

文章编号 : 0253-9950(2004)01-0029-05

超临界二氧化碳清洗铀样品技术研究

杨维才, 张广丰, 汪小琳, 罗文华, 唐洪全, 卢勇杰

中国工程物理研究院, 四川 绵阳 621900

摘要: 针对铀样品在机械加工过程中残留的几种常见冷却液成分: 水、机油和三乙醇胺, 开展了超临界二氧化碳对铀样品的清洗实验, 探讨了超临界二氧化碳对铀样品表面常见机械加工残留物的清洗效果, 同时对经超临界二氧化碳浸泡的铀样品表面化学成分及相结构也进行了分析。清洗实验结果表明, 超临界二氧化碳流体对水和机油有一定的溶解能力, 具有较好的清洗效果, 但对三乙醇胺的溶解能力较差, 几乎不溶解。对三乙醇胺可通过向超临界二氧化碳引入超声波的方法来有效清除。铀表面分析结果显示, 清洗后的铀表面只有 U 和 UO_2 相; 俄歇电子能谱显示, 铀与超临界二氧化碳作用过程中, 碳和氧进入到铀表层的一定深度范围。腐蚀实验结果表明, 铀在超临界二氧化碳中浸泡后, 其抗大气腐蚀的能力不会减弱, 相反还有一定程度的提高。

关键词: 超临界二氧化碳; 铀; 清洗

中图分类号: TGI74.4 **文献标识码:** A

金属铀的化学性质十分活泼, 易与环境中的水, H_2 , O_2 , CO , CO_2 及其它有机物等发生化学反应^[1]。铀加工过程中往往会在加工表面残留一些水、机油、三乙醇胺(冷却液添加剂)和机械加工金属碎屑等污物, 据文献[1~3]认为, 这些机械加工污物的存在会使铀的腐蚀速度加快。超临界二氧化碳(Supercritical carbon dioxide, $SCCO_2$)是指处于临界压力(7.52 MPa)和临界温度(31.1 °C)以上的 CO_2 [4~6]。超临界状态 CO_2 的动力学性质与气态 CO_2 相似, 具有粘度低、表面张力小和对溶解对象的传输速率大等特点; 同时, $SCCO_2$ 分子之间的距离和分子相互作用特性又与液态 CO_2 相近, 密度与液态 CO_2 相当, 对材料表面的有机污物(如冷却剂、润滑油、泵油、机油等)和一些无机污物具有较强的溶解能力^[5,6]。用 $SCCO_2$ 流体来清洗机械加工后的铀样品, 一方面可以有效地清除铀表面对腐蚀具有加速作用的有害污物(如冷却剂中含有的机油、吸附水、固体盐颗粒等), 另一方面也很容易通过调节压力将污物与 $SCCO_2$ 分离, 不会产生对环境造成污染的废物, 具有极大的工程应用价值和环境保护意义。本实验对 $SCCO_2$ 与铀表面化学作用及 $SCCO_2$ 对几种

常见机械加工残留污物的清洗效果进行研究。

1 实验部分

1.1 实验装置和仪器

制备超临界状态 CO_2 ($SCCO_2$) 的实验装置示于图 1。瓶装液态 CO_2 在冷阱中冷冻, 经过液体计量泵增压, 热交换器和水浴装置加热后达到临界压力和临界温度以上。实验采用瑞典 Mettler

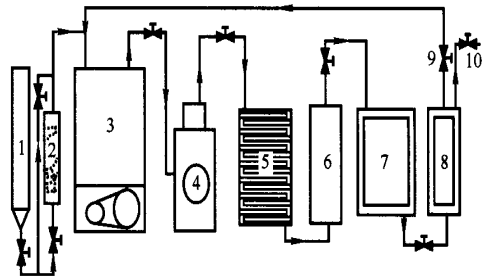


图 1 制备 $SCCO_2$ 的实验装置

Fig. 1 Device of preparing $SCCO_2$

- 1 — CO_2 气源 (CO_2 source), 2 — 干燥柱 (Dry cylinder),
- 3 — 冷阱 (Cold trap), 4 — 计量泵 (Metering pump),
- 5 — 换热器 (Heat exchanger), 6 — 缓冲罐 (Buffer tank),
- 7 — 主釜 (Main pot), 8 — 分离釜 (Separation pot),
- 9 — 回流阀 (Reversible valve), 10 — 放空阀 (Blow-down valve)

收稿日期: 2003-04-21; 修订日期: 2003-08-22

基金项目: 中国工程物理研究院科学基金资助项目 (20010554)

作者简介: 杨维才 (1971—), 男, 四川中江人, 工程师, 硕士, 金属材料专业。

公司的 Toledo AT201 电子天平测量样品在清洗前后的质量变化,AT201 天平的分辨率为 0.01 mg,精确度为 1%,可重复性为 0.1 mg。用荷兰 PHILLIP 公司的 PHF650 型俄歇电子能谱仪和 Xpert Pro 型 X 射线衍射仪对与 SCCO₂ 作用前后样品表面化学成分和相组成变化进行分析。

1.2 试剂

样品预清洗所用的硝酸、丙酮等化学试剂均为分析纯。CO₂ 由西南化工研究院提供,纯度大于 99.99%。实验用样品由高纯度低碳铀加工而成。作为清洗对象的机油选用普通机床机油,冷却剂助剂三乙醇胺为分析纯,水为普通饮用自来水。

1.3 样品预处理

实验样品为带盲孔的圆柱。实验前,先将铀样品在稀硝酸中溶解掉表面已形成的氧化物和残留的油污等物质,然后用蒸馏水反复清洗掉残留的酸液,再用无水乙醇迅速去除水分,高纯氦气吹干。清洗实验开始前,在样品表面和盲孔涂敷或充注大致相同量的机油、三乙醇胺。由于水容易挥发,加之金属表面吸附水量少,不容易对清除效果进行精确评估,为此选用对水吸附能力比金属

表面强的定性滤纸代替铀样品实验,滤纸吸水后浸入 SCCO₂ 流体中,在适宜工艺条件下,评估 SCCO₂ 清除吸附水的效果。

2 结果和讨论

2.1 SCCO₂ 对机油的清洗能力

不同温度下 10 MPa 的 SCCO₂ 对机油的清洗实验结果列入表 1。CO₂ 在 25、10 MPa 时为普通液态。从表 1 可以看出,液态 CO₂ 对机油具有一定的溶解和清洗效果,但与超临界状态相比较,液态 CO₂ 的溶解能力要小得多。在相同压力(10 MPa)条件下,100 比 150 浸泡溶解量大。100 时,以 15 L/min 速度流动的 SCCO₂ 对机油清洗能力较静态浸泡小;但 150 条件下,SCCO₂ 流动清洗效果要比静态清洗效果好。从表 1 还可以看出,无论是静态浸泡还是流动浸泡,SCCO₂ 对机油的清洗效果都没有达到 100%。实验观察发现,涂敷在样品外表面的机油均得到了较彻底的清除,未清洗掉的机油主要残留在实验样品的盲孔中。说明静态的和流动的 SCCO₂ 对复杂形状样品的清洗较难彻底。

表 1 SCCO₂ 对机油的清洗能力

Table 1 Cleaning capacity of SCCO₂ for machine oil

No.	$t /$	P / MPa	t / min	$m_{\text{add}} / \text{g}$	$m_{\text{remove}} / \text{g}$	$r / \%$	备注(Note)
1	150	10	30	0.042	0.021 96	52	浸泡(Immersion)
2	150	10	30	0.042	0.030 46	73	流动(Flowing)
3	100	10	30	0.042	0.037 41	89	浸泡(Immersion)
4	100	10	30	0.042	0.024 06	57	流动(Flowing)
5	60	10	30	0.042	0.024 54	58	浸泡(Immersion)
6	25	10	30	0.042	0.005 90	14	浸泡(Immersion)

注(Notes): t 是 CO₂ 的温度(t is the temperature of CO₂), P 为二氧化碳压力(P is the pressure of CO₂), t 为清洗时间(t is time of cleaning), m_{add} 为向样品中添加的机油量(m_{add} is mass of machine oil added to specimen), m_{remove} 为被清洗掉的机油量(m_{remove} is mass of machine oil removed by SCCO₂), r 为清洗效率(r is efficiency of cleaning), “ ” 表示温度会下降(“ ” indicates decreasing of temperature)

2.2 SCCO₂ 对吸附水的清洗能力

水是机械加工中所用冷却剂的主要成分,样品表面的水主要为干燥后残留的吸附水。水的粘度低,易蒸发,为了避免向清洗容器充注 SCCO₂ 时,流体的冲击造成水的损失,影响对清除效果的评估,采用吸水性比金属铀强的定性滤纸,滤纸吸水后置入清洗容器进行实验。实验数据列入表 2。由表 2 可见,60 时,10 MPa 和 15 MPa 的

SCCO₂ 对吸附水都有一定的清除能力,但与 SCCO₂ 清除机油的实验效果相比,水在 SCCO₂ 中的溶解度比机油小。从表 2 数据还可看出,SCCO₂ 流体压力越大,水的溶解量越大,清除效果越好。更高温度时水容易挥发损失,难于准确评估 SCCO₂ 的清除效果,因此本文没有开展高温 SCCO₂ 清除水的实验。

表 2 SCCO₂ 对水的清除能力Table 2 Cleaning capacity of SCCO₂ for water

No.	<i>t</i> /	<i>P</i> / MPa	<i>t</i> / min	<i>m</i> _{add} / g	<i>m</i> _{remove} / g	<i>r</i> / %	备注 (Note)
1	60	10	30	1.15	0.196 87	17	浸泡 (Immersion)
2	60	15	30	1.15	0.300 30	26	浸泡 (Immersion)

注 (Note): 同表 1 (Same as table 1)

2.3 SCCO₂ 对三乙醇胺的清洗能力

三乙醇胺是机械加工常用的冷却液助剂,添加量一般很少。清洗实验发现,10 MPa、60 条件下浸泡 30 min 时,SCCO₂ 对三乙醇胺几乎不具备溶解能力。后经附加实验证实,三乙醇胺在水中能完全溶解,而在乙醇、丙酮和乙醚等常见的有机溶剂中,三乙醇胺的溶解情况与在 SCCO₂ 中相似,几乎不溶。估计与三乙醇胺和 SCCO₂ 的极性有关,可以用“相似相溶”原理来分析和解释。

为了改善 SCCO₂ 清洗铀表面残留三乙醇胺的效果,进一步增强 SCCO₂ 清洗的适用性,开展了向 SCCO₂ 中引入超声波混响场来强化清洗的实验。静态 SCCO₂ 和超声波搅拌条件下 SCCO₂ 清除三乙醇胺的对比实验表明,60、10 MPa 条件下,静态 SCCO₂ 对三乙醇胺基本不具备清除能力;而在超声波作用下,在添加量为 0.067 g 的条件下,有 57% 的三乙醇胺被 SCCO₂ 从样品表面清除掉。同样实验也证实在超声波作用下,SCCO₂ 对机油和水的清除能力也可以得到十分显著的提高。

2.4 温度和压力对 SCCO₂ 清洗效果的影响

SCCO₂ 流体密度越大,对污物的溶解度也越大,因此清洗效果往往也越好^[4,5]。文献[6]报道,压力和温度对 CO₂ 在临界点附近的密度变化影响很大。压力升高时,SCCO₂ 流体的密度增大,被清洗物在流体中的溶解度也增大,因此提高压力,可以改善清洗效果。温度对 SCCO₂ 的特性有两方面的影响,一方面温度升高,流体粘度减小,流动性增加,被清洗物在流体中的质量传输速率更大,从而更有利于清洗效果的提高;另一方面,温度升高,相同压力条件下流体的密度会下降,被清洗物质在流体中的溶解度会下降,对污物的清洗又会产生不利的影响。

CO₂ 分子的极性很小,对机油等极性小的物质溶解能力大,而对极性的水溶解能力弱。表 2 显示,在 60 条件下浸泡 30 min 时,15 MPa 压力的 SCCO₂ 比 10 MPa 压力的去除的水量多。这是因为温度不变时,提高 SCCO₂ 流体的压力,流体密度和介电常数都增加,使得极性水分子在 SCCO₂ 中的溶解度增大。表 1 中的数据反映出温度对清洗效果影响的复杂性。10 MPa 压力下浸泡时,SCCO₂ 的温度从 60 升高到 100 时,对机油清洗的效果得到提高,继续升高温度到 150,清洗效果不增反降。出现这种情况可能是因为升温到 100 时,质量传输速率加快提高清洗效果的贡献大于密度下降使溶解能力下降的不利影响。继续升高温度到 150,溶解能力下降对清洗效果的不利影响大于质量传输速率加快提高清洗效果的贡献,使得清洗效果不增反降。表 1 中 150 时流动清洗比静态浸泡清洗的效率高,而 100 流动清洗比静态清洗效率低。主要原因是清洗容器体积较小,SCCO₂ 流动时带走大量的热,使容器中的 SCCO₂ 介质温度下降。由表 2 温度对清洗效果 (浸泡) 影响的分析可知,150 向 100 降温,对清洗有利,而 100 向 60 降温,对清洗不利。

2.5 清洗过程中 SCCO₂ 与铀表面的化学作用

用 SCCO₂ 清洗铀的目的是去除表面污物,改善铀的抗腐蚀性能。经 SCCO₂ 清洗后铀样品的抗腐蚀能力不能降低,为此有必要弄清铀在 SCCO₂ 中浸泡前后表面化学成分和相结构的变化。样品经 SCCO₂ 浸泡前后,分别送入俄歇电子能谱仪主真空室,借助能量为 4 keV 的氩离子溅射作深度剖析,氩离子束流强度为 100 nA。样品处理前后表层 U、C、O 3 种元素的相对原子百分数变化示于图 2。

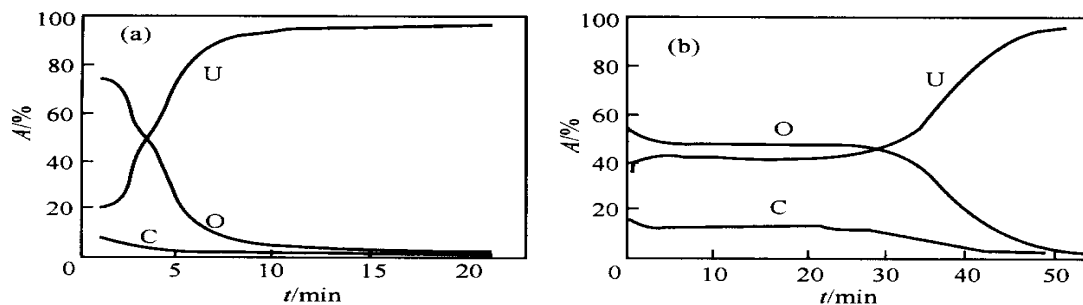


图 2 铀样品经 SCCO_2 处理前后表层 U, C, O 的相对原子百分数变化

Fig. 2 Variation of percentage contents of U, O and C at the surface layer of uranium before and after treated with SCCO_2

(a) ——处理前 (Before treated); (b) ——处理后 (After treated)

从图 2(a) 看出, 溅射 3 min 后, 未经处理的铀样品表面 O, C 含量迅速降低, 其表面的 O 和 C 可以认为是预处理过程中残留的少量 O, C; 图 2(b) 中经 SCCO_2 处理过的表层 O 和 C 含量在一定深度 (表现为离子溅射的时间) 范围均较高, 且 O, C 和 U 3 种元素的相对原子百分数保持相对恒定, 溅射 30 min 后 C, O 元素相对原子百分数才开始缓慢下降。对比图 2(a) 和图 2(b) 可知, 在与 SCCO_2 接触过程中, CO_2 发生了分解, C 和 O 两种元素进入了铀样品表层的一定深度。

经 SCCO_2 处理后铀样品表层的 XRD 分析结果示于图 3。由图 3 可见, 经 SCCO_2 处理后, 样品在 2θ 为 $30^\circ \sim 75^\circ$ 范围内, 出现了多个 U 和 UO_2 特征峰, 说明表面仅有 U 和 UO_2 两相。图 3 中没有铀碳化物的衍射峰。可能的原因是在 X 射线作用深度范围内, 铀碳化物含量太少, 仪器灵敏度太低未能收集到相应的信息。

经 SCCO_2 浸泡处理后样品的大气腐蚀实验

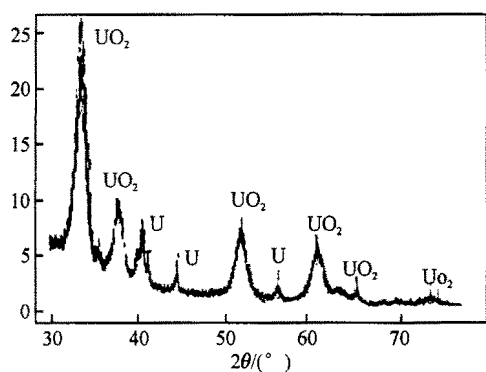


图 3 铀样品经过 SCCO_2 处理后表面层的 XRD 衍射能谱

Fig. 3 X-ray diffraction energy spectrum of uranium sample treated with SCCO_2

结果示于图 4。由图 4 看出, 浸泡样品在腐蚀过程上与未浸泡样品有明显的不同: 未经 SCCO_2 处理铀样品的腐蚀增重近似为直线, 在腐蚀过程的后期还有加速的趋势; 处理样品的腐蚀动力学曲线大致可以分为三个阶段, 26 h 前的腐蚀速度与未处理的样品相当, 26 ~ 400 h 期间腐蚀速度显著放缓, 400 h 以后速度加快, 但比第一阶段的速度慢。分析图 4 可知, 浸泡样品的大气腐蚀速度较未浸泡样品的慢, 即铀样品经 SCCO_2 浸泡后, 表面抗大气腐蚀的能力没有降低, 相反在一定程度上得到了提高。

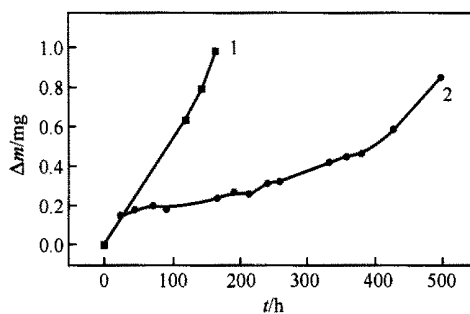


图 4 SCCO_2 处理和未处理样品的大气腐蚀动力学曲线

Fig. 4 Corrosion kinetics curves of uranium treated and untreated by SCCO_2

1 ——未处理 (Untreated), 2 ——处理后 (After treated)

3 结 论

超临界二氧化碳对机油和水都具有一定的清除能力, 三乙醇胺在超临界二氧化碳中的溶解度极小。在 SCCO_2 中浸泡后, 在 SCCO_2 与铀作用过程中, 样品表面主要生成 UO_2 , C 和 O 也在作用过程中进入到样品表层的一定深度。铀样品

在 SCCO_2 中浸泡后,其抗大气腐蚀的能力不会下降,反而能在一定程度上得到提高。

致谢:实验得到了杨江荣、董平等同志的大力支持和帮助,在此表示衷心的感谢!

参考文献:

- [1] Gttus J H. Uranium. Metallurgy of Rarer Metals [M]. London: William Clowes and Sons, 1963. 381 ~ 409.
- [2] Hale S J. Supercritical Fluids Carbon Dioxide Cleaning of Plutonium Parts [R]: LA-UR-93-3103. New Mexico, USA: Los Alamos National Laboratory, 1993.
- [3] Taylor G M. Supercritical-fluids Carbon Dioxide (SCCO_2) Cleaning of Nuclear Weapon Components [R]: LA-UR-97-4420. New Mexico, USA: Los Alamos National Laboratory, 1997.
- [4] Moshe, Gttteman. Quantitative Theory of Solubility in Supercritical Fluids [J]. J Chem Phys, 1983, 78 (5): 2 648 ~ 2 654.
- [5] 马海乐. 生物资源的超临界流体萃取 [M]. 合肥:安徽科学技术出版社, 2000. 4 ~ 10.
- [6] 朱自强. 超临界流体技术 [M]. 北京:化学工业出版社, 2001. 3 ~ 13.

Study on Cleaning Technique of Uranium Specimen With Supercritical Carbon Dioxide

YANG Wei-cai, ZHANG Guang-feng, WANG Xiao-lin,
LUO Wen-hua, TANG Hong-quan, LU Yong-jie

China Academy of Engineering Physics, P. O. Box 919(71), Mianyang 621900, China

Abstract: Cleaning effectiveness to uranium surface contaminants residual using supercritical carbon dioxide (SCCO_2) fluids has been studied. Cleaning experiments mainly focusing on the general and typical machining residual contaminants such as machine oil, water and triethanolamine are carried out. By X-ray diffraction (XRD) and Auger Electron Spectrometry (AES) methods, the SCCO_2 compatibility of uranium is investigated. Results of cleaning experiments show that both machine oil and water can be dissolved by SCCO_2 and cleaned up from uranium surface easily. Triethanolamin can't be dissolved by SCCO_2 . XRD study reveals that there are only U and UO_2 at cleared uranium surface. AES result indicates that during cleaning, C and O can ingress into the surface layer of uranium sample. Air corrosion test shows the uranium specimen cleaned with SCCO_2 has a better corrosion resistance than specimen without SCCO_2 cleaning.

Key words: supercritical carbon dioxide; uranium; cleaning