

文章编号: 0258-0926(2015)02-0017-04; doi: 10.13832/j.jnpe.2015.02.0017

^{238}Pu 的辐照生产及制备

孙寿华, 周春林*, 李子彦, 王皓

中国核动力研究设计院, 成都, 610041

摘要: 介绍 ^{237}Np 靶件堆内辐照生产 ^{238}Pu 的途径及其相应物理过程。从 ^{237}Np 靶件几何设计、辐照靶件中 ^{237}Np 装量、 ^{238}Pu 产量及 ^{236}Pu 相对含量随时间的变化、 ^{238}Pu 辐照生产实验测量结果等方面分析了 ^{238}Pu 辐照生产技术, 简单介绍靶件辐照后的化学分离提纯、 ^{238}Pu 粉末和热源制作等工艺过程。

关键词: 同位素核电池; ^{238}Pu ; ^{237}Np 辐照; 热源制作

中图分类号: TL92 文献标志码: A

^{238}Pu Irradiation and Fabrication

Sun Shouhua, Zhou Chunlin*, Li Ziyan, Wang Hao

Nuclear Power Institute of China, Chengdu, 610041, China

Abstract: In the paper, the production procedures and physics basics for ^{238}Pu are introduced. Irradiation production processes such as design of ^{237}Np target rod, target rod load capacity of ^{237}Np and ^{238}Pu yield of calculation are presented. Furthermore, the post-irradiation technical procedures including chemical separating, purifying, recycling, ^{238}Pu powder acquirement and heat source fabrication, are also summarized with cautious.

Key words: Isotopic battery, ^{238}Pu , ^{237}Np irradiation, Heat source fabrication

1 ^{238}Pu 的辐射特性

1.1 纯 ^{238}Pu 的辐射特性

^{238}Pu 衰变产生的 ^{234}U , 其半衰期长达 2.455×10^5 a, 作为热源时可不考虑衰变子体进一步衰变所带来的影响。 ^{238}Pu 和其他钚同位素的性质见表 1。

从表 1 可见, 除 ^{241}Pu 以外, 所有钚同位素的都是 α 衰变, 且其能量均为 5 MeV 左右; 该能量下 α 粒子在铝中的射程约 20 μm 。 α 粒子绝大部分能量沉积在 ^{238}Pu 源体积内部。该是 ^{238}Pu 作为热源的物理基础。同时, 该能量下的 α 粒子可以击穿低原子序数核素的原子库伦势垒, 导致核反应; 该性质现实的影响在于, α 粒子和 ^{18}O 的反应截面很大, 即使 ^{18}O 在自然界中丰度为 0.2% 的情况

表 1 ^{238}Pu 生产相关同位素及其性质^[1]

Table 1 Relative Isotopes and Properties in ^{238}Pu Production

核素	半衰期 /a	放射性粒子	比活度 /Ci·g ⁻¹	能量/MeV	衰变热 /W·g ⁻¹
^{236}Pu	2.851	α	532	5.75	19.80
^{238}Pu	87.7	α	17.1	5.49	5.67×10^{-1}
^{239}Pu	2.407×10^4	α	6.22×10^{-2}	5.14	1.93×10^{-3}
^{240}Pu	6564	α	0.229	5.16	7.06×10^{-3}
^{241}Pu	14.35	α	2.52×10^{-3}	5.27×10^{-3}	3.28×10^{-3}
		β	103	—	—
^{242}Pu	3.733×10^5	α	3.93×10^{-3}	4.90	1.17×10^{-4}

下, 成品的 PuO_2 热源仍然可以成为典型的中子源 因此必须将 PuO_2 热源中的 ^{18}O 用 ^{16}O 替换出来。

^{236}Pu 的短半衰期和强放射性, 虽然不会对 ^{238}Pu 的生产和使用造成困扰, 然而其衰变产物

收稿日期: 2014-02-27; 修回日期: 2015-01-12

作者简介: 孙寿华 (1964—), 男, 研究员, 现从事反应堆物理、运行安全分析等工作

*通讯作者: 周春林, E-mail: zhouchl03@gmail.com

^{212}Bi 和 ^{208}Ti 均是强 γ 放射源,因此在辐照过程中必须尽量降低 ^{236}Pu 的产量。

1.2 燃料形式 ^{238}Pu 的物理特性

^{238}Pu 燃料形式的物理特性列于表 2。

表 2 ^{238}Pu 燃料形式的物理特性
Table 2 Physics Properties of ^{238}Pu Heat Source for Different Configurations

^{238}Pu 燃料形式	放射性强度 /Bq·W ⁻¹	比功率 /W·g ⁻¹	密度 /g·cm ⁻³	热功率密度 /W·cm ⁻³	熔点 /
^{238}Pu (金属)	1.077×10^{12}	0.461	15	7.13	640
$^{238}\text{PuO}_2$ (氧化物)	1.077×10^{12}	0.406	9.7	4.63	2230

如表 2 所示,虽然 ^{238}Pu 金属具有热功率密度较高的优点,但是其熔点较低,在高温下变成液态后容易影响同位素热源的安全和性能。而氧化钚 ($^{238}\text{PuO}_2$) 燃料具有化学稳定性高、熔点高、制备方法简单、生产过程易于控制等优点,在空间电源中得到了广泛应用。对于 $^{238}\text{PuO}_2$ 化合物形式,实际的应用还有几种不同的物理形态,比如, $^{238}\text{PuO}_2$ 微球、 $^{238}\text{PuO}_2\text{-Mo}$ 固溶体陶瓷等^[2]。在通用型热源模块中,采用了安全性更高、允许运行温度更高的 $^{238}\text{PuO}_2$ 包覆颗粒的燃料形式。

2 ^{238}Pu 的生产途径

生产 ^{238}Pu 的途径目前主要有两条:从乏燃料后处理中回收 ^{237}Np 再入反应堆辐照、直接堆内辐照 ^{241}Am 靶。

2.1 从乏燃料后处理中回收 ^{237}Np 再辐照

堆内辐照 ^{237}Np 获取 ^{238}Pu 的生产方法是目前主流的生产途径,产品中 ^{238}Pu 含量略高于 80%。对于 $^{237}\text{NpO}_2\text{-Al}$ 靶回收 ^{238}Pu ,美国萨凡那河实验室发展了 $^{237}\text{Np}\text{-}^{238}\text{Pu}$ 阴离子树脂交换分离的工艺流程^[3]。法国原子能委员会封特耐欧罗兹核研究中心以及美国爱达荷国家实验室均对溶剂萃取分离流程进行了研究^[4],用以萃取分离和纯化 $^{237}\text{Np}\text{-}^{238}\text{Pu}$ 。

^{238}Pu 由 ^{238}Np 的 β 衰变产生,而 ^{238}Np 由 ^{237}Np 在反应堆中发生 (n, γ) 反应产生,核素 ^{237}Np 的反应链如图 1。

图 1 中, ^{237}Np 的 (n, γ) 热中子反应截面为 $1.70 \times 10^{-26} \text{ cm}^2$; ^{238}Np 衰变为 ^{238}Pu 的半衰期为 2.1 d; ^{238}Np 的 (n, γ)、(n,f) 热中子反应总截面为 $22.34 \times 10^{-26} \text{ cm}^2$; ^{237}Np 、 ^{238}Np 的快中子反应可以不考虑, ^{238}Pu 的 (n, γ) 热中子反应截面为

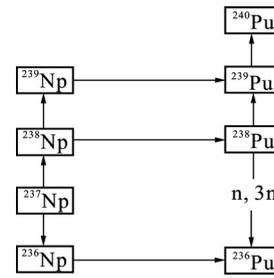
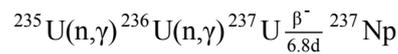


图 1 ^{237}Np 的反应链
Fig. 1 ^{237}Np Reaction Chains

$4.58 \times 10^{-26} \text{ cm}^2$ 。文中 n 为中子, γ 为伽马射线, f 为裂变碎片。

由图 1 可知,由反应堆乏燃料后处理工艺中回收 ^{237}Np ,经分离、纯化后制成钚靶,再放入反应堆辐照以生产 ^{238}Pu 的过程包括以下 3 个反应。

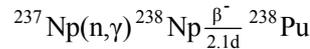
(1) ^{235}U 热中子俘获:



(2) ^{238}U 快中子反应:

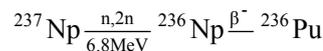


(3) ^{237}Np 热中子俘获:



最后,分离、纯化 ^{238}Pu 和未转化的 ^{237}Np ,后者重新循环使用。

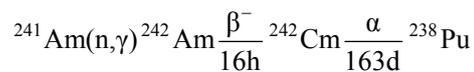
在生产过程中,影响 ^{238}Pu 质量的主要干扰同位素是 ^{236}Pu ,它衰变时产生强 γ 辐射的子体。 ^{236}Pu 的生成方式为:



从该反应式可看出,当中子能量低于 6.8 MeV 时,生成 ^{236}Pu 的副反应不会发生。因此,选择合适的中子谱进行照射,即可有效降低 ^{236}Pu 的产生。

2.2 直接堆内辐照 ^{241}Am 靶

直接堆内辐照 ^{241}Am 靶,然后从生成的 ^{242}Cm 衰变产物中提取 ^{238}Pu ,核反应为:



用该方法获得的 ^{238}Pu 纯度较高, ^{238}Pu 含量超过 90%,其产品的中子及 γ 辐射剂量更低,主要用于生物医学领域。目前已经生产的 ^{238}Pu 产品中,只有 1%左右的产量来自这种生产途径。

3 ^{238}Pu 辐照生产的分析

3.1 靶件结构

^{238}Pu 的生产过程中,对 ^{237}Np 需要先进行制靶。流程如下:首先经过溶解、除杂和氧化等化学过程,制成 $^{237}\text{NpO}_2$ 粉末;然后将 $^{237}\text{NpO}_2$ 粉末和铝粉按 1:4 体积比混合,经热压制成靶件芯体;最后芯体组装,配合中子注量率测量单元,做成实验靶件。鉴于 ^{237}Np 靶件的核发热量非常大,最佳备选的靶件设计方案应为套管型,截面示意图见图 2。

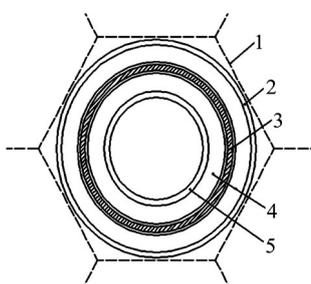


图 2 ^{237}Np 靶件设计结构截面示意图

Fig. 2 Cross Section of ^{237}Np Target Rod Design
1—辐照孔道; 2—外套管; 3— ^{237}Np 靶管; 4—冷却水; 5—内套管

3.2 靶件中 ^{237}Np 装量

反应堆堆芯装载确定后,某位置的 ^{237}Np 靶件中 ^{238}Pu 的产量与靶件中的 ^{237}Np 装量及这一位置的中子注量率有关。在某一中子注量率场中放入 ^{237}Np 靶件,则由于中子注量率在 ^{237}Np 靶件芯体内会发生沉降及自屏,使得中子注量率产生“下陷”扰动。一方面靶件芯体中子注量率随芯体厚度的增加而减小,另一方面随着芯体厚度的增加 ^{237}Np 的装量是增加的,因此靶件中 ^{237}Np 的装量存在优化值;该优化值可针对具体堆芯通过计算程序作超栅元计算分析得到。

3.3 ^{238}Pu 产量理论计算结果

堆内辐照的难点主要在于降低 ^{238}Pu 中 ^{236}Pu 的含量。为此,将靶物放在距离堆芯中心更远的重水或者铍反射层内,能有效地降低快中子的相对注量率,从而降低 ^{238}Pu 中 ^{236}Pu 的含量。

在热中子注量率为 $1 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ 时,每克 ^{237}Np 中 ^{238}Pu 产量及 ^{236}Pu 在 ^{238}Pu 中所占的份额的理论计算曲线^[5]见图 3 和图 4。

由图 3 可知, ^{238}Pu 产量在辐照初期快速增长,然后缓慢增加直到饱和,辐照到 43.25 d 时达到产量最大值,单克 ^{237}Np 得到的 ^{238}Pu 产量在 0.013 g

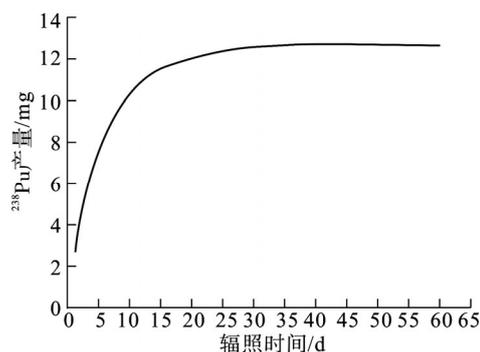


图 3 ^{238}Pu 产量的理论计算曲线

Fig. 3 Theory Calculation for ^{238}Pu Production

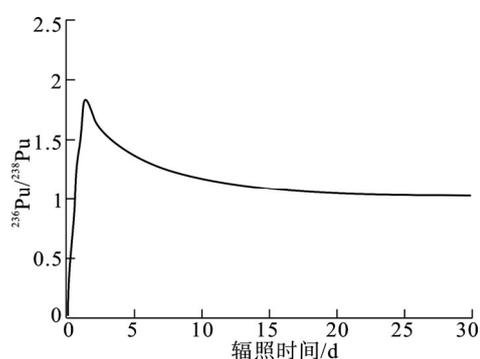


图 4 ^{236}Pu 在 ^{238}Pu 中所占份额的理论计算曲线

Fig. 4 Theory Calculation of ^{236}Pu Fraction

左右。由图 4 可知, ^{236}Pu 在 ^{238}Pu 中所占的份额在辐照的前两天直线增加,然后以指数衰减方式趋于平衡值,最后 ^{236}Pu 含量接近于 1 mg/kg。

3.4 ^{238}Pu 归一化产量随辐照时间的演化

在热中子注量率为 $1 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ 的情况下辐照, ^{238}Pu 的产量随辐照时间的变化见图 5,坐标均归一化为每克 ^{237}Np 得到的各种核素产物产量^[6]。

如图 5 所示,其中 2 条线分别是 ^{238}Pu (出堆

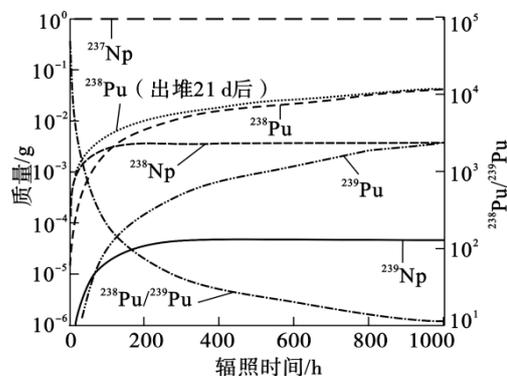


图 5 1 g ^{237}Np 产生的各核素随时间变化曲线

Fig. 5 Evolution of Nuclides Yield for 1g ^{237}Np Target

21 d 后)和 ^{239}Pu 随时间的累积产量,二者先是以指数趋势增长;大约 400 h 以后,均大致呈线性增长趋势。

图中另 2 条线分别显示 ^{238}Np 和 ^{239}Np 生成量先是以指数趋势增长,大约 300 h 以后,均不随时间变化。这种不随时间变化的性质说明 ^{238}Np 和 ^{239}Np 的产生和消失在长时间的辐照中达到了平衡,而平衡位置的含量则基本决定了 ^{238}Pu 和 ^{239}Pu 增长速率。如此高中子注量率辐照条件下,大于 300 h 的长时间辐照过程实际上主要消耗了已经生成的 ^{238}Np 。上述情况表明,在长时间的辐照中,大约 80%~90%的 ^{238}Np 被燃烧掉^[6]。

辐照 400 h、800 h, ^{238}Pu 与 ^{239}Pu 比值分别为 47、13。在 800 h 以后, $^{238}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ 之值随辐照时间的增加缓慢降低。

注意到 ^{238}Pu 及其出堆 21 d 以后所测得的累积产量曲线。若靶件辐照 200 h 出堆,则出堆时刻靶件中 ^{238}Pu 的含量明显低于出堆后 21 d 时的 ^{238}Pu 含量;若靶件辐照到 800 h 出堆,则出堆时刻的 ^{238}Pu 含量和出堆 21 d 后的含量基本相同。

4 $^{238}\text{PuO}_2$ 的制备

经过辐照以后的靶件,需要先经过大约 21 d 左右的冷却衰变过程,然后经过化学溶解分离和 ^{238}Pu 热源芯体制作 2 个步骤,获得符合同位素热电发生器 (RTG) 要求的放射性热源^[3]。

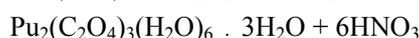
4.1 靶件溶解和 ^{238}Pu 分离

辐照后的 NpO_2 铝靶件,包含有未转化的 ^{237}Np 、 ^{238}Pu 产品和裂变碎片。将铝靶件溶解在沸腾的 10 mol/L 并含有汞离子和氟离子的硝酸里面,随后被加热到 50 °C; ^{237}Np 和 ^{238}Pu 同时被树脂吸收,与铝、裂变产物及其他阴离子杂质分离。使用 8 mol/L 硝酸洗涤去污,然后用 0.35 mol/L 硝酸将 ^{237}Np 和 ^{238}Pu 离子同时洗脱下来;再次使用 5.5 mol/L 硝酸(含有氨基磺酸亚铁联胺,以将 4 价钚还原到 3 价)将 ^{238}Pu 洗出,然后用 0.35 mol/L 硝酸将 ^{237}Np 洗出。分离的 ^{237}Np 和 ^{238}Pu 分别再通过一次或者多次阴离子交换树脂达到所期望的纯度。

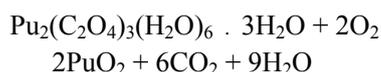
4.2 ^{238}Pu 热源制作

硝酸钚 $[\text{Pu}(\text{NO}_3)_3]$ 的水溶液进入这个环节,以草酸钚沉淀析出。采用美国萨凡那河实验室成熟的“十步法”^[7,8]获得 ^{238}Pu 粉末。析出物的微观

结构呈现花瓣环状和长条状 2 种形状。线度大小为 0.7~55 μm 。沉淀收集使用漏勺状的容器,便于下一步直接将其拿到炉内焙烧。



然后,将其在炉内 735 °C 的高温焙烧氧化改变其化合价,除去水分,得到 PuO_2 粉末。



相同温度下,在含有饱和 H_2^{16}O 水蒸气的氦气环境中,焙烧 24 h 以交换掉其中的 ^{18}O 。其后,将粉末经过球磨研磨、颗粒加工、混合装模、热压和烧结等步骤,制得所需形状和大小 PuO_2 芯体热源。

5 结论

(1) 通过堆内辐照 ^{237}Np 方式生产 ^{238}Pu 是一种较好的途径。

(2) 靶件中 ^{237}Np 的优化装量, ^{238}Pu 和 ^{236}Pu 产额随辐照时间的变化直接依赖于靶件所处位置的中子能谱和中子注量率水平,需根据具体反应堆作深入分析。

(3) ^{237}Np 靶件辐照出堆后,经溶解采用阴离子树脂交换法进行裂变碎片、 ^{237}Np 和 ^{238}Pu 的化学分离提纯;采用技术成熟的“十步法”获得 ^{238}Pu 粉末并制作芯体热源。

参考文献:

- [1] Glaser A. On the proliferation potential of uranium fuel for research reactors at various enrichment levels[J]. Science and Global Security, 2006, 14:1-24.
- [2] 蔡善钰. 人造元素[M]. 上海:上海科学普及出版社. 2006.
- [3] Fuller K, Smith R, Goergen C. Capability to recover plutonium-238 in h-canyon/hb-line-13248[R], SRNL-L6000-2013-00001. 2013.
- [4] Todd T, Herbst R, Mincher B. Plutonium-238 recovery from irradiated neptunium targets using solvent extraction[R]. INL/CON-06-11850. 2006.
- [5] http://www.nasa.gov/pdf/636900main_Howe_presentation
- [6] Howe D, Ring T, Crawford D. Economical production of pu-238 [R]. INL/CON-11-23900. 2013.
- [7] Mark Borland, Steve Frank. Paul lessing. evaluation of aqueous and powder processing techniques for production of pu-238 fueled general purpose heat sources [R]. INL/EXT-08-14017. 2008.
- [8] Rankin T, Kanne R, Louthan R. Production of pu-238 oxide fuel for space exploration [R], SRC-MS-2000-061. 2000.

(责任编辑:刘胜吾)