

水溶液堆中子学优化和提取方式对⁹⁹Mo生产效率的影响研究

郁长清¹ 朱贵凤^{1,2} 严睿^{1,2} 邹杨^{1,2}

1(中国科学院上海应用物理研究所 上海 201800)

2(中国科学院大学 北京 100049)

摘要 医用同位素生产水溶液堆(Medical Isotope Production aqueous Reactor, MIPR)具有尺寸小、功率低和固有安全性高等优点,是⁹⁹Mo和其他医用同位素生产的较佳候选堆型之一。本文重点研究低富集铀启堆模式下的提取方式以及处理能力对MIPR生产⁹⁹Mo效率的影响。采用SCALE6.1蒙特卡罗程序、ENDF/B-VII 238群数据库进行计算。首先,根据已有的实验数据对MIPR中子学计算方法进行了验证,并对堆芯设计进行了中子学优化。然后,根据优化的堆芯模型对不同提取方式以及处理能力下的⁹⁹Mo生产效率进行了研究,确定了可实现临界的铀浓度与富集度范围。结果表明:在不同富集度下存在最小临界质量,且随²³⁵U富集度的增加,最小临界铀质量时的铀浓度减小;有效倍增因子随硝酸浓度增加线性减小,相应的硝酸反应性系数约为 $-1.400 \times 10^{-2} \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$;随着铀浓度的增加,空泡和温度反应性系数减小,对应反应性系数分别约在 $(-100 \sim -250) \times 10^{-3} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ 和 $(-18 \sim -30) \times 10^{-5} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ 范围。MIPR生产⁹⁹Mo的效率在线提取方式略高于离线批处理方式,5 d生产周期下,生产效率提高约16%。后处理能力对在线提取方式的生产效率影响较大,5 d生产周期下,后处理速率提高5倍,生产效率提高约113%。

关键词 水溶液堆, 医用同位素, 铀质量, ⁹⁹Mo, 反应性系数

中图分类号 TL99

DOI: 10.11889/j.0253-3219.2023.hjs.46.090605

Effect of neutronics optimization and extraction method on the production efficiency of ⁹⁹Mo in an aqueous reactor

YU Changqing¹ ZHU Guifeng^{1,2} YAN Rui^{1,2} ZOU Yang^{1,2}

1(Shanghai Institute of Applied Physics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800, China)

2(University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract [Background] The medical isotope production aqueous reactor (MIPR) has advantages of small size, low power, and high inherent safety, hence is one of better candidate reactor types for the production of ⁹⁹Mo and other medical isotopes. [Purpose] This study aims at the effects of extraction methods and reprocessing capacity on the production efficiency of ⁹⁹Mo based on low-enriched uranium MIPR designed with neutronic optimization.

国家自然科学基金(No.12005290)、中国科学院青年创新促进会(No.2020261)、中国科学院上海分院“基础研究特区计划”(No.JCYJ-SHFY-2021-003)资助

第一作者: 郁长清, 男, 1994年出生, 2020年于中国科学院大学获硕士学位, 研究领域为熔盐堆物理设计

通信作者: 朱贵凤, E-mail: zhuguifeng@sinap.ac.cn

收稿日期: 2022-11-05, 修回日期: 2023-03-22

Supported by National Natural Science Foundation of China (No. 12005290), Youth Innovation Promotion Association of Chinese Academy of Sciences (No.2020261), and Special Zone Program for Basic Research - Chinese Academy of Sciences, Shanghai Branch (No.JCYJ-SHFY-2021-003)

First author: YU Changqing, male, born in 1994, graduated from University of Chinese Academy of Sciences with a master's degree in 2020, focusing on molten salt reactor physical design

Corresponding author: ZHU Guifeng, E-mail: zhuguifeng@sinap.ac.cn

Received date: 2022-11-05, revised date: 2023-03-22

[Methods] First, the calculation method was verified according to existing experimental data, and the neutronic optimization of the MIPR was performed for core design by using SCALE6.1 code and ENDF/B-VII database with 238 groups. Then, the ^{99}Mo production efficiency under different extraction methods as well as processing capacities was investigated based on the optimized core structure. The range of achievable critical uranium concentration and enrichment was determined. **[Results]** There is a minimum critical mass under different enrichment, and with the increase of ^{235}U enrichment, the uranium concentration at the minimum critical uranium mass decreases. The effective multiplication factor decreases linearly with an increase in nitric acid concentration, and the corresponding nitric acid reactivity coefficient is approximately $-1.400 \times 10^{-2} \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$. With an increase in uranium concentration, the void and temperature reactivity coefficients decrease, and the corresponding reactivity coefficients are approximately $(-100 \sim -250) \times 10^{-3} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ and $(-18 \sim -30) \times 10^{-5} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$. **[Conclusion]** The production efficiency of the MIPR production of the ^{99}Mo online extraction method is slightly greater than that of the offline batch processing method with an increment of about 16% under a five-day production cycle. The reprocessing capability has a greater impact on the production efficiency of the online extraction method. If the reprocessing rate is increased five times, the increment of production efficiency is about 113% under a five-day production cycle.

Key words Aqueous reactor, Medical isotopes, Uranium mass, ^{99}Mo , Reactivity coefficient

单光子发射计算机断层扫描技术 (Single Photon Emission Computed Tomography, SPECT) 是目前医学上广泛使用的诊断方法, 要求使用发射单一能量的放射性核素^[1]。 ^{99}Mo 的衰变子体 $^{99\text{m}}\text{Tc}$ ($^{99}\text{Mo} \rightarrow ^{99\text{m}}\text{Tc} + \beta + \nu$) 是 SPECT 的主要放射性核素, $^{99\text{m}}\text{Tc}$ 衰变会发出单一低能 γ 射线 (140 keV), 具有辐射损伤小、显像分辨率高等优点, 其用量约占全球医用放射性同位素的 80% 左右^[2]。 $^{99\text{m}}\text{Tc}$ 的半衰期 (6.03 h) 非常短, 临床上主要由 ^{99}Mo 衰变通过 $^{99}\text{Mo}/^{99\text{m}}\text{Tc}$ 发生器获得^[3]。

$^{99}\text{Mo}/^{99\text{m}}\text{Tc}$ 医用同位素主要由核反应堆和加速器两种方法生产^[4]。尽管利用加速器生产 $^{99}\text{Mo}/^{99\text{m}}\text{Tc}$ 是较佳的候选方案, 但由于规模小、产量低, 还不能完全取代核反应堆生产。目前全球约 95% 的医用 ^{99}Mo 来自于欧洲、俄罗斯、澳大利亚和南非等实验堆^[5], 但由于退役、安全技术等原因, 断供问题不断发生。医用同位素生产水溶液堆 (Medical Isotope Production aqueous Reactor, MIPR) 由于其成本低、临界质量小、固有安全高、燃料处理、加工和净化简单等特性, 可作为 ^{99}Mo 生产的候选堆型^[6]。目前, MIPR 有 3 种不同燃料溶液, 分别是硫酸铀酰、硝酸铀酰和氟化铀酰, 但已经过证实, 硝酸铀酰溶液具有较好的中子学和热工水力学特性, 且更易进行后处理^[7-8]。因此, 本文将选择硝酸铀酰溶液作为燃料溶液。针对 ^{99}Mo 生产效率而言, 均匀性水溶液反应堆明显高于传统非均匀性反应堆。MIPR 可以在功率水平、铀装量比传统非均匀反应堆分别低 14 倍和 280 倍的情况下生产相同量的 ^{99}Mo ^[9]。

目前, 用于生产 ^{99}Mo 的核设施中超过 3/4 采用

高富集铀, ^{235}U 的浓缩程度高达 93%。由于核不扩散协议, 民用反应堆铀燃料需向低富集转变^[10]。美国国家科学院于 2009 年发布报告称, 医用同位素生产中消除高浓缩铀在技术和经济上都是可行的^[11]。Babcock 和 Wilcox 设计用于 ^{99}Mo 生产的水溶液堆中采用了低富集铀作为燃料, 5 d 大约可生产 $6.29 \times 10^{13} \text{ Bq}$ (decay for 6-days) 的 ^{99}Mo ^[10]。由于 MIPR 液态燃料的特点, ^{99}Mo 的提取方式将与传统辐照铀靶的不同, 目前关于提取方式对 ^{99}Mo 生产效率影响的相关研究还较少。中子学优化方面, 目前最多的还是以具体堆型为主。Mahmood 等^[6] 基于球形结构堆芯, 分析了不同铀浓度下的无限倍增因子和临界裂变质量, 但是没有对圆柱形结构堆芯进行分析, 且铀富集度限制在了 20 wt% 以下, 没有在更高富集度范围形成对比。Liem 等^[1] 基于圆柱形堆芯结构, 分析了不同铀浓度下的临界铀质量, 但仅分析了铀富集度为 19.75 wt% 的情况。

因此, 本文将基于低富集铀燃料, 首先系统性地对硝酸铀酰水溶液堆进行中子学优化分析, 然后基于优化结果着重研究在线提取和批提取两种方式, 以及在线提取能力对 ^{99}Mo 生产效率的影响。除此之外, 对温度和空泡反应性系数以及硝酸浓度对反应性的影响做了初步研究。本文第一节介绍了使用的材料与研究方法, 并对计算方法进行了验证。第二节为结果和讨论, 分别对 MIPR 铀浓度与临界铀质量、反应性系数以及提取方式和提取能力对 ^{99}Mo 的生产能力的影响等进行了详细的研究。第三节对本文进行了总结。

1 材料与方法

1.1 中子学模型

硝酸铀酰水溶液,是将硝酸铀酰溶解在含一定硝酸浓度的水溶液中制作而成的,对中子学计算而言,不同配比下溶液的密度数据至关重要。对此,日本原子能研究院通过大量测量实验,拟合出硝酸铀酰水溶液的密度计算公式^[12]。为确保计算公式的准确性,本文参考日本原子能院硝酸铀酰水溶液堆临界实验的数据^[13],对其进行了验证。采用SCALE6.1蒙特卡罗程序、ENDF/B-VII 238群数据库进行计

算^[14],文献^[13]中采用了MCNP4B蒙特卡罗程序、JENDL-3.2数据库进行计算。

表1是验证结果。文献中临界实验只给出临界高度,没有具体的临界 k_{eff} 值。可以看出,本文的计算结果略小于文献中的计算值,但更接近于临界值,其原因是JENDL-3.2数据库在共振区²³⁵U的俘获截面比ENDF/B-VII数据库的值小^[15]。因此,采用日本原子能院给出的密度计算公式计算具有非常高的准确性。溶液中硝酸浓度过低会造成水解生成 UO_3 沉淀,浓度过高会增加对材料的腐蚀,本文后面的计算选择 $0.98\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的硝酸浓度^[6],这与日本原子能院实验数值接近。

表1 溶液密度计算方法验证
Table 1 Verification of solution density calculation method

序列 Sequence	溶液参数(25°C) Solution parameters (25°C)			实验结果 Experimental results		计算结果 Calculation results		
	铀浓度 Uranium concentration / $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	酸浓度 Acid concentration / $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$	密度 Density / $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	温度 Temperature / °C	临界高度 Critical height / mm	密度 Density / $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	k_{eff} (SCALE6.1, ENDF/B-VII)	k_{eff} (MCNP4B, JENDL-3.2)
216	243.1	0.973	1.356 9	22.9	414.6	1.360 2	1.001 2±0.000 5	1.003 3±0.000 2
217	225.5	0.970	1.333 9	23.3	478.7	1.336 3	1.000 1±0.000 5	1.003 1±0.000 2
220	204.7	0.990	1.306 0	23.6	625.6	1.308 7	1.000 0±0.000 5	1.001 8±0.000 2
226	193.7	0.982	1.290 9	23.7	810.9	1.293 6	1.000 1±0.000 5	1.003 7±0.000 2

密度计算公式:

$$\rho_T = 1.4152 \cdot 10^{-3} \cdot C_{U25} + 3.7145 \cdot 10^{-2} \cdot C_{HN25} - 1.549 \cdot 10^{-4} \cdot T - 7.547 \cdot 10^{-8} \cdot C_{U25}^2 - 4.799 \cdot 10^{-4} \cdot C_{HN25}^2 - 2.336 \cdot 10^{-6} \cdot T^2 - 1.211 \cdot 10^{-5} \cdot C_{U25} \cdot C_{HN25} - 8.633 \cdot 10^{-5} \cdot C_{HN25} \cdot T - 1.075 \cdot 10^{-6} \cdot C_{U25} \cdot T + 1.0005$$

式中: ρ_T 为密度; C_{U25} 为25 °C时铀的浓度, $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$; C_{HN25} 为25 °C时硝酸的浓度, $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$; T 为温度,°C。

水溶液堆的堆芯结构主要有两种:圆柱形堆芯和球形堆芯。虽然圆柱形结构的功率分布因子大于球形结构,但是由于圆柱形结构更稳定和更少的临界装量与体积已成为水溶液堆研究的趋势^[8]。本文采用的堆芯模型与日本原子能院临界实验的堆芯结构相似。如图1所示,堆芯为圆柱形结构,从内至外依次为硝酸铀酰水溶液、SS304不锈钢、石墨反射层、SS304不锈钢。考虑到溶液的高径比(高与直径的比值)越小裂解气体越容易从溶液中的释放出来,所以这里采用0.8的高径比^[16]。

最早的水溶液堆 LOPO (Lower Power) 是芝加哥大学设计的硫酸铀酰水溶液堆,反应堆也被称为“水锅炉”,这是因为裂变产生的气体 H_2 、 O_2 等会使溶液像沸腾了一样,“沸腾”会导致反应堆功率不稳定^[17],这会限制功率密度水平,通过改变传热性能并不能解决这个问题,主要是因为辐照裂解气体生成

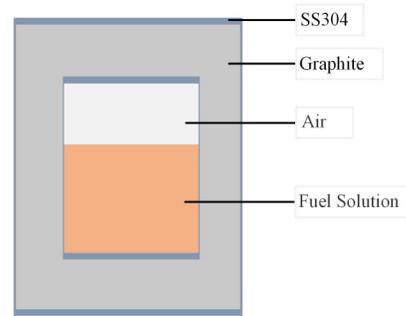


图1 堆芯结构示意图
Fig.1 Schematic diagram of the core structure

的气泡带来的功率不稳定性。Supo是水溶液堆稳定运行经验中功率密度达到的最大值,堆芯功率为30 kW,对应的平均功率为 $1.8\text{ kW}\cdot\text{L}^{-1}$ ^[18]。俄罗斯的ARGUS反应堆是稳定运行最长时间的水溶液堆,其功率密度最高仅达 $1\text{ kW}\cdot\text{L}^{-1}$ ^[19]。汪量子通过自研的溶液堆瞬态模拟程序TCCAHR,理论上表明,溶液堆能够达到 $2\text{ kW}\cdot\text{L}^{-1}$ 的功率密度水平^[20]。本文在能耗计算中采用的功率密度为 $1\text{ kW}\cdot\text{L}^{-1}$,以稳定运行时间最长的ARGUS作为参考。

1.2 ⁹⁹Mo的生产

在MIPR中,通过²³⁵U裂变产生的⁹⁹Mo溶解在燃料溶液中,可通过泵驱动将燃料溶液泵出堆芯经过

提取和净化之后再返回堆芯,提取方法采用最多的是以离子交换、溶剂萃取和沉淀等方法相结合的工艺。中国核动力院采用 Al_2O_3 作分离材料,通过实验台架得到 ^{99}Mo 的总回收率大于 60%^[21]。图 2 是主要医用同位素提取示意图, ^{99}Mo 先通过提取柱提取,然后经过解吸、提纯等工艺制作成 $^{99}\text{Tc}^m$ 发生器。由于液态燃料的流动特性, ^{99}Mo 的提取可分为离线提取和在线提取两种方式。离线提取是指反应堆运行一段时间之后停堆,然后进行同位素的提取,离线提取

方式下, ^{99}Mo 在堆中一方面由裂变产生同时因衰变和吸收中子等而损失,另外停堆提取过程中也存在衰变损失,停堆时间与燃料溶液处理能力有关。在线提取是指反应堆在运行过程中提取同位素,在线提取方式下, ^{99}Mo 在反应堆中除裂变产生外同样也存在衰变和吸收中子的损失,另外提取到堆外的部分也会因衰变而损失,提取速率与燃料溶液的处理能力有关。本文将对两种提取方式下 ^{99}Mo 的生产能力进行研究。

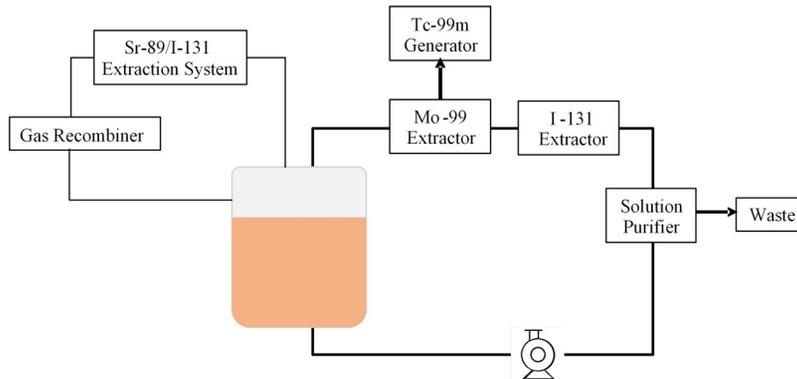


图 2 医用同位素提取示意图
Fig.2 Schematic diagram of medical isotope extraction

1.3 计算方法

由于液态燃料的特殊性,计算中有一些物理概念需要阐述。中子学优化中,除了对无限倍增因子与临界铀质量进行了分析,还对硝酸浓度、温度和空泡系数进行了分析。硝酸浓度在反应堆运行过程中是不断变化的,变化的硝酸浓度会造成反应性的变化,定义硝酸浓度反应性系数为:

$$\alpha_c^{\text{HN}} = \frac{\partial \rho}{\partial c} \quad (1)$$

相似地,温度和空泡系数分别为:

$$\alpha_T = \frac{\partial \rho}{\partial T} \quad (2)$$

$$\alpha_v^M = \frac{\partial \rho}{\partial x} \quad (3)$$

空泡反应系数是指溶液的空泡份额变化百分之一所引起的反应性变化。式中: α_c^{HN} 、 α_T 、 α_v^M 分别是硝酸浓度、温度和空泡反应系数, c 、 T 、 x 分别是指硝酸浓度、温度和空泡份额; ρ 为反应性。3 种反应性系数的计算都是在堆芯临界附近进行的,也即堆芯大小随铀浓度变化,在每一铀浓度下分别选取 5 个数据点经过线性拟合求得反应性系数。温度反应性系数包括燃料溶液密度、多普勒效应以及燃料溶液的体积膨胀。

水溶液堆中提取 ^{99}Mo 的方式主要有两种:在线提取和离线提取。顾名思义,在线提取是指提取时

反应堆不停堆,离线提取时反应堆需要进行停堆处理。 ^{99}Mo 在不同提取条件下具有不同的生产效率。其中在线提取条件下, ^{99}Mo 的生产量为:

$$m(t) = \int_0^t \frac{m_r(t_1)}{T} \cdot 2^{-\frac{(t-t_1)}{T_{1/2}}} dt_1 \quad (4)$$

离线提取条件下, ^{99}Mo 的生产量为:

$$m(t) = m_r(t-T) \cdot 2^{-\frac{T}{T_{1/2}}} \quad (5)$$

式中: $m(t)$ 为 ^{99}Mo 的提取量,假设提取效率为 100%; m_r 为堆中 ^{99}Mo 的质量; $T_{1/2}$ 为 ^{99}Mo 的半衰期 (65.9 h); T 为后处理时间 ($T = V/V_m$, V_m 为单位时间后处理的体积),在离线提取条件下, T 也指停堆时间。这里做了一些简化,假设在线提取下单位时间 ^{99}Mo 的提取量为 $m_r(t_1)/T$,乘以衰变项后对时间积分便是总 ^{99}Mo 生产量;而堆中 ^{99}Mo 的量乘以衰变项便是离线提取下 ^{99}Mo 的生产量。

本文采用 MSR-RRS (Molten Salt Reactor Refueling and Reprocessing System analysis code) 程序进行燃耗计算。MSR-RRS 程序通过耦合 ORIGEN-S 和 SCALE6.1 的 TRITON、CSAS 模块,可以实现液态堆的在线添料、在线处理或离线批处理等模拟功能^[22]。MSR-RRS 程序已在液态堆的多种燃料循环模式下进行过验证^[23]和研究^[24],广泛应用于液态堆的燃耗计算^[25-26]。其中 ORIGEN-S 在求解燃耗方程时,跟踪了约 1 600 种核素,并包含了连续

在线后处理、批处理等选项,在本文中可用于研究⁹⁹Mo在线和离线提取对其生产效率的影响^[27]。对于核素*i*的损耗方程如式(6)所示:

$$\frac{dN_i}{dt} = \sum_{j=1}^m l_{ij} \lambda_j N_j + \Phi \sum_{k=1}^m f_{ik} \sigma_k N_k - (\lambda_i + \Phi \sigma_i) N_i - \lambda_i^r N_i + B_i, \quad i = 1, \dots, m \quad (6)$$

式中; N_i 为核素*i*的原子密度; λ_i 为核素*i*的衰变常数; σ_i 为核素*i*的能谱平均吸收截面; Φ 为平均中子通量; l_{ij} 为核素*j*衰变至核素*i*的分支比; f_{ik} 为核素*k*吸收中子至核素*i*的分支比; $\lambda_i^r = \varepsilon/T_r$ 为核素*i*后处理伪衰变常数,其中, ε 为后处理效率; T_r 为后处理周期; B_i 为核素*i*的添料率,本文不需要在线添料,此项为零。图3是MSR-RRS的流程图,由于本文的研究不涉及在线添料过程,因此流程图中没有将添料的临界搜索过程包含在内。其中,在线提取速率可以在ORIGEN-S的输入卡中设置,而离线提取周期可以通过MSR-RRS进行设置。

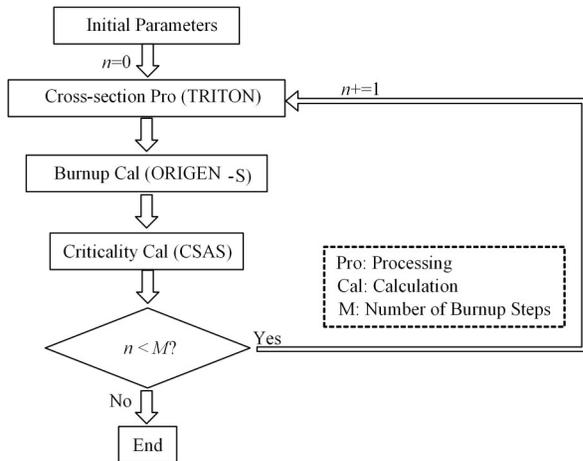


图3 MSR-RRS流程图
Fig.3 Flowchart of MSR-RRS

2 结果与讨论

2.1 铀浓度与临界铀质量

优化研究首先从铀浓度(单位体积溶液内的铀质量)开始,以确定不同铀富集度下可实现临界的铀浓度范围。图4是温度为300 K时不同铀浓度和不同铀富集度条件下的无限倍增因子。因为硝酸铀酰在水溶液中的溶解度限制^[12],研究中铀浓度不超过500 g·L⁻¹。从图4不仅可以看出,无限倍增因子随铀浓度和富集度的变化趋势,而且还可以看出,在低浓度和低富集度下无法实现临界的区域范围及界限。在相同铀富集度下,铀浓度较低时无限倍增因子随铀浓度增加而增加的速率较快,在铀浓度较高时增长变得缓慢。这是因为铀浓度较低时,单位铀质量引入的反应性更大。图4确定了不同富集度下可以

实现临界的铀浓度范围,可以作为硝酸铀酰水溶液堆的设计参考数据。

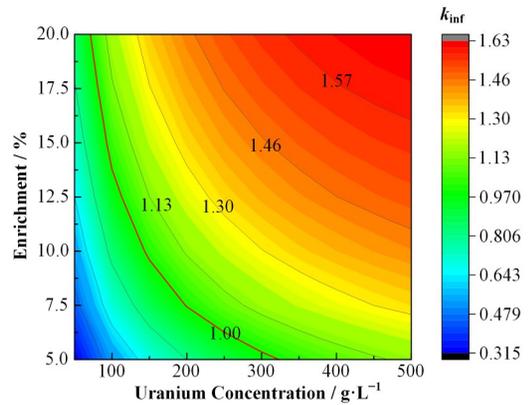


图4 不同铀浓度与富集度下的无限倍增因子
Fig.4 Infinite multiplication factor at different uranium concentration and enrichment

不同铀浓度下,反应堆具有不同的临界铀质量。图5是几种铀富集度下,不同铀浓度时的堆芯临界铀质量。可以看出,临界铀质量随着溶液中铀浓度的增加先减小后增加,即临界铀质量存在极小值。这是因为低铀浓度时,材料的相对中子吸收更大;而在高铀浓度时,由于堆芯较小,中子的泄漏更大。中子的吸收和泄漏都会影响其经济性,因此存在极小临界铀质量,且随着铀富集度的增加最小临界质量时的铀浓度减小。所以,在相同铀富集度下,如果从最小铀装量考虑,堆芯设计时溶液铀浓度应在临界铀质量极小值附近。如铀富集度为19.75 wt%时,铀浓度在200 g·L⁻¹左右临界铀质量最小。伊斯法罕大学为满足伊朗医用同位素需求而设计的RAHA,采用19.75 wt%富集铀,铀浓度约为200 g·L⁻¹,其中中子学设计中考虑到了最小临界铀质量^[16]。但中国核动力与设计研究院研究表明,铀浓度应尽可能地低,这样会更有利于⁹⁹Mo的提取,也正因为如此,他们设计的MIPR铀富集度大于90 wt%,溶液铀浓度小于50 g·L⁻¹^[7]。低的铀浓度也意味着堆芯的临界体积较大,相同功率密度下对应的⁹⁹Mo产量也较高。所以,堆芯设计时如果从⁹⁹Mo的提取效率方面考虑,可选择较低铀浓度、大堆芯;如果从降低堆芯临界铀装量考虑,可选择较高铀浓度、小堆芯。

2.2 反应性系数

考虑到⁹⁹Mo的生产效率和铀装量,铀的富集度应尽量高。本节选择铀富集度为19.75 wt%,并对反应性系数进行计算。硝酸浓度的变化导致反应性的变化,主要是因为不同硝酸浓度对中子的总吸收率会不同,当硝酸浓度因辐射分解等原因而降低时,硝酸对中子的总吸收率会减小,从而导致反应性增加,

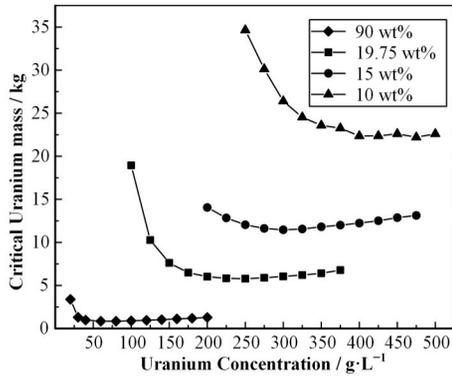


图5 不同铀浓度与富集度下的临界铀质量
Fig.5 Critical uranium mass at different uranium concentrations and enrichment

因此硝酸浓度反应性小于零。图6是不同硝酸浓度下的有效倍增因子,堆芯溶液体积为40 L,对应的铀富集度和浓度分别为19.75 wt%和180 g·L⁻¹,如图5所示,此时堆芯具有低的临界铀装量。从图6中可以看出,有效倍增因子与硝酸浓度呈线性关系。经线性拟合得出,此时硝酸浓度反应性系数为 $-1.439 \times 10^{-2} \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。当硝酸浓度为 $0.98 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,硝酸浓度降低10%会造成反应性增加约 1.40×10^{-3} 。因此,对硝酸浓度的控制不仅影响到铀的沉淀和材料的腐蚀问题,对反应性的控制也至关重要。

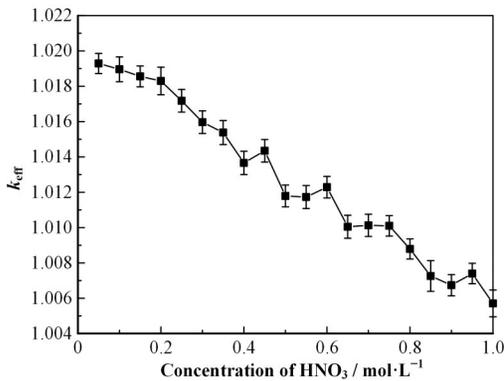


图6 不同硝酸浓度下的有效倍增因子
Fig.6 Effective multiplication factor at different nitric acid concentration

图7是不同铀浓度下的硝酸浓度、温度和空泡反应性系数。计算中采用了一些假设条件。空泡系数计算中假设气泡为均匀分布且未考虑气泡的大小,实际随功率密度应存在空间分布。温度和硝酸浓度反应性系数计算中由于缺少相关数据,采用的是第二节中提到的密度计算公式。可以看出,三种反应性系数在不同铀浓度下都为较大的负值,其中温度和空泡反应性系数随铀浓度变化较为明显,硝酸浓度反应性系数随铀浓度变化较为平缓,因为它主要和硝酸浓度有关而与铀的浓度关系不大。温度反应性系数随临界铀浓度的增加而减小,其原因可

以从密度计算公式中看出,公式中含有 $-1.075 \times 10^{-6} \cdot C_{\text{U}_{25}}$ 项,当铀浓度增加时温度前的系数增加,也即密度随温度变化更为明显。从物理上也可以得到解释,当铀浓度增加时,密度变化导致的反应性变化更为明显。同理,空泡反应性系数随铀浓度增加而减小,是因为铀浓度增加时空泡导致的密度变化对反应性的改变更加明显。硝酸浓度反应性系数随铀浓度变化较为平缓,是因为虽然密度计算公式中存在 $-1.211 \times 10^{-5} \cdot C_{\text{U}_{25}} \cdot C_{\text{HNO}_3}$ 项,但同时也存在更大的 $3.7145 \times 10^{-2} \cdot C_{\text{HNO}_3}$ 项,所以因铀浓度增加而引起硝酸浓度改变导致密度改变的变化并不明显,因此硝酸浓度反应性系数随铀浓度变化较小。伦敦大学对铀富集度和浓度分别为20%和 $145 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的水溶液堆计算的温度反应性系数为 $-1.92 \times 10^{-4} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ [8],与计算值较为接近。在相似的堆芯设计上,他们计算的空泡反应性系数为 -1.31×10^{-1} [28],伦敦帝国理工学院通过微扰理论计算得出的空泡反应性系数为 -3.25×10^{-1} [29],与计算值在量级上相近。总体上,空泡反应性系数约在 $(-100 \sim -250) \times 10^{-3}$ 范围,且随铀浓度的增加而减小;温度反应性系数约在 $(-18 \sim -30) \times 10^{-5} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ 范围,同样随铀浓度的增加而减小;硝酸浓度反应性系数约为 $-1.400 \times 10^{-2} \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$,随铀浓度变化较小。硝酸铀酰水溶液堆较负的反应性系数,表明反应堆具有较高的固有安全性。

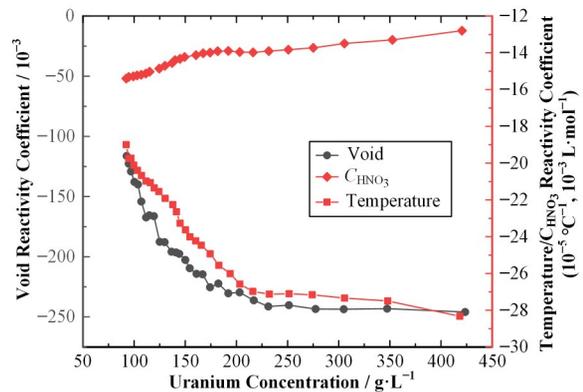


图7 不同铀浓度下的空泡、硝酸浓度和温度反应性系数
Fig.7 Void, nitric acid concentration, and temperature reactivity coefficient at different uranium concentration

2.3 提取方式对⁹⁹Mo生产能力的影

本节将主要研究在线、离线提取以及在线提取的处理能力对⁹⁹Mo生产效率的影响,⁹⁹Mo的提取效率假设为100%。根据§2.1的研究结果,选择两种具有代表性的堆芯设计方案,即低铀浓度、较大堆芯和高铀浓度、较小堆芯。两种堆芯的铀浓度分别是 $107 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $186 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$,铀富集度为19.75 wt%,堆芯功率密度为 $1 \text{ kW} \cdot \text{L}^{-1}$,两种堆芯的总功率分别为40 kW和200 kW。图8是两种堆芯的归一化中子能

谱。可以看出,40 kW堆芯的中子能谱比200 kW堆芯的中子能谱更硬。是因为更高的铀浓度意味着更低的慢化比例,所以导致了更硬的中子能谱。俄罗斯基于低富集铀燃料的ARGUS反应堆研究表明,反应堆至少需要预留 $4\beta_{\text{eff}}$ 的剩余反应性^[30-31],²³⁵U在热谱裂变下的缓发中子份额约为 6.50×10^{-3} ,因此,在本节研究中初始有效倍增因子为1.03。

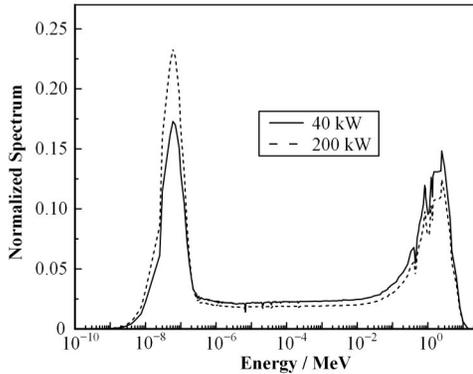


图8 归一化中子能谱
Fig.8 Normalized neutron energy spectrum

图9是两种堆芯在离线批提取和在线提取情况下⁹⁹Mo的生产量,横坐标为运行时间,也代表离线批处理的周期。其中假设两种提取方式下处理完燃料溶液的时间都为一天,所不同的是离线方式需要停堆处理,在线方式无须停堆而进行在线处理。可以看出,无论采取哪种提取方式,⁹⁹Mo的生产总量都呈先快速增加后趋于平缓的趋势。由于⁹⁹Mo的衰变,在线提取的⁹⁹Mo在堆外存放的衰变与提取量之间会趋于平衡,相似地离线方式提取⁹⁹Mo在堆内的衰变与裂变产生量之间会趋于平衡。因此,在线提取的⁹⁹Mo不应长时间存放,离线提取⁹⁹Mo的周期不应太长,以5~7 d为宜。从⁹⁹Mo的生产量上看,无论采取哪种提取方式,200 kW堆芯生产量都大约是40 kW堆芯的5倍,与堆芯功率成正比。两种堆芯,在线提取方式比离线提取方式的⁹⁹Mo的生产效率都高约16%。主要有两个因素造成了这一差异,⁹⁹Mo在40 kW和200 kW两种堆芯的微观吸收截面分别约为3.2 b和3.8 b,⁹⁹Mo在堆芯除衰变外还存在因额外的中子吸收导致的消耗;其次离线提取除在反应堆运行时衰变外还需增加停堆的衰变时间,停堆时间为溶液体积与处理速率的比值。由于中子吸收截面相对较小,衰变时间是造成这一差异的最主要因素。表2中总结了两种堆芯参数以及对应的5 d⁹⁹Mo生产量。中国国家原子能机构在《医用同位素中长期发展规划(2021—2035)》中指出,2019年中国⁹⁹Mo的用量为 5.92×10^{15} Bq,且以5%左右的速

度增长^[32-33]。假如⁹⁹Mo的总回收率为60%,即使在 $1 \text{ kW} \cdot \text{L}^{-1}$ 的保守功率下,适时建造一至两座200 kW的水溶液堆用于医用同位素的生产完全可满足国内的⁹⁹Mo的市场需求。

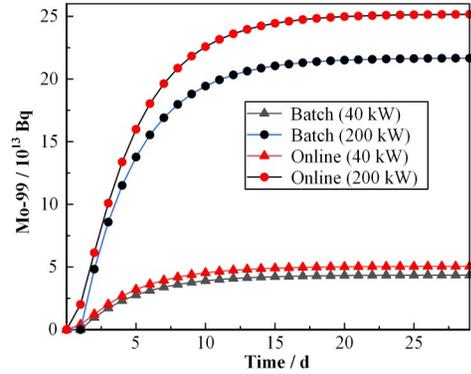


图9 不同提取方式下⁹⁹Mo生产量
Fig.9 ⁹⁹Mo yield under different extraction methods

表2 堆芯参数及⁹⁹Mo生产量
Table 2 Core parameters and ⁹⁹Mo yield

堆芯参数 Core parameters		
功率 Power / kW	40	200
活性区高度 Height of active zone / cm	32	55.2
活性区直径 Diameter of active zone / cm	40	69
反射层厚度 Reflector thickness / cm	30	30
铀质量 Uranium mass / kg	7.44	21.48
铀浓度 Uranium concentration / g·L ⁻¹	186.1	107.4
²³⁵ U富集度 ²³⁵ U enrichment / wt%	19.75	19.75
⁹⁹ Mo产量 ⁹⁹ Mo yield (5 days)		
离线 Offline 10 ¹⁰ Bq / 6-days 10 ¹⁰ Bq	2 764 / 781	13 771 / 3 900
在线 Online 10 ¹⁰ Bq / 6-days 10 ¹⁰ Bq	3 208 / 907	15 988 / 4 525

对于在线提取方式而言,燃料溶液的处理能力是影响⁹⁹Mo生产效率的关键因素。图10是200 kW堆芯在不同处理能力条件下⁹⁹Mo的生产量。可以看出,200 L·d⁻¹处理能力下⁹⁹Mo的生产量是40 L·d⁻¹处理能力下的近两倍。结合图9可以看出,当后处理能力为100 L·d⁻¹时,⁹⁹Mo的生产还要略低于处理能力为200 L·d⁻¹时的离线处理生产量,这是因为在线提取方式燃料溶液中会有部分⁹⁹Mo的剩余,而离线批提取是假设停堆后⁹⁹Mo在一定处理能力下全部提取出燃料溶液,当处理能力较低时燃料溶液中剩余的⁹⁹Mo就更多。因此高的⁹⁹Mo生产效率需要高的燃料溶液处理能力。

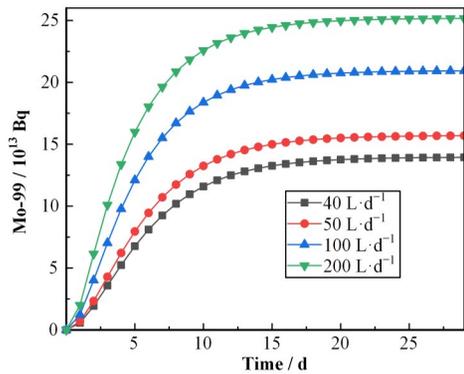


图10 不同在线提取能力下 ^{99}Mo 生产量
Fig.10 ^{99}Mo yield at different online extraction capacities

3 结语

本文对低富集铀硝酸铀酰水溶液堆生产 ^{99}Mo 展开研究。首先参考日本原子能研究院的临界实验,对堆芯设计参数和计算方法进行了验证,保证结果的可靠性。随后在铀浓度与临界铀质量的关系、反应性系数和提取方式对 ^{99}Mo 生产能力的影响等几个方面进行了研究,得出以下结论:

1)根据无限倍增因子,确定了低富集铀下可实现临界的铀浓度与富集度范围;铀富集度不变,不同铀浓度下存在最小临界铀质量,其中当铀富集度为19.75 wt%时,最小临界铀质量约为6 kg。随着铀富集度的增加,最小临界铀质量时的铀浓度减小。

2)硝酸铀酰水溶液堆具有非常负的反应性系数。其中空泡反应性系数约在 $(-100 \sim -250) \times 10^{-3}$ 范围,且随铀浓度的增加而减小;温度反应性系数约在 $(-18 \sim -30) \times 10^{-5} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ 范围,同样随铀浓度的增加而减小;有效倍增因子随硝酸浓度的增减而减小,硝酸浓度反应性系数约为 $-1.400 \times 10^{-2} \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$,随铀浓度变化较小。

3)硝酸铀酰水溶液堆具有非常高的 ^{99}Mo 生产能力。当功率密度为 $1 \text{ kW} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,离线提取条件下40 kW和200 kW两种堆芯可在5 d分别生产约781 (6-days 10^{10} Bq)和3 900 (6-days 10^{10} Bq) ^{99}Mo ;在相同处理能力下,在线提取方式 ^{99}Mo 生产效率略高于批提取,5 d生产周期下比离线提取方式高约16%;处理能力是影响在线提取方式生产效率的关键因素。

硝酸铀酰水溶液堆用于 ^{99}Mo 生产具有诸多优势,在 $1 \text{ kW} \cdot \text{L}^{-1}$ 的保守功率密度下,无论采取哪种提取方式,适时建造一到两座200 kW MIPR即可满足中国的 ^{99}Mo 的市场需求,能够解决目前我国 ^{99}Mo 供应短缺与完全依赖进口的现状。

作者贡献声明 郁长清负责数据计算,起草文章;朱

贵凤负责论文整体设计,对文章作批评性审阅,研究经费支持;邹杨、严睿负责对文章批评性审阅,研究经费支持。

参考文献

- 1 Liem P H, Tran H N, Sembiring T M. Design optimization of a new homogeneous reactor for medical radioisotope Mo-99/Tc-99m production[J]. Progress in Nuclear Energy, 2015, **82**: 191 - 196. DOI: 10.1016/j.pnucene.2014.07.040.
- 2 李紫薇, 韩运成, 王晓彧, 等. 医用放射性同位素 $^{99}\text{Mo}/^{99\text{m}}\text{Tc}$ 生产现状和展望[J]. 原子核物理评论, 2019, **36**(2): 170 - 183. DOI: 10.11804/NuclPhysRev.36.02.170.
- 3 LI Ziwei, HAN Yuncheng, WANG Xiaoyu, et al. Production status and technical prospects of medical radioisotope $^{99}\text{Mo}/^{99\text{m}}\text{Tc}$ [J]. Nuclear Physics Review, 2019, **36**(2): 170 - 183. DOI: 10.11804/NuclPhysRev.36.02.170.
- 4 吴宇轩, 梁积新, 罗志福. 中国医用 ^{99}Mo 及 $^{99}\text{Mo}-^{99}\text{Tc}^{\text{m}}$ 发生器的发展[J]. 核化学与放射化学, 2020, **42**(6): 539 - 548.
- 5 WU Yuxuan, LIANG Jixin, LUO Zhifu. Development of medical ^{99}Mo and $^{99}\text{Mo}-^{99}\text{Tc}^{\text{m}}$ generator in China[J]. Journal of Nuclear and Radiochemistry, 2020, **42**(6): 539 - 548.
- 6 OECD. The supply of medical radioisotopes: review of potential $^{99}\text{Mo}/^{99\text{m}}\text{Tc}$ production technologies[EB/OL]. 2010. <https://www.oecd-nea.org/med-radio/reports/Med-Radio-99Mo-Prod-Tech.pdf>.
- 7 NEA. The supply of medical radio isotopes:2019 medical isotope demand and capacity projection for the 2019-2023 period[R]. Paris:OECD, 2019.
- 8 Mahmood T, Iqbal M. Optimization study and neutronic design calculations of LEU fuelled homogeneous aqueous solution nuclear reactors for the production of short lived fission product isotopes[J]. Annals of Nuclear Energy, 2012, **42**: 175 - 178. DOI: 10.1016/j.anucene.2011.10.014.
- 9 International Atomic Energy Agency. Homogeneous aqueous solution nuclear reactors for the production of Mo-99 and other short lived radioisotopes[R]. IAEA-TECDOC-1601, IAEA, Vienna, 2008.
- 10 Portela L. Medical isotope production reactor design for a small sized aqueous homogeneous reactor for producing Molybdenum-99 for regional demand[D]. Delft University of Technology, 2013.

- 9 Glenn D, Heger A S, Hladik W B III. Comparison of characteristics of solution and conventional reactors for ⁹⁹Mo production[J]. Nuclear Technology, 1997, **118**(2): 142 - 150. DOI: [10.13182/nt97-a35374](https://doi.org/10.13182/nt97-a35374).
- 10 International Atomic Energy Agency. Non-HEU Production Technologies for Molybdenum-99 and Technetium-99m[R]. IAEA Nuclear Energy Series No. NF-T-5.4, IAEA, Vienna, 2013.
- 11 Board N R S, Studies E L, Council N, *et al.* Committee on medical isotope production without highly enriched uranium, medical isotope production without highly enriched uranium[C]. Nonproliferation Review, 2009: 146 - 147. DOI: [10.17226/12569](https://doi.org/10.17226/12569).
- 12 Sakurai S, Miyauchi M, Tachimori S. Density equations of UO₂(NO₃)₂-HNO₃ and UO₂(NO₃)₂-Gd(NO₃)₃-HNO₃ Solutions[J]. Journal of Nuclear Science and Technology, 1987, **24**(5): 415 - 419. DOI: [10.1080/18811248.1987.9735822](https://doi.org/10.1080/18811248.1987.9735822).
- 13 Yamane Y, Miyoshi Y, Watanabe S, *et al.* Critical experiments on 10% enriched uranyl nitrate solution using an 80-cm-diameter cylindrical core[J]. Nuclear Technology, 2003, **141**(3): 221 - 232. DOI: [10.13182/nt03-a3363](https://doi.org/10.13182/nt03-a3363).
- 14 Bowman S M. Keno-vi primer: a primer for criticality calculations with SCALE/KENO-VI using GEEWIZ[R]. ORNL/TM-2008/069, 2008.
- 15 Committee J N D. Activity report of Japanese nuclear data committee in period of April 1999 to March 2001[J]. Journal of the Atomic Energy Society of Japan, 2002, **44**(1): 106 - 114. DOI: [10.3327/jaesj.44.106](https://doi.org/10.3327/jaesj.44.106).
- 16 Khodadadi H, Ayoobian N. Conceptual design and uncertainty analysis of a typical 50 kW aqueous homogeneous reactor aimed for medical isotope production[J]. Progress in Nuclear Energy, 2020, **121**: 103233. DOI: [10.1016/j.pnucene.2019.103233](https://doi.org/10.1016/j.pnucene.2019.103233).
- 17 Bunker M E. Early reactors, from Fermi's water boiler to novel power prototypes[J]. Los Alamos Science, 1983, **7**: 124 - 131.
- 18 Section M. Homogeneous aqueous solution nuclear reactors for the production of Mo-99 and other short lived radioisotopes[C]. VIENNA: International Atomic Energy Agency, 2008.
- 19 Myasnikov S V, Pavlov A K, Petrunin N V, *et al.* Conversion of the ARGUS solution reactor to LEU fuel: results of feasibility studies and schedule[C]. RERTR 2012 — 34th International Meeting on Reduced Enrichment for Research and Test Reactors. Warsaw, Poland, October 14-17, 2012: 8 - 18. https://www.rertr.anl.gov/RERTR34/pdfs/S3-P1_Myasnikov.pdf.
- 20 汪量子. 溶液堆的蒙特卡罗方法物理计算模型及特性研究[D]. 北京: 清华大学, 2011.
WANG Liangzi. Study on physical calculation model and characteristics of solution reactor by Monte Carlo method [D]. Beijing: Tsinghua University, 2011.
- 21 邓启民, 程作用, 张劲松, 等. Mo在Al₂O₃上的吸附、解吸性能及其与U、Sr、Cs、I等杂质元素的分离[J]. 同位素, 2018, **31**(3): 173 - 179. DOI: [10.7538/tws.2018.31.03.0173](https://doi.org/10.7538/tws.2018.31.03.0173).
DENG Qimin, CHENG Zuoyong, ZHANG Jinsong, *et al.* Adsorption and desorption properties of Mo on Al₂O₃ and its separation from U, Sr, Cs, I and other impurities[J]. Journal of Isotopes, 2018, **31**(3): 173 - 179. DOI: [10.7538/tws.2018.31.03.0173](https://doi.org/10.7538/tws.2018.31.03.0173).
- 22 Yu C, Zou C, Wu J, *et al.* Development and verification of molten salt reactor refueling and reprocessing system analysis code based on SCALE[J]. Atomic Energy Science and Technology, 2018, **52**(12): 2136-2142.
- 23 Cui D Y, Xia S P, Li X X, *et al.* Transition toward thorium fuel cycle in a molten salt reactor by using plutonium[J]. Nuclear Science and Techniques, 2017, **28**(10): 152. DOI: [10.1007/s41365-017-0303-y](https://doi.org/10.1007/s41365-017-0303-y).
- 24 Zou C Y, Cai X Z, Jiang D Z, *et al.* Optimization of temperature coefficient and breeding ratio for a graphite-moderated molten salt reactor[J]. Nuclear Engineering and Design, 2015, **281**: 114 - 120. DOI: [10.1016/j.nucengdes.2014.11.022](https://doi.org/10.1016/j.nucengdes.2014.11.022).
- 25 Yu C G, Li X X, Cai X Z, *et al.* Analysis of minor actinides transmutation for a Molten Salt Fast Reactor[J]. Annals of Nuclear Energy, 2015, **85**: 597 - 604. DOI: [10.1016/j.anucene.2015.06.014](https://doi.org/10.1016/j.anucene.2015.06.014).
- 26 Yu C G, Li X X, Cai X Z, *et al.* Minor actinide incineration and Th-U breeding in a small FLiNaK Molten Salt Fast Reactor[J]. Annals of Nuclear Energy, 2017, **99**: 335 - 344. DOI: [10.1016/j.anucene.2016.09.025](https://doi.org/10.1016/j.anucene.2016.09.025).
- 27 SCALE: a comprehensive modeling and simulation suite for nuclear safety analysis and design[R]. ORNL/TM-2005/39, Version6.1, Vo1. I-III. Oak Ridge, Tennessee: Oak Ridge National Laboratory, 2011.
- 28 Cooling C M, Williams M M R, Nygaard E T, *et al.* The application of polynomial chaos methods to a point kinetics model of MIPR: an Aqueous Homogeneous

- Reactor[J]. Nuclear Engineering and Design, 2013, **262**: 126 - 152. DOI: [10.1016/j.nucengdes.2013.03.055](https://doi.org/10.1016/j.nucengdes.2013.03.055).
- 29 Williams M M R. Calculation of the void fraction and void coefficient in an aqueous homogeneous reactor[J]. Nuclear Science and Engineering, 2011, **168**(2): 138 - 150. DOI: [10.13182/nse11-45](https://doi.org/10.13182/nse11-45).
- 30 Pérez D M, Lorenzo D E M, de Oliveira Lira C A B, *et al.* Neutronic evaluation of the steady-state operation of a 20 kWth Aqueous Homogeneous Reactor for Mo-99 production[J]. Annals of Nuclear Energy, 2019, **128**: 148 - 159. DOI: [10.1016/j.anucene.2019.01.002](https://doi.org/10.1016/j.anucene.2019.01.002).
- 31 Boldyrev V, Golubev A, Myasnikov S, *et al.* The russian ARGUS solution reactor HEU-LEU conversion: LEU fuel preparation, loading and first criticality[C]. Proceedings of the 35th International Meeting on Reduced Enrichment for Research and Test Reactors (RERTR). Argonne National Laboratory, 2014: 1 - 8.
- 32 王舒颖, 赵泽雨. 《医用同位素中长期发展规划(2021—2035年)》正式发布[J]. 中国核工业, 2021(6): 6 - 7.
- WANG Shuying, ZHAO Zeyu. The medium-and long-term development plan of medical isotope (2021-2035) was officially released[J]. China Nuclear Industry, 2021 (6): 6 - 7.
- 33 汪勇先. 关于保障我国同位素供应安全的考虑[J]. 核技术, 2013, **36**(3): 030301. DOI: [10.11889/j.0253-3219.2013.hjs.36.030301](https://doi.org/10.11889/j.0253-3219.2013.hjs.36.030301).
- WANG Yongxian. Strategy for securing the national supply of radioisotopes[J]. Nuclear Techniques, 2013, **36** (3): 030301. DOI: [10.11889/j.0253-3219.2013.hjs.36.030301](https://doi.org/10.11889/j.0253-3219.2013.hjs.36.030301).