

1003-7713/2005/02-157-4

超临界 CO₂ 钝化金属铀的理论研究*

王茜^a, 蒙大桥^a, 张广丰^a, 薛卫东^b, 张莉^b, 朱正和^{b**}

(a. 中国工程物理研究院, 绵阳 919 信箱 71 分箱 621900; b. 四川大学原子分子物理研究所, 成都 610065)

摘要: 考察超临界 CO₂ 对金属铀表面的钝化作用. 首先计算 UC、C、UO₂ 和超临界 CO₂ 的结构和热力学性质, 基于这些性质, 应用化学平衡原理计算, 计算结果指出, 反应 $U(\alpha) + CO_2(g) = UO_2(s) + C(\text{Graphite})$ 的 ΔG° 为 $-149.8 \sim -632.0$ kJ, 反应 $2U(\alpha) + CO_2(g) = UO_2(s) + UC(s)$ 的 ΔG° 为 $-725.1 \sim -730.2$ kJ, 两者均远小于零, 即 $\Delta G < 0$, 且平衡很接近产物一端 UC、C、UO₂. 同时, 已经熟知超临界流体的动力学性质极活泼, 所以, 产物 UC、C 和 UO₂ 是很稳定的主要成分. 根据所计算的产物分子比可以得到元素计量比为 UC_{0.65±0.01}O_{1.30±0.01}, 这显然不代表某种分子, 但是, 这对 XPS 分析很有用.

关键词: 铀; 超临界 CO₂; 钝化作用

中图分类号: O042.1 文献标识码: A

Passivation Effect of Metallic Uranium by Supercritical Fluid CO₂ *

Wang Qian^a, Meng Daqiao^a, Zhang Guangfeng^a, Xue Weidong^b, Zhang Li^b, Zhu Zhenghe^{b**}

(a. China Academy of Engineering Physics, P. O. Box 919-71, Mianyang 621900;

b. Institute of Atomic and Molecular Physics, Sichuan University, Chengdu 610065)

Abstract The present work is devoted to examine the passivation effect of metallic uranium by supercritical fluid CO₂, which is the most significant. The structure and thermodynamic properties of UC, C, UO₂ and supercritical fluid CO₂ have been calculated, based on which following simultaneous reactions have been examined using chemical equilibrium theory. The results indicate that the ΔG° for $U(\alpha) + CO_2(g) = UO_2(s) + C(\text{Graphite})$ reaction is $-149.8 \sim -632.0$ kJ, ΔG° for $2U(\alpha) + CO_2(g) = UO_2(s) + UC(s)$ reaction is $-725.1 \sim -730.2$ kJ, and both $\Delta G < 0$ and equilibrium closely approach products. It is also well known that the supercritical fluid is quite active in kinetics, and therefore the product compounds UC, C and UO₂ would be quite stable. After the calculated molar ratio of UC, C and UO₂, the stoichiometric ratio of elements is UC_{0.65±0.01}O_{1.30±0.01}, which would be useful for XPS observation.

Keywords Uranium, Supercritical fluid CO₂, Passivation

1 引言

超临界 CO₂ 是在其临界点以上的无气液界面的液体, 具有很强溶解能力的低挥发性物质, 现已广泛应用于超临界萃取和超临界清洗等领域. 20 世纪

90 年代初, 美国发展了用超临界 CO₂ 清洗铀件表面有机物的技术^[1]. 但是没有注意到超临界 CO₂ 的钝化作用. 金属铀在核工业中应用广泛. 但是这种核材料化学性质十分活泼, 极易与环境中的氧气、水蒸汽等发生反应而氧化腐蚀导致核材料的性能退化, 不

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (10076010).

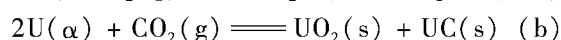
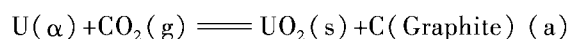
** Corresponding author, Email: zhuxm@scu.edu.cn Received 31 December 2003; in final form 11 April 2004.

利于核材料的长期保存. 要防止或延缓铀在大气中腐蚀, 关键在于改变其表面的物理化学性质, 以有效阻止或延缓腐蚀气体与金属铀的直接接触. 傅依备等的研究表明^[2], 用 CO 和 CO₂ 气体钝化可以提高铀表面抗腐蚀能力. 90 年代末, 广泛开始了超临界 CO₂ 的热力学^[3]、分子结构与分子反应动力学^[4-8] 研究. 这些研究从微观与宏观都明确指出, 超临界 CO₂ 可以与铀生成 UO₂、UC 和 C 或含氧碳化物, 从而产生钝化层. 但是没有对生成物化学性质的定量和钝化层的结构进行计算. 本研究正是补充此方面的研究.

2 超临界 CO₂ 在铀表面钝化反应热力学函数

刘柯钊等用 X 射线光电子能谱 (XPS) 研究的结果显示^[9], CO₂ 气体首先在清洁金属铀表面解离成原子并与表面铀原子键合成 U、C、O 三种元素的某些结构, 然后在金属铀的表面逐渐解离形成氧化铀、碳化铀 (或含氧碳化铀) 和自由碳的覆盖层, 从而降低了金属铀表面的活性. 实验表明, U、C、O 覆盖层可能有 UO₂、UC、C 等物质存在. 于是, 本工

作研究以下两个反应:



上述反应在标准状态下的热力学函数 ΔH° 和 ΔS° 计算为:

$$\begin{aligned} \Delta H_i^\circ &= \int_{298.15}^T C_p dT \\ &= \int_{298.15}^T (a + bT \times 10^{-3} + cT^{-2} \times 10^5 + dT^2 \times 10^{-6}) dT \end{aligned} \quad (1)$$

$$\begin{aligned} \Delta S_i^\circ &= \int_{298}^T \frac{C_p}{T} dT \\ &= \int_{298}^T \left(\frac{a}{T} + b \times 10^{-3} + \frac{c}{T^3} \times 10^5 + dT \times 10^{-6} \right) dT \end{aligned} \quad (2)$$

式中, C_p 为反应的热容; T 为反应温度; 系数 a 、 b 、 c 、 d 为各物质的物性常数^[9], 它是实验数据的拟合值. 各物质的热容温度系数列表于表 1 中. 根据式 (1)、(2) 可计算反应 (a) 和反应 (b) 在不同温度下的热力学数据^[3] 列表于表 2.

表 1 101 kPa 下物质的定压热容温度系数^[9]

Table 1 Temperature coefficients of isobaric thermal capacity of several substance at 101 kPa^[9]

Matter	Temperature/K	a /(J/molK)	b /(J/molK ²)	c /(JK/mol)	d /(J/molK ³)
U(α)	298.15 ~ 941	27.393	-3.640	-0.958	27.271
UO ₂ (s)	298.15 ~ 3100	80.333	6.778	-16.569	—
UC(s)	298.15 ~ 2798	59.894	-1.268	-8.715	4.397
C(Graphite)	298.15 ~ 1100	0.109	38.940	-1.481	-17.385
CO ₂ (g)	298.15 ~ 2500	44.141	9.037	-8.535	—

表 2 体系在 101 kPa 下温度变化对反应 (a) 和反应 (b) 热力学函数的影响

Table 2 Influences on the thermodynamic functions of reaction (a) & (b) due to variation of temperatures at 101 kPa

T /K	Reaction(a)			Reaction(b)		
	ΔH_T° /(kJ/mol)	ΔS_T° /(J/Kmol)	ΔG_T° /(kJ/mol)	ΔH_T° /(kJ/mol)	ΔS_T° /(J/Kmol)	ΔG_T° /(kJ/mol)
320	-689.6	-179.8	-632.0	-786.4	-175.6	-730.2
330	-688.7	-179.5	-629.5	-785.3	-174.9	-727.6
340	-687.8	-179.2	-626.9	-784.3	-174.2	-725.1
350	-686.9	-178.9	-624.3	-783.3	-173.5	-722.6
360	-686.0	-178.6	-621.7	-782.2	-172.8	-720.0
370	-685.0	-178.3	-619.1	-781.1	-172.1	-717.5
380	-684.1	-178.0	-616.5	-780.1	-171.4	-714.9

3 同时反应的计算

由于 CO₂ 的临界温度为304.2 K, 临界压力为 7.285 MPa, 文献[3]计算在超临界的条件, 即 320 ~ 380 K、8 ~ 20 MPa 下, 反应(a)和(b)的 ΔG 为 -630 ~ -760 kJ/mol, 而反应的热力学趋势很大. 设反应达平衡时 C 的生成量为 x₁, UC 的生成量为 x₂; k、l 分别为参与反应的 CO₂ 和 U 的初始量. 平衡后总物质量为:

$$\begin{aligned} \sum n &= l - x_1 - 2x_2 + k - x_1 - x_2 + \\ &\quad x_1 + x_2 + x_1 + x_2 \\ &= l + k - x_2 \end{aligned} \quad (3)$$

这些计量是基于超临界 CO₂ 与金属铀的实验条件, 见表 3.

表3 不同温度、压力下 CO₂ 与 U 的质量比
Table 3 The ratio of weight between CO₂ and U at different temperatures and pressure

T/K	p/MPa	CO ₂ /U
320	10	98.26
330	10	67.87
340	10	56.55
330	8	43.49
330	15	139.24

实际计算的压力略大于 CO₂ 的临界压力, 而实际计算的温度比 CO₂ 的临界温度高出许多, 所以超临界 CO₂ 可以近似视为理想流体. 则同时反应的平衡常数可用化学反应等温方程式来计算, 即

$$\begin{aligned} \Delta G^\circ &= -RT \ln K_p \\ K_p &= K_x P^{\Delta n} \end{aligned} \quad (4)$$

式中, K_p 为温度 T 下反应的热力学平衡常数, 近似表示为部分平衡常数. 对于反应(a):

$$\begin{aligned} (K_p)_a &= (K_x)_a P^{-1} \\ &= \frac{\frac{x_1 + x_2}{\sum n} \frac{x_1}{\sum n}}{\frac{l - x_1 - 2x_2}{\sum n} \frac{k - x_1 - x_2}{\sum n}} \frac{1}{P} \\ &= \frac{(x_1 + x_2)x_1}{(l - x_1 - 2x_2)(k - x_1 - x_2)P} \end{aligned} \quad (5)$$

对于反应(b):

$$(K_p)_b = (K_x)_b P^{-1}$$

$$\begin{aligned} &= \frac{\frac{x_1 + x_2}{\sum n} \frac{x_2}{\sum n}}{\left(\frac{l - x_1 - 2x_2}{\sum n}\right)^2 \frac{k - x_1 - x_2}{\sum n}} \frac{1}{P} \\ &= \frac{(x_1 + x_2)x_2 \sum n}{(l - x_1 - 2x_2)^2 (k - x_1 - x_2)P} \end{aligned} \quad (6)$$

计算所需热力学常数见表 2.

变换(5)、(6)式为 F(x₁, x₂) 函数, 即

$$F^1(x_1, x_2) = (K_p)_a P (l - x_1 - 2x_2) \times (k - x_1 - x_2) - (x_1 + x_2)x_1 = 0 \quad (7)$$

$$F^2(x_1, x_2) = (K_p)_b P (l - x_1 - 2x_2)^2 \times (k - x_1 - x_2) - (x_1 + x_2)x_2 \sum n = 0 \quad (8)$$

设 x₁ = x₁⁰ + δx₁, x₂ = x₂⁰ + δx₂, 上述方程组用泰勒级数展开, 并略去高阶项, 得

$$F^1_{x_1}(x_1^0, x_2^0) \delta x_1 + F^1_{x_2}(x_1^0, x_2^0) \delta x_2 = -F^1(x_1^0, x_2^0) \quad (9)$$

$$F^2_{x_1}(x_1^0, x_2^0) \delta x_1 + F^2_{x_2}(x_1^0, x_2^0) \delta x_2 = -F^2(x_1^0, x_2^0) \quad (10)$$

其中一阶偏导项为:

$$\begin{aligned} \frac{\partial F^1(x_1, x_2)}{\partial x_1} &= F^1_{x_1} \\ &= (K_p)_a P (k - x_1 - x_2) (-1) + (K_p)_a P \times \\ &\quad (l - x_1 - 2x_2) (-1) - (2x_1 + x_2) \end{aligned} \quad (11)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial F^1(x_1, x_2)}{\partial x_2} &= F^1_{x_2} \\ &= (K_p)_a P (k - x_1 - x_2) (-2) + \\ &\quad (K_p)_a P (l - x_1 - 2x_2) (-1) - x_1 \end{aligned} \quad (12)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial F^2(x_1, x_2)}{\partial x_1} &= F^2_{x_1} \\ &= (K_p)_b P (k - x_1 - x_2) 2(l - x_1 - 2x_2) (-1) + \\ &\quad (K_p)_b P (l - x_1 - 2x_2)^2 (-1) - x_2 \sum n \end{aligned} \quad (13)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial F^2(x_1, x_2)}{\partial x_2} &= F^2_{x_2} \\ &= (K_p)_b P (k - x_1 - x_2) 2(l - x_1 - 2x_2) (-2) + \\ &\quad (K_p)_b P (l - x_1 - 2x_2)^2 (-1) - \\ &\quad (x_1 + 2x_2) \sum n + (x_1 + x_2)x_2 \end{aligned} \quad (14)$$

用高斯主元素消去法解上述正规方程组, 经多次迭代至前后两次计算误差相差 10⁻⁷ ~ 10⁻⁸ 即可求得 x₁ 和 x₂ 值. 用该法计算所得的不同温度、压力下生成物质的平衡组成. 反应初始量 l(U) 为 420.115 × 10⁻⁵ mol, 反应生成物的量 UO₂(s)、UC(s)、C(s) 在给定压力范围(320 ~ 330 K, 8 ~ 15 MPa) 内分别为

2.66706、1.13297、1.53409 mmol. 其他计算结果列于表4中. 由于表面还可能形成含氧碳化物(UC_xO_y). 由计算结果得出U、C及O元素的含量分别为4.20115、1.53409、5.33412 mmol, 把U元素得物质的量定为1, 通过计算可得出 UC_xO_y 的元素组成为 $UC_{0.65 \pm 0.01}O_{1.30 \pm 0.01}$.

表4 超临界下反应(a)和(b)的平衡计算
Table 4 The equilibrium calculation of reaction (a) and (b) at supercriticality

T/K	p/MPa	Initial quantity equilibrium constants		
		K_{CO_2}/mol	$(K_p)_a$	$(K_p)_b$
320	10	2.23273	1.46940×10^{103}	1.57480×10^{119}
330	10	1.54218	4.41704×10^{99}	1.49151×10^{115}
340	10	1.28496	2.06508×10^{96}	2.52392×10^{111}
330	8	0.988207	4.41704×10^{99}	1.49151×10^{115}
330	15	3.16390	4.41704×10^{99}	1.49151×10^{115}

4 UO_2 和 UC 分子体积和在铀表面的覆盖

采用 Gaussian 98 程序, 先用 Hartree-Fock 方法对 UO_2 和 UC 的分子半径进行优化, 优化后的结果再用 P3P86 方法进行优化, 然后用 HF 方法进行体积计算, 由于 HF 方法计算体积时把分子近似看作球体, 因此可以利用公式 $U = \frac{4}{3} \pi r^3$ 求得 UO_2 分子和 UC 分子的半径. C 原子的半径在元素原子半径应用文献值. 假设反应的 U 为 1 μg , 计算所生成物质在铀表面所占的面积. 所有计算结果列于表5.

表5 生成物质在铀表面所占的面积
Table 5 The square of offspring on the uranium surface

Matter	$V/(cm^3/mol)$	$R/\text{\AA}$	$n/nmol$	S/m^2
UO_2	50.170	2.70938	2.66706	3.70396×10^{-4}
UC	45.759	2.62753	1.53409	2.00372×10^{-4}
C	—	0.86	1.13297	1.58529×10^{-5}

5 结论

1. 超临界 CO_2 与铀化学反应后形成的氧化薄膜除 UO_2 , UC 和 C 外, 也应该有含氧碳化铀的存

在, 通过计算其组成为 $UC_{0.65 \pm 0.01}O_{1.30 \pm 0.01}$. 而 CO 和 CO_2 与铀饱和吸附后, 表面初始氧化膜形成. 氧化薄膜由 UO_2 和 UC 或含氧碳化铀 (UC_xO_{1-x}) 组成, 刘柯钊计算过饱和吸附 CO 气体的金属铀表面含氧碳化铀的组成为 $UC_{0.38 \pm 0.01}O_{0.74 \pm 0.01}$ ^[9]. 两者有差别, 因为反应(a)和(b)的热力学趋势远大于 CO 和铀的反应, O 原子的相对比增大, 表明有效地生成稳定的 UO_2 层, 这表明超临界 CO_2 不仅是清洗铀表面, 而是更有效地钝化铀表面, 是一个值得重视的方法.

2. CO_2 与 1 μg 铀反应生成物质的总面积为 $5.866209 \times 10^{-4} m^2$, 所用铀样品的面积为 $1.923 \times 10^{-3} m^2$, 可以看出生成物质所占面积与铀样品面积相当, 因此可以近似地认为生成物质是以单分子层的形式铺在铀表面的. 如果所反应铀的质量增大, 则生成物质就可能以多分子层的形式铺在铀表面.

参 考 文 献

- [1] Stephanie J H. Supercritical Fluids Carbon Dioxide Cleaning of Plutonium Parts. Environmentally Conscious Manufacturing Congress '93, 1993 Arlington: VA. August 30
- [2] Fu Y B (付依备), Wang X L (汪小琳), Zhu Z H (朱正和). *Engineering Science* (中国工程科学), 2000, **12**: 59
- [3] Xue W D (薛卫东). Ph. D Thesis of Sichuan University (四川大学博士学位论文), 2002.
- [4] Xue W D (薛卫东), Zhang G F (张广丰), Zhu Z H (朱正和), et al. *Acta Physico-Chimica Sinica* (物理化学学报), 2001, **17**: 501
- [5] Xue W D (薛卫东), Zhu Z H (朱正和), Ran M (冉鸣), et al. *Acta Physics Sinica* (物理学报), 2002, **51**: 3
- [6] Xue W D (薛卫东), Wang H Y (王红艳), Zhu Z H (朱正和), et al. *Acta Physics Sinica* (物理学报), 2002, **51**: 80
- [7] Xue W D (薛卫东), Zhu Z H (朱正和). *Acta Physics Sinica* (物理学报), 2003, **52**: 2965
- [8] Liang Y J (梁英教), Che Y C (车荫昌). *Thermodynamic Handbook of Mineral* (无机物热力学数据手册), Shenyang (沈阳): Northeastern University Press (东北大学出版社), 1993.
- [9] Liu K Z (刘柯钊). Nuclear-technological Report of China (中国核科技报告), CNIC-01382, Beijing (北京): Atomic Energy Press (原子能出版社), 1999.