

CNIC-01202
SUINST-0015

CO 和 H₂ 系统抗铀表面腐蚀的热力学研究

王红艳 谭明亮 朱正和

(四川联合大学原子分子工程所, 成都)

傅依备 汪小琳

(西南核物理与化学研究所, 成都)

摘 要

计算了 CO 和 H₂ 与 U, UO₂, UO₃ 和 U₃O₈ 反应的自由焓变化 ΔG° , 指出 CO-H₂ 系统能使铀表面趋于比较致密和稳定的单纯 UO₂ 晶体表面, 形成“钝化层”, 以阻止 H₂ 等进一步向内扩散而导致腐蚀。这个首次提出的抗铀表面腐蚀的理论模型经进一步研究已得到证实。

Thermodynamic Study of Preventing the Corrosion of Uranium Surface with CO and H₂ System

(In Chinese)

WANG Hongyan TAN Mingliang ZHU Zhenghe
(Institute of Atomic and Molecular Physics,
Sichuan Union University, Chengdu)

FU Yibei WANG XiaoLin
(Southwestern Institute of Nuclear Physics and Chemistry, Sichuan)

ABSTRACT

The present calculational results of the temperature dependence of standard Gibbs free energy change ΔG^0 for the reactions of CO and H₂ with U, UO₂, UO₃ and U₃O₈, respectively, instructively show that the uranium polyoxides surface will tend to a compact and stable coated with nearly UO₂ crystal so-called "the bluntly thin skin" preventing further corrosion. It is presumably like the protecting aluminum surface with its oxidized layer. This conceptional model explored for the first-time has been confirmed by the latest works.

引言

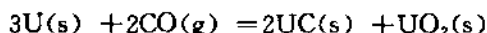
铀对所有元素物质几乎都很活泼,因而严重地影响其军事和核燃料应用。如何防止铀表面腐蚀和剥落的问题一直被人们所关注。铀表面与空气、氧气以及水蒸气等的化学作用已经广泛地研究过, A. G. Ritchie 和 C. A. Colmenares 等对 80 年代以前的工作分别进行过综述^[1~4], 汪小琳, 傅依备和谢仁寿对近期进展作过论述^[5]。

鉴于铀极其活泼,故其表面不可能为纯金属,而是以多种铀氧化物(UO_2 、 UO_3 和 U_3O_8 等)和多种混晶形式存在。因此,本文区别于一般研究者,不是试图保持纯铀金属表面,而是代之以研究如何获得铀表面的“钝化层”,以阻止铀表面的进一步腐蚀。所以,在考虑铀表面腐蚀时,我们并不讨论铀表面的氧化或其他腐蚀反应,甚至也不看重诸如 UO_2 进一步氧化为 U_3O_8 等过程^[6,7],而是研究 CO 还原 UO_2 、 UO_3 以及 U_3O_8 等的可能性问题。可以合理地假设,单一的 UO_2 晶体,有可能像 Al_2O_3 晶体保护金属铝那样而防止铀表面进一步氧化或其他腐蚀过程。这种观点未见报道,仅在近期个别文献中涉及 CO 对由铀酸铵分解得到的 UO_3 和 U_3O_8 的还原性问题^[8]。

只有热力学可能的过程,才有动力学研究的必要,否则无需研究其现实性。热力学上可能的过程,动力学上总是可以通过改变其反应途径而加速达到平衡态,并且,应用催化剂可以同时加速正逆反应过程。所以,重视热力学研究是合理的。本文正是基于此种出发点,计算 CO 和 H_2 对铀金属表面的代表性氧化物 UO_2 、 UO_3 和 U_3O_8 的还原热力学问题,以期得到抗铀表面腐蚀的理论模型。

1 热力学平衡计算与结果^[9~11]

计算热力学函数变化所应用的基本公式都是众所周知的。例如,对于如下这样的反应



其相应的反应热、熵和自由焓变化用 ΔH 、 ΔS 和 ΔG 表示,其相应 ΔH 值为

$$\Delta H = \sum \Delta H(\text{生成物}) - \sum \Delta H(\text{反应物}) \quad (1)$$

而与温度的关系为

$$\Delta H = \Delta H_{298} + \int_{298}^T \Delta C_p dT \quad (2)$$

$$\Delta S = \Delta S_{298} + \int_{298}^T \frac{\Delta C_p}{T} dT \quad (3)$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (4)$$

ΔC_p 是反应过程的摩尔定压热容的变化值。这里需要各物质的 C_p 值随温度变化的函数关系,简化形式为

$$C_p = a + bT \times 10^{-3} \text{ 即}$$

$$\Delta C_p = \Delta a + \Delta bT \times 10^{-3} \quad (5)$$

因此

$$\Delta H = \Delta H_{298} + \int_{298}^T \Delta C_p dT$$

$$= \Delta H_{298} + \Delta a T + \frac{1}{2} \Delta b \times 10^{-3} T^2 - \Delta a \times 298 - \frac{1}{2} \Delta b \times 10^{-3} \times 298^2 \quad (6)$$

$$\Delta S = \Delta S_{298} + \int_{298}^T \frac{\Delta C_p}{T} dT$$

$$= \Delta S_{298} + \Delta a \ln T + \Delta b \times 10^{-3} T - \Delta a \ln 298 - \Delta b \times 298 \times 10^{-3} \quad (7)$$

将 (6) 和 (7) 式代入 (4) 式, 可以得到 ΔG 随温度的变化。

自由焓变化 ΔG° 与平衡常数 K_p 的关系为

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_p \quad (8)$$

上述热力学原理可用于研究所述系统的平衡态及其移动方向性。计算中所用的热力学数据见表 1。

表 1 相关热力学数据^[12~14]

	$\frac{\Delta H_{298}^\circ}{\text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}}$	$\frac{S_{298}^\circ}{\text{cal} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}}$	a	b
U (s)	0	12.00	2.61	8.95
UC (s)	-23.5	14.15	17.9	-3.7
UO ₂ (s)	-259.3	18.41	19.2	1.62
UO ₃ (s)	-292.5	22.97	22.1	2.64
UO (g)	5.0	(16)	(10.6)	(2.0)
U ₃ O ₈ (s)	-854.4	67.54	67.5	8.83
UH ₃ (β)	-30.4	15.2	11.8	/
CO (g)	-26.41	47.30	6.60	1.2
CO ₂ (g)	-94.05	51.06	7.7	5.3
H ₂ (g)	0	31.21	6.62	0.81
H ₂ O (l)	-68.32	16.72	8.2	0.4
H ₂ O (g)	-57.85	45.15	7.26	2.30

注: 1 cal = 4.1868 J

以计算 $3\text{U}(\text{s}) + 2\text{CO}(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{UC}(\text{s}) + \text{UO}_2(\text{s})$ 为例, 根据表 1 数据可计算出标准条件下的变化: $\Delta H_{298}^\circ = -253.48 \text{ kcal}$, $\Delta S_{298}^\circ = -83.98 \text{ cal} \cdot \text{K}^{-1}$, 以及 $\Delta a = 33.97$ 和 $\Delta b = -35.03$, 所以由 (6) 式可有

$$\Delta H^\circ = -262047.65 + 33.97T - 17.52 \times 10^{-3} T^2$$

$$\Delta S^\circ = -266.98 + 33.97 \ln T - 35.03 \times 10^{-3} T^2$$

将 ΔH° 和 ΔS° 代入 (4) 式, 则

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ$$

$$= -262047.65 + 300.95T + 17.51 \times 10^{-3} T^2 - 33.97T \ln T$$

当 $T = 298 \text{ K}$ 时, $\Delta G_{298}^\circ = -228481.6 \text{ cal}$, 可由 $\Delta G_{298}^\circ = -RT \ln K_p = -RT \ln \frac{1}{P_{\text{CO}}^2}$ 求出在 T

$=298\text{ K}$ 时的平衡压力 $P_{\text{CO}} \approx 2.5 \times 10^{-83} \text{ atm}$, 所以 CO 与 U 的反应极易进行。

采用同样方法计算出 CO, H_2 和 U 及铀氧化物系统中 14 个反应方程的 ΔH° , ΔG° 与温度 T 的关系, 同时将 $T=298\text{ K}$ 和 $T=510\text{ K}$ 时的 ΔG° 值一并列于表 2 和表 3。

2 CO 和 H_2 系统抗铀表面腐蚀的原因

表 2 给出 CO 和 U 及铀氧化物六个反应的标准反应热 ΔH° 和标准反应自由焓 ΔG° 与温度的函数关系, 并给出 298 K 和 510 K 时的 ΔG° 值。表 3 给出 H_2 和 U 及铀氧化物八个反应的相应结果。热力学指出在恒温恒压和不做其他功的条件下, $\Delta G \leq 0$ 的反应可以发生。实际上, 可用标准自由焓变化 ΔG° 来进行判断, 若 $\Delta G^\circ \ll 0$, 例如, $\Delta G^\circ < -50 \text{ kcal}$, 反应进行的热力学趋势是很大的, 反之, 若 $\Delta G^\circ \gg 0$, 例如, $\Delta G^\circ > +50 \text{ kcal}$, 反应将不能发生。因而, 由表 2 和表 3 的计算结果可以得到:

(1) 反应式 (1) 的 ΔG_{298}° 或 ΔG_{510}° 均远小于零, 而 $\Delta G^\circ \ll 0$, 且 $\Delta G^\circ < -50 \text{ kcal}$, 所以, CO 使金属铀不能稳定存在。由部分平衡常数的计算也指出, 只要 CO 的压力大于 10^{-80} atm , 反应式 (1) 总是可以进行的。

(2) 反应式 (2) 和 (3) 的 $\Delta G^\circ \gg 0$, 所以, CO 可以使 UO_2 稳定存在。

(3) 反应式 (4) 和 (6) 的 $\Delta G^\circ \ll 0$, 所以, CO 能将 UO_3 和 U_3O_8 还原为 UO_2 , 而以 UO_2 的形态稳定存在。反应式 (5) 是不能进行的, 因为气体 $\text{UO}(\text{g})$ 在常压下不能稳定存在。

(4) 表 3 中的反应式 (7) 的 $\Delta G^\circ \ll 0$, 所以, H_2 能使金属铀转变为 UH_3 , 它的存在影响铀表面的“钝化性”, 相反, 反应式 (8)、(9) 和 (10) 则分别表明 CO 不能使 UO_2 、 UO_3 和 U_3O_8 分别转变为 UH_3 。

(5) 表 3 的反应式 (11) ~ (14) 表明, H_2 不能使 UO_2 变为金属铀, 但是可以使 UO_3 和 U_3O_8 还原为 UO_2 , 这些对增加铀表面的“钝化性”是有利的。

表 2 CO 和 U 及铀氧化物反应的 ΔH° 、 ΔG° 与温度的关系

序号	反应方程式	ΔH° , ΔG° 与 T 关系	ΔG_{298}° kcal	ΔG_{510}° kcal
1	$3\text{U}(\text{s}) + 2\text{CO}(\text{g}) = 2\text{UC}(\text{s}) + \text{UO}_2(\text{s})$	$\Delta H^\circ = -262047.65 + 33.97T - 17.5 \times 10^{-3}T^2$ $\Delta G^\circ = -262047.65 + 300.95T + 17.51 \times 10^{-3}T^2 - 33.97T \ln T$	-228.48	-212.02
2	$\text{UO}_2(\text{s}) + \text{CO}(\text{g}) = \text{UO}(\text{g}) + \text{CO}_2(\text{g})$	$\Delta H^\circ = 198696.08 - 7.57T + 2.24 \times 10^{-3}T^2$ $\Delta G^\circ = 198696.08 - 50.24T - 2.24 \times 10^{-3}T^2 + 7.57T \ln T$	195.86	195.17
3	$\text{UO}_2(\text{s}) + 4\text{CO}(\text{g}) = \text{UC}(\text{s}) + 3\text{CO}_2(\text{g})$	$\Delta H^\circ = 60404.16 - 4.67T + 2.89 \times 10^{-3}T^2$ $\Delta G^\circ = 60404.16 + 11.19T - 2.89 \times 10^{-3}T^2 + 4.67T \ln T$	71.29	79.99
4	$\text{UO}_3(\text{s}) + \text{CO}(\text{g}) = \text{UO}_2(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$	$\Delta H^\circ = -34040.36 - 1.87T + 1.54 \times 10^{-3}T^2$ $\Delta G^\circ = -34040.36 - 10.34T - 1.54 \times 10^{-3}T^2 + 1.87T \ln T$	-34.20	-33.99
5	$\text{U}_3\text{O}_8(\text{s}) + 2\text{CO}(\text{g}) = 2\text{UO}_2(\text{s}) + \text{UO}(\text{g}) + 3\text{CO}_2(\text{g})$	$\Delta H^\circ = 142022.86 - 15.27T + 4.36 \times 10^{-3}T^2$ $\Delta G^\circ = 142022.86 - 95.76T - 4.35 \times 10^{-3}T^2 + 15.27T \ln T$	138.91	140.38
6	$\text{U}_3\text{O}_8(\text{s}) + 2\text{CO}(\text{g}) = 3\text{UO}_2(\text{s}) + 2\text{CO}_2(\text{g})$	$\Delta H^\circ = -56673.22 - 7.77T + 2.12 \times 10^{-3}T^2$ $\Delta G^\circ = -56673.22 - 45.52T - 2.11 \times 10^{-3}T^2 + 7.77T \ln T$	-57.35	-55.95

注: $1 \text{ kcal} = 4186.8 \text{ J}$

根据以上讨论, 我们提出 CO-H₂ 系统抗铀表面腐蚀的模型为 CO-H₂ 的存在能使含多种铀氧化物 (UO₂、UO₃ 和 U₃O₈ 等) 的多种混晶铀表面趋于含单纯的 UO₂ 晶体表面, 因为 CO 和 H₂ 均能使 UO₃ 和 U₃O₈ 转变为 UO₂, 都能使 UO₂ 稳定存在, 进而可合理假设, 比较单纯 UO₂ 晶体表面比较致密和稳定, 可以阻止 H₂ 等扩散到表面内层腐蚀铀金属。铀的多种混晶的表面不具备致密和稳定性, 因而易于使 H₂ 等扩散到内部而导致进一步腐蚀。进一步研究的结果与这个结论是和谐的^[15]。

表 3 H₂ 和 U 及铀氧化物反应的 ΔH° 、 ΔG° 与温度的关系

序号	反应方程式	ΔH° , ΔG° 与 T 关系	ΔG°_{298} kcal	ΔG°_{310} kcal
7	$2\text{U (s)} + 3\text{H}_2 \text{ (g)} = 2\text{UH}_3 \text{ (s)}$	$\Delta H^\circ = -59456.27 - 1.48T - 10.17 \times 10^{-3}T^2$ $\Delta G^\circ = -59456.27 + 71.26T + 10.16 \times 10^{-3}T^2 + 1.48T \ln T$	-37.32	-20.47
8	$2\text{UO}_2 \text{ (s)} + 7\text{H}_2 \text{ (g)} = 2\text{UH}_3 \text{ (s)} + 4\text{H}_2\text{O (l)}$	$\Delta H^\circ = 193289.9 - 28.34T - 3.66 \times 10^{-3}T^2$ $\Delta G^\circ = 193289.9 - 33.97T + 3.66 \times 10^{-3}T^2 + 28.34T \ln T$	359.61	389.07
9	$2\text{UO}_3 \text{ (s)} + 9\text{H}_2 \text{ (g)} = 2\text{UH}_3 \text{ (s)} + 6\text{H}_2\text{O (l)}$	$\Delta H^\circ = 123963.61 - 30.98T - 5.085 \times 10^{-3}T^2$ $\Delta G^\circ = 123963.61 - 406.62T + 5.085 \times 10^{-3}T^2 + 30.98T \ln T$	55.84	16.41
10	$\text{U}_3\text{O}_8 \text{ (s)} + \frac{25}{2}\text{H}_2 \text{ (g)} = 3\text{UH}_3 \text{ (s)} + 8\text{H}_2\text{O (l)}$	$\Delta H^\circ = 232016.28 - 49.25T - 7.88 \times 10^{-3}T^2$ $\Delta G^\circ = 232016.28 - 56.22T + 7.88 \times 10^{-3}T^2 + 49.25T \ln T$	299.58	361.99
11	$\text{UO}_2 \text{ (s)} + 2\text{H}_2 \text{ (g)} = \text{U (s)} + 2\text{H}_2\text{O (g)}$	$\Delta H^\circ = 147704.59 - 15.31T + 5.16 \times 10^{-3}T^2$ $\Delta G^\circ = 147704.59 - 120.93T - 5.15 \times 10^{-3}T^2 + 15.31T \ln T$	137.20	133.37
12	$\text{UO}_2 \text{ (s)} + 2\text{H}_2 \text{ (g)} = \text{U (s)} + 2\text{H}_2\text{O (l)}$	$\Delta H^\circ = 126373.08 - 13.43T + 3.26 \times 10^{-3}T^2$ $\Delta G^\circ = 126373.08 - 52.61T - 3.25 \times 10^{-3}T^2 + 13.43T \ln T$	133.21	141.40
13	$\text{UO}_3 \text{ (s)} + \text{H}_2 \text{ (g)} = \text{UO}_2 \text{ (s)} + \text{H}_2\text{O (g)}$	$\Delta H^\circ = -23997.39 - 2.26T + 0.24 \times 10^{-3}T^2$ $\Delta G^\circ = -23997.39 - 24.38T - 0.23 \times 10^{-3}T^2 + 2.26T \ln T$	-27.45	-29.31
14	$\text{U}_3\text{O}_8 \text{ (s)} + 2\text{H}_2 \text{ (g)} = 3\text{UO}_2 \text{ (s)} + 2\text{H}_2\text{O (g)}$	$\Delta H^\circ = -36587.28 - 8.62T - 0.5 \times 10^{-3}T^2$ $\Delta G^\circ = -36587.28 - 73.59T + 0.49 \times 10^{-3}T^2 + 8.62T \ln T$	-43.84	-46.58

注: 1 kcal=4186.8 J

参 考 文 献

- 1 Ritchie A G. J. Nucl. Mater., 1981, 102, 170
- 2 Colmenares C A. Prog. Solid State Chem., 1975, 9, 139
- 3 Colmenares C A. Howell R. and McCreary T., UCRL-85549, 1981
- 4 Colmenares C A. Prog. Solid State Chem., 15257, 1984
- 5 汪小琳, 傅依备和谢仁寿. 中国核科技报告, CNIC-01037/RIPCE-0003. 北京: 原子能出版社, 1996
- 6 You, Cil Sung, et al. J. Korean Nucl. Soc., 1995, 27 (1): 67
- 7 Koo, Yang Hyun, et al. J. Korean Nucl. Soc. 1994, 26 (1): 90
- 8 Rodriguez S A, Hernandez R R, Garcia C R Ma, Macias B L R. J. Radioanal. Nucl. Chem., 1994, 188 (3): 169
- 9 Prigogine I Defay R. Chemical Thermodynamics, 1954
- 10 Smith Brian E. Basic Chemical Thermodynamics, Fourth Edition, 1990
- 11 Clifford E. Dykstra. Quantum Chemistry and Molecular Spectroscopy, 1992

- 12 Robert C W, Melvin J A. Handbook of Chemistry and Physics. CRCPRESS, INC. 1983
- 13 兰德 M. H. 和库巴雪夫斯基 O. 铀化合物的热化学性质. 王茂林译, 北京: 原子能出版社, 1982
- 14 约瑟夫·哲·卡茨和尤金·铀化学, 伍丽素等译, 北京: 化学工业出版社, 1960
- 15 汪小琳. 铀在还原气氛中的表面化学研究. 中国工程物理研究院博士论文, 1997

图书在版编目 (CIP) 数据

中国核科技报告 CNIC-01202, SUINST-0015: CO 和 H₂ 系统抗铀表面腐蚀的热力学研究/王红艳等著. —北京: 原子能出版社, 1997. 11

ISBN 7-5022-1736-3

1. 中… Ⅱ. 王… Ⅲ. 核技术-研究报告-中国 IV. TL-

2

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (97) 第 19296 号

CO 和 H₂ 系统抗铀表面腐蚀的热力学研究

王红艳等著

©原子能出版社, 1997

原子能出版社出版发行

责任编辑: 武洁

社址: 北京市海淀区阜成路 43 号 邮政编码: 100037

中国核科技报告编辑部排版

核科学技术情报研究所印刷

开本 787×1092 1/16·印张 1/2·字数 9 千字

1997 年 11 月北京第一版·1997 年 11 月北京第一次印刷

定价: 5.00 元