  ч.

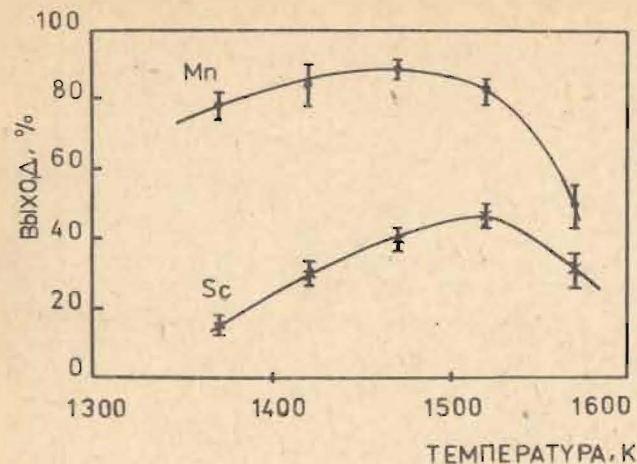


Рис.6. Температурная зависимость улетучивания марганца и скандия из облученного пористого никеля /  $\phi = 4$  мм,  $l = 5$  мм/ в потоке HCl + H<sub>2</sub> / 75 об.% HCl/, V<sub>0</sub> = 20 см<sup>3</sup>/мин,  $\tau = 1$  ч.

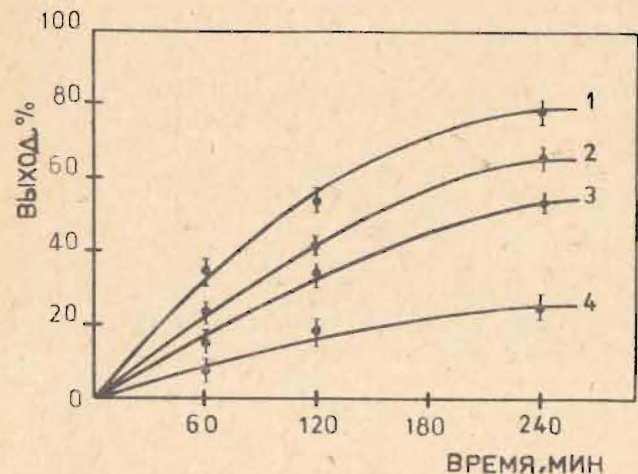


Рис.7. Временная зависимость улетучивания кобальта из облученных никелевых фольг различной толщины в потоке (HCl + H<sub>2</sub>), содержащем 75 об.% HCl, T = 1370 + 20 К, V<sub>0</sub> = 40 см<sup>3</sup>/мин; 1 - 5 мкм; 2 - 10 мкм; 3 - 20 мкм; 4 - 40 мкм.

Поэтому оптимальные условия использования массивной никелевой мишени /размер зерен, пористость, температура, продолжительность выделения/ и разработка ее окончательной конструкции требуют проведения более тщательных исследований, включая изучение диффузии спалогенных продуктов в никеле. В частности, опыты с облученной быстрыми нейтронами никелевой фольгой различной толщины /рис.7/ показали возможность практически полного выделения <sup>58</sup>Co из небольших по массе /0,1-0,3 г/ образцов. Сравнивая рис.1 и 7, можно полагать, что выделение таких спалогенных продуктов, как Fe, Cr и Sc из массивной пористой никелевой мишени, полученной прессованием порошка с размером зерен 5-10 мкм, будет количественным в изученных условиях /1370 К, 75 об.% HCl/.

Анализ газотермохроматографических и термических данных летучих хлоридов спалогенных продуктов, образующихся при облучении никеля

Элемент	T <sub>a</sub> , К (данная работа)	Хлорид спалогенного продукта	Температура осаждения, К (литературные данные)		Наиболее вероятное химическое соединение спалогенного продукта в среде HCl/H <sub>2</sub> -3/1 при 1373 К	по данным табл. I	
			расчет /15-17, 21/	опыт /22, 23/		по T <sub>a</sub>	по данным табл. I
Sc	726±6	ScCl <sub>3</sub>	827±72	739±15	ScCl <sub>3</sub>	ScCl <sub>3</sub>	ScCl <sub>3</sub>
Ti	≤ 300	TiCl <sub>2</sub>	915±77	-	TiCl <sub>4</sub>	TiCl <sub>4</sub>	TiCl <sub>4</sub>
		TiCl <sub>3</sub>	632±61	-			
		TiCl <sub>4</sub>	282±40	283			
V	684±9	VCl <sub>2</sub>	822±73	-	VCl <sub>3</sub>	VCl <sub>3</sub>	VCl <sub>2</sub>
		VCl <sub>3</sub>	726±67	-			
		VCl <sub>4</sub>	272±40	-			
Cr	883±4	CrCl <sub>2</sub>	867±75	-	CrCl <sub>2</sub>	CrCl <sub>2</sub>	CrCl <sub>2</sub>
Mn	773±4	MnCl <sub>2</sub>	747±68	783±10	MnCl <sub>2</sub>	MnCl <sub>2</sub>	MnCl <sub>2</sub>
Fe	677±5	FeCl <sub>2</sub>	718±66	-	FeCl <sub>2</sub>	FeCl <sub>2</sub>	FeCl <sub>2</sub>
		FeCl <sub>3</sub>	344±44	433±20			
Co	771±2	CoCl <sub>2</sub>	766±69	658±15	CoCl <sub>2</sub>	CoCl <sub>2</sub>	CoCl <sub>2</sub>
Ni	> 1100	NiCl <sub>2</sub>	802±71	763±10	Ni	Ni	Ni
		Ni	1440-1610	-			

Вместе с тем необходимо подчеркнуть, что сопоставление результатов данной работы с литературными значениями коэффициентов диффузии (D) изученных элементов в никеле заставляет сделать вывод о том, что выход спалогенных продуктов в газовую фазу в первую очередь зависит от  $\Delta G_T^0$  /табл.1/, а не от D. Например, коэффициенты диффузии Mn и Fe в никеле при 1373 К практически одинаковы <sup>25/</sup> и равны  $1,54 \cdot 10^{-10}$  см<sup>2</sup>/с, однако выделение этих элементов во всех изученных смесях H<sub>2</sub>+HCl значительно различается /рис.1/.

#### ВЫВОДЫ

Настоящей работой показана возможность неструктивного высокотемпературного выделения из массивной пористой никелевой мишени некоторых спалогенных продуктов, в частности, таких, как <sup>52</sup>Fe, <sup>48</sup>Cr, <sup>44</sup>Ti и <sup>52</sup>Mn, широко применяемых в ядерной медицине. Многократность использования этой мишени должна значительно увеличить удельную активность препаратов получаемых радионуклидов, особенно <sup>52</sup>Fe. Следует отметить, что проводящаяся одновременно с высокотемпературным выделением термохроматографическая очистка спалогенных продуктов друг от друга /рис.5/ неудовлетворительна /за исключением хрома/ из-за близости температур адсорбции хлоридов. Однако их полное разделение и концентрирование методом анионообменной хроматографии в солянокислых растворах не представляют труда <sup>26/</sup>.

В заключение авторы выражают благодарность В.И.Соболеву и В.Н.Кобозеву за помощь при подготовке экспериментов, а также О.Х.Белову, С.С.Курочкину, Г.Н.Николаеву за организацию многочисленных измерений  $\gamma$ -спектров и их обработки.

#### ЛИТЕРАТУРА

- O'Brien H.A., Schillaci M.E. Isotopes and Radiation Technology, 1971, 9, p.105.
- Джелепов В.П., Халкин В.А. ОИЯИ, 12-9283, Дубна, 1975.
- O'Brien H.A., Grant P.M., Ogard A.E. Prog.Nucl.Med., 1978, 4, p.93.
- Grant P.M. et al. J.Lab.Comp.Radiopharm., 1979, 16, 1, p.212.
- Burgerjon J.J. et al. Trans.Am.Nucl.Soc., 1979, 33, p.921.
- Thomas K.E. Radiochim.Acta, 1983, 34, 3, p.135.
- Новгородов А.Ф., Колачковски А., Нгуен Конг Чанг. Радиохимия, 1981, 23, 4, с.619.
- Ravn H.L. Phys.Rep., 1979, 54, p.203.
- Адилбиш М. и др. Радиохимия, 1979, 21, с.296.

10. Novgorodov A.F. et al. J.Radioan. Chem., 1980, 56, p.37.
11. Novgorodov A.F., Kovacz Z. J.Radioan.Chem., 1981, 67, p.339.
12. Hoff P. et al. Nucl.Instr.and Meth., 1984, 221, p.313.
13. Верятин У.Д. и др. Термодинамические свойства неорганических веществ. Атомиздат, М., 1965.
14. Киреев В.А. Методы практических расчетов в термодинамике химических реакций. "Химия", М., 1975.
15. Термические константы веществ. /Под ред. В.П.Глушко/, вып.VI, М., 1972.
16. Термические константы веществ. /Под ред. В.П.Глушко/, вып.VII, М., 1974.
17. Термические константы веществ. /Под ред. В.П.Глушко/, вып.VIII, М., 1978.
18. Нгуен Конг Чанг и др. "Радиохимия", 1984, 26, 1, с.60.
19. Агапов С.А. и др. Вопросы атомной науки и техники. Серия: ядерное приборостроение, вып.3/48/, М., 1981, с.8.
20. Дэшман С. Научные основы вакуумной техники. ИЛ, М., 1950, с.593.
21. Eichler B. Dissertation, TU, Dresden, 1975.
22. Айхлер Б., Доманов В.П. ОИЯИ, P12-7775, Дубна, 1974.
23. Merinis J., Boussieres G. Radiochim.Acta, 1969, 12, p.140.
24. Баяр Б., Зайцева Н.Г., Новгородов А.Ф. "Радиохимия", 1974, 16, с.901.
25. Таблицы физических величин. /Под ред. И.К.Кикоина/. Атомиздат, М., 1976, с.298.
26. Егоров Е.В., Макарова С.Б. Ионный обмен в радиохимии. Атомиздат, М., 1971, с.356.

Новгородов А.Ф. и др.

P6-85-41

Высокотемпературное выделение  
некоторых спалогенных продуктов из никеля

Исходя из термодинамических расчетов проведены исследования высокотемпературного выделения некоторых спалогенных продуктов (Sc, Cr, Mn, Fe и Co) из пористого никеля в газовую фазу, содержащую смеси водорода и хлористого водорода. Показана возможность создания массивной никелевой мишени для неdestructивного получения больших количеств  $^{52}\text{Fe}$  и некоторых других ценных радионуклидов на ускорителях средних энергий.

Работа выполнена в Лаборатории ядерных проблем ОИЯИ.

Препринт Объединенного института ядерных исследований. Дубна 1985

Перевод М.И.Потапова

Novgorodov A.F. et al.

P6-85-41

High-Temperature Release  
of Some Spallation Products from Ni

High-Temperature release of some spallation products (Sc, Cr, Mn, Fe, Co) from porous nickel into the gaseous phase containing the mixture of hydrogen and hydrogen chloride has been investigated on the basis of thermodynamic calculations. It is shown that a massive Ni target can be made: for nondestructive production of large amount of  $^{52}\text{Fe}$  and some other valuable radionuclides at intermediate energy accelerators.

The investigation has been performed at the Laboratory of Nuclear Problems, JINR.

Preprint of the Joint Institute for Nuclear Research. Dubna 1985