

Researches on Irradiation Properties of Deuterium-Tritium Mixed Gases with CO₂ in Room Temperature

Yifu Xiong, Qianghua Lei, Lang Liu, Wenyong Jing

Institute of Materials, China Academy of Engineering Physics, Mianyang Sichuan
Email: xiongyifu@yeah.net

Received: Jul. 6th, 2018; accepted: Jul. 17th, 2018; published: Jul. 24th, 2018

Abstract

Pressure monitoring, quadrupole mass spectrometer, Raman spectrum, color spectrum, and theoretical arithmetic were carried out on the reaction deuterium-tritium mixed gases and CO₂. The results declare that the pressure variation of the reaction system is not patency, and there is no CO engender in reaction initial stage (<2 min). With the reaction proceeding (>10 min), the pressure variation of the reaction system becomes downtrend and CO starts producing, and the CO output increases with the raise of the temperature and tritium content. The theoretical arithmetic results show that the possibility for CO₂ and T₂ direct reaction is low, but CO₂ can react with T₂ under the effect of T⁺ generated by β irradiation, and CO is the main product of those reactions. Ionic molecule reactions are the main reactions for CO₂ and T₂ system, and the experimental and theoretical results of reaction rate make a good accordance.

Keywords

β Irradiation, Deuterium-Tritium, CO₂, Mechanism

氘氚气体与CO₂在常温下的辐照性能研究

熊义富, 雷强华, 刘浪, 敬文勇

中物院材料研究所, 四川 绵阳
Email: xiongyifu@yeah.net

收稿日期: 2018年7月6日; 录用日期: 2018年7月17日; 发布日期: 2018年7月24日

摘要

进行了氘氚混合气体与CO₂辐照反应的压力监测、在线四极质谱和激光拉曼光谱、色谱分析及反应机理

文章引用: 熊义富, 雷强华, 刘浪, 敬文勇. 氘氚气体与 CO₂ 在常温下的辐照性能研究[J]. 核科学与技术, 2018, 6(3): 55-60. DOI: 10.12677/nst.2018.63007

的机理计算。结果表明,在反应初期(2 min内),反应体系的总压无明显且无CO产生;随着反应时间的延长(10 min后),反应体系的总压呈逐渐下降且有CO产生;CO的产生量随混合体系的温度及氙的含量增加而呈增加趋势;理论计算表明,CO₂直接与T₂反应的可能性较低,在T⁺的作用下,CO₂与T₂反应生成的主要产物为CO且反应体系以离子-分子反应为主;实验获得的反应速率与理论计算的吻合性较好。

关键词

β 辐照, 氙, CO₂, 机理

Copyright © 2018 by authors and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

在聚变堆包括国际热核聚变实验堆(ITER)的燃料循环中,从环形室排出的已燃耗的氙燃料除了包含百分之几的“氦灰”外,还含有1%~2%的氧、氮、CO和CO₂等杂质气体。由于氙的 β 衰变特性,在与基体物质相互作用时,会引起基体物质的原子或电子的电离、激发,甚至发生分子离解或键的断裂等。为实现氙、氙气体的纯化和定量回收,研究在强辐照下氙、氙气体同这些杂质气体间的反应,确定产物的类型和性质,对工艺流程设计是必要的。国外一些氙工艺实验室自20世纪90年代起,针对热核反应堆中残余氙与作为等离子体包覆材料的碳在氙衰变过程中可能发生的反应进行了研究[1][2][3][4]。

日本的氙工艺实验室研究了氙 β 衰变诱发的1:1的T₂-CO(纯度99.9%)反应,并用傅立叶红外光谱仪与质谱仪分析了反应产物。研究发现,经较长时间贮存后,产物由气相及固相两部分组成,气相中主要为CO₂,固相中主要有羧酸、醛、醇[5]。同时,用红外光谱仪结合四极质谱仪研究了氮平衡体系中常温下T₂O与CO的反应产物及机理。结果显示N₂及O₂存在可能会抑制有害物质氙氨的产生[6]。Karlsruhe实验室研究了等比例的氙氙混合气体在压力不变的条件下与CO(纯度99.97%)分别贮存6 d与36 d的反应产物,经过红外分析,反应产物主要为含氙甲烷、含氙乙烷、CO₂、含氙乙烯及高级烃等[7]。但这些研究者未给出相应的反应速率。

同样,T₂也能与CO₂发生反应生成一系列产物。通常CO₂很难与H₂直接发生反应,CO₂可以和H⁺发生反应生成CO和OH⁺,该反应是一个吸热反应,大约需要吸收93.6 kJ/mol的能量,反应过程中存在trans-TOCO⁺和cis-TOCO⁺两种重要的中间产物,其逆反应是燃烧化学中重要的基元反应,已有文献进行了大量的理论和实验研究[8][9][10]。文中在B3LYP/6-311G(d, p)基组水平上对T₂和CO₂反应的反应路径以及反应物、产物、过渡态和中间体进行能量计算和几何优化。

本文研究了氙氙气体与CO₂短期共存时的相互作用规律,采用四极质谱及色谱在线分析了反应产物随时间及CO₂浓度的变化,在此基础上探讨了氙与CO₂的反应机理。

2. 实验过程

2.1. 实验工装的体积标定

由于氙氙气体与CO₂混合时,其CO₂的含量较低,为了准确获得CO₂的添加量,必须对实验工装各部分的体积进行精确标定,图1给出了进行压力监测和成分分析的专用工装,其中V₁为标准容器与F₂

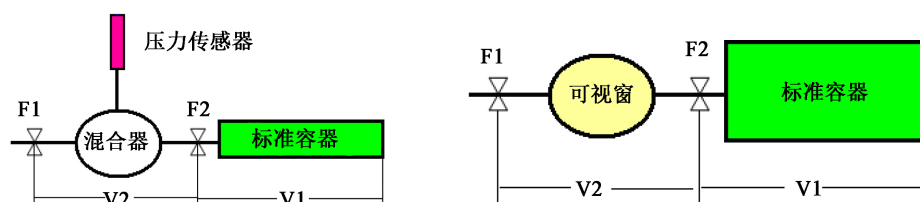


Figure 1. Individualistic experimental overalls (Left: pressure monitoring, right: composition analysis)
图 1. 专用实验工装(左: 压力监测, 右: 成分分析)

阀门和标准容器连接管道的体积之和; V_2 为混合器和 F_1 阀门、 F_2 阀门、压力传感器与混合器连接管道的体积之和。实验前采用 P-V-T 法对专用工装进行体积标定。

2.2. 实验工装的热除气

实验前将反应工装加热至 100°C 以上, 抽空至 2 Pa 以下并维持 1 h 以上, 其目的是将实验工装内部的微量水分及其它杂质气体处理干净, 尽量排除微量水分及其它杂质气体对实验结果的影响。

3. 结果与讨论

3.1. 氙与 CO_2 共存时的压力变化

为了验证 CO_2 是否参与氙氟气体的辐照反应, 进行了氙与 CO_2 混合时的压力变化实验。由图 2 可见, 在室温下, 纯氙气体与 CO_2 的含量分别为 0.28% 和 0.5% 时, 气体总压均无明显变化, 表明, 氙氟气体与不同浓度的 CO_2 共存时, 只有其中的氙参与辐照反应。

3.2. 氙氟气体与 CO_2 的共存时的压力变化

图 3 给出了常温下、氙含量为 20% 和 40% 的氙氟气体与 $0.28\%\text{CO}_2$ 和 $0.50\%\text{CO}_2$ 短期共存时的压力变化数据。由图 3 可见, 前 2 min 内体系总压均无明显变化, 2 min 后体系总压均呈下降趋势, 表明氙与 CO_2 反应存在一个孕育过程。 20 min 后, 氙含量 C_T 为 $20\%(40\%) + 0.28\%\text{CO}_2$ 反应体系的总压降低了约 0.001% (0.002%); 氙含量 C_T 为 $20\%(40\%) + 0.50\%\text{CO}_2$ 反应体系的总压降低了约 0.001% (0.002%)。结果表明, 体系总压降低的幅度随氙浓度增加呈增大的趋势。

3.3. 氙氟气体与 CO_2 的共存时的气相成分变化

图 4 给出了常温下, 氙含量为 20% (40%) 的氙氟气体与 $0.28\%\text{CO}_2$ 短期共存时的质谱和色谱分析结果。由图 4 可见, 两种方法的分析结果具有较好的一致性, 即在前 5 min 内, CO_2 含量基本保持不变且未检测到 CO 的生成, 表明氙与 CO_2 在前 5 min 内没有明显反应发生; 5 min 后氙与 CO_2 逐渐反应并有微量 CO 的生成。根据质谱分析结果, 60 min 内两种氙氟比条件下 CO_2 的平均消耗速率分别为 $4.7 \times 10^{-8}\text{ s}^{-1}$ ($C_T = 20\%$) 和 $7.5 \times 10^{-8}\text{ s}^{-1}$ ($C_T = 40\%$); CO 的平均生成速率分别为 $5.1 \times 10^{-9}\text{ s}^{-1}$ ($C_T = 20\%$) 和 $5.6 \times 10^{-9}\text{ s}^{-1}$ ($C_T = 40\%$)。在相同反应时间内, 随着混合气体中氙浓度的增加, CO 的生成速率和 CO_2 的消耗速率均呈增大的趋势。

图 5 给出了常温下, 氙含量为 20% (40%) 的氙氟气体与 $0.50\%\text{CO}_2$ 短期共存时的质谱和色谱分析结果。结果同样表明, 氙与 CO_2 在前 5 min 没有明显反应发生, 5 min 后反应体系内逐渐有微量的 CO 生成。根据质谱分析结果, 60 min 内两种氙氟比条件下 CO_2 的平均消耗速率分别为 $1.8 \times 10^{-7}\text{ s}^{-1}$ ($C_T = 20\%$) 和 $2.1 \times 10^{-7}\text{ s}^{-1}$ ($C_T = 40\%$); CO 的平均生成速率分别为 $1.2 \times 10^{-8}\text{ s}^{-1}$ ($C_T = 20\%$) 和 $1.7 \times 10^{-8}\text{ s}^{-1}$ ($C_T = 40\%$)。对比图 4

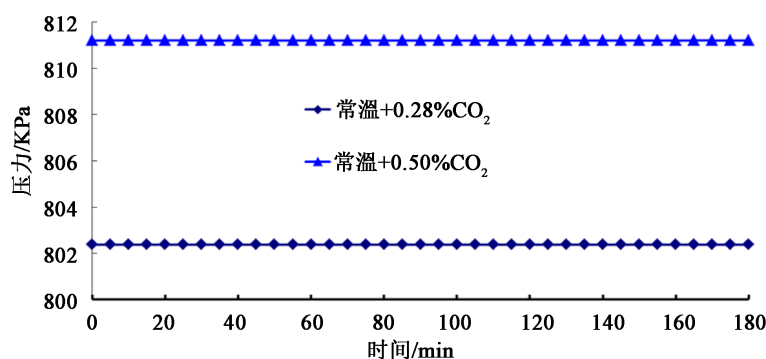


Figure 2. Pressure variation of D_2 and CO_2 coexist system

图 2. 氘与 CO_2 共存时体系的压力变化

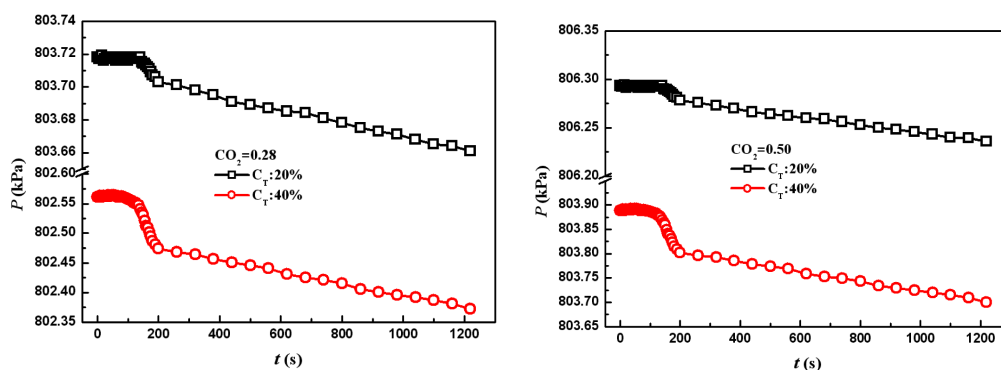


Figure 3. Pressure vary with time of reaction system

图 3. 反应体系总压随时间的变化, 左: 0.28% CO_2 , 右: 0.50% CO_2

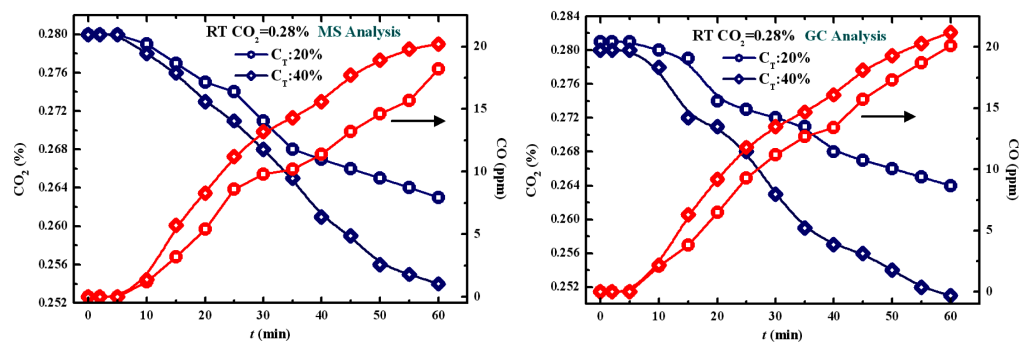


Figure 4. Concentration variation of different proportion deuterium and tritium gases coexist with 0.28% CO_2

图 4. 常温下不同氘含量的氘氚气体与 0.28% CO_2 共存时 CO_2 和 CO 含量的变化

和图 5 中的数据得出, 当 CO_2 浓度由 0.28% 增大到 0.50% 后, CO 的生成速率和 CO_2 的消耗速率表现出增大的趋势。

3.4. 氘氚气体与 CO_2 的共存时的理论计算

使用 B3LYP/6-311G(d, p) 基组采用 Gaussian 03 进行了氘氚气体与 CO_2 的共存时的理论计算

氘 β 衰变产生 3He 和 T^+ , T^+ 不会单独存在, 与周围的 CO_2 和 T_2 结合形成 T_3^+ 和 $TOCO^+$, 相关反应如下:

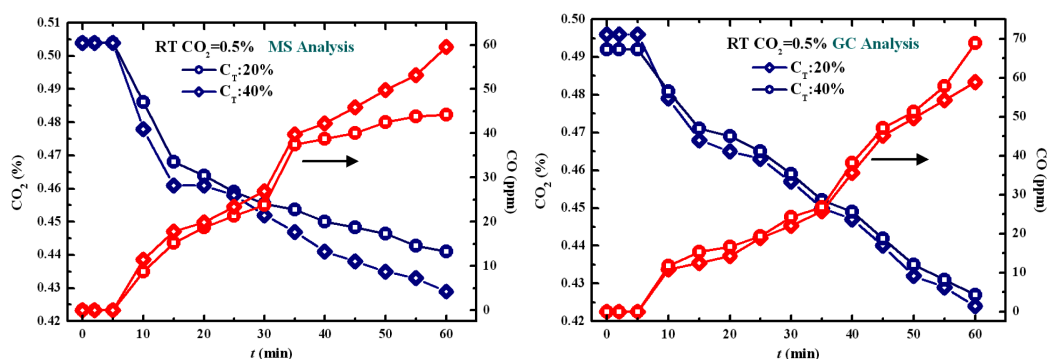


Figure 5. Concentration variation of different proportion deuterium and tritium gases coexist with 0.5% CO₂
图 5. 常温下不同氘含量的氘氟气体与 0.5%CO₂ 共存时 CO₂ 和 CO 含量的变化

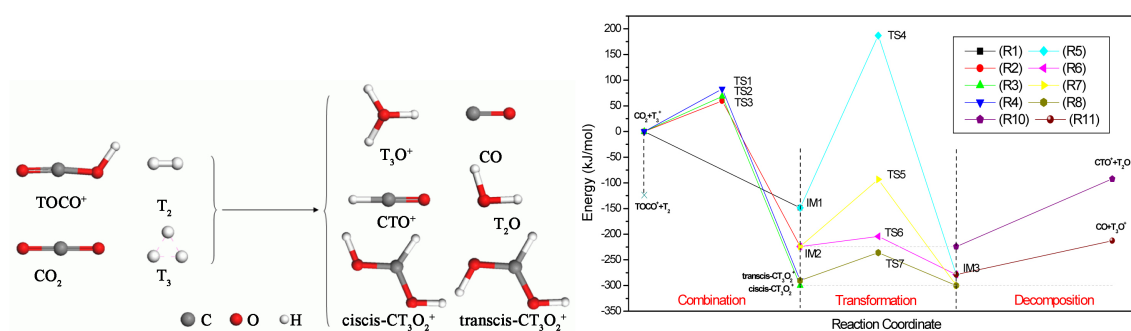
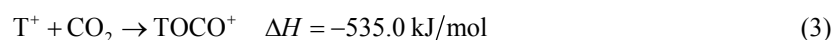
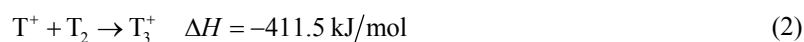
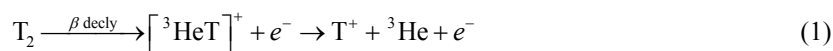


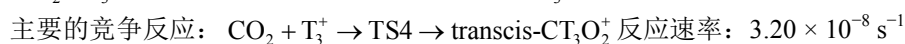
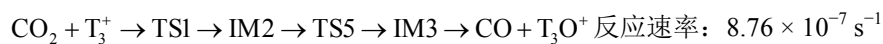
Figure 6. Possible structures of reactants and products and energy path for CO₂+T₃⁺ system
图 6. 可能的反应物产物结构及反应路径



通常纯氟气体中约有一定比例的 T₃⁺ 分子, R. D. Penzhorn 等使用回旋质谱仪测得 CFFTP 取得的纯氟中 T₃⁺ 分子约占 2.5%, 且随着氟的储存时间增加而增加, 且 H₂ 和 D₂ 在浓度较低时也有少量的 H₃⁺ 和 D₃⁺ 产生, T₃⁺ 在反应中起着十分重要的作用。

对可能的反应物产物进行结构优化, 使用 NEB 方法确定反应中可能存在的过渡态和中间体结构, 并对其震动频率进行确认, 计算结果如图 6。

根据反应类型, 可将反应分为小分子结合、中间体结构转变和分解三个阶段, 从计算得知, 氟与 CO₂ 体系的主要反应及反应速率如下, 其反应速率与实验值基本一致:



4. 结论

1) 氟氟气体与 CO₂ 短期共存时, 反应初期(2 min 内), 体系总压、氟和 CO₂ 的含量均无明显变化, 在 10 min 后, 体系总压、氟和 CO₂ 含量均逐渐降低并伴随有 CO 的生成, 其生成量随体系氟含量和 CO₂ 的增加而呈现上升的趋势。

2) 氚气中含有一定比例的 T_3^+ 分子, 且随着氚贮存时间增长, 体系中 T_3^+ 分子浓度也将增加, CO_2 的 T_3^+ 分子的反应具有最低的能垒, 是最有可能发生的反应。 T^+ 在反应过程中起类似催化的作用, 从最初的与 T_2 结合形成 T_3^+ , 到最后于 T_2O 结合形成水合氢离子 T_3O^+ , T^+ 在反应过程中并没有消耗, 产物 T_3O^+ 在一定条件下可继续参与反应。

3) 根据 Arrhenius 方程可求得标准状况下 CO_2 的 T_3^+ 分子反应速率约为 $8.76 \times 10^{-7} s^{-1}$, 其值与实验结果的符合性较好, 且远高于氚的衰变速率 $1.77 \times 10^{-9} s^{-1}$ 。即氚衰变产生的 T^+ 是引起氚与二氧化碳反应的主要原因, 而非辐照裂解。

致 谢

在项目实施过程中, 唐涛研究员, 石岩研究员提出了建设性的意见, 郭文胜, 宋晓晶, 秦城进行气体质谱分析, 魏英, 宋智蓉进行气体色谱分析, 常元庆, 蔚勇军, 吴文清进行了样品氚的定量充注, 在此, 一并感谢!

基金项目

本项目由国家磁约束聚变能发展研究专项资助(2017YFE0300304)。

参考文献

- [1] Penzhorn, R.D., Berndt, U., Caldwell-Nichols, C., *et al.* (2000) Radiochemistry of an Equimolar Deuterium-Tritium Mixture or of T_2 with CO . *Fusion Engineering & Design*, **s49-50**, 927-937.
- [2] O'Hira, S., Nakamura, H. and Okuno, K. (1995) Beta Decay Induced Reaction Studies of Tritium by Laser Raman Spectroscopy. *Fusion Technology*, **28**, 1239-1243. <https://doi.org/10.13182/FST95-A30579>
- [3] Douglas, D.L. (1995) Tritium-Carbon Monoxide Reaction. *The Journal of Chemical Physics*, **23**, 1558-1562.
- [4] Federici, G., Anderl, R.A., Andrew, P., *et al.* (2001) In-Vessel Tritium Retention and Removal in JET. *Journal of Nuclear Materials*, **266**, 14-29.
- [5] O'Hira, S., Isobe, K., Suzuki, T., *et al.* (2000) Beta Induced Reaction Study on T_2 - CO System. *Fusion Engineering & Design*, **s49-50**, 905-914.
- [6] Shu, W.M., O'Hira, S., Suzuki, T., *et al.* (2004) Radiochemical Reactions between Tritium Oxides and Carbon Monoxide. *Fusion Engineering & Design*, **70**, 123-129. <https://doi.org/10.1016/j.fusengdes.2003.09.001>
- [7] Sherman, R.H., Taylor, D.J., Honnell, K.G., *et al.* (1997) Radiochemical Reactions between Tritium and Humid Air. *IEEE/NPSS Symposium on Fusion Engineering*, **1**, 313-319.
- [8] Wang, J., Li, J., Ma, J.Y., *et al.* (2014) Full-Dimensional Characterization of Photoelectron Spectra of HOCO- and DOCO- and Tunnelling Facilitated Decay of HOCO Prepared by Anion Photodetachment. *The Journal of Chemical Physics*, **140**, 184314. <https://doi.org/10.1063/1.4874975>
- [9] Zhang, S.S., Medvedev, D.M., Goldfield, E.M., *et al.* (2006) Quantum Dynamics Study of the Dissociative Photodetachment of HOCO-. *The Journal of Chemical Physics*, **125**, 4312. <https://doi.org/10.1063/1.2360945>
- [10] Li, R. and Ao, K.F. (2002) A Study on the Reaction of Reaction of OH Radical with CO by Time-Resolved FTIR Spectroscopy. *Acta Physico-Chimica Sinica*, **18**, 486-489.

知网检索的两种方式:

1. 打开知网页面 <http://kns.cnki.net/kns/brief/result.aspx?dbPrefix=WWJD>
下拉列表框选择: [ISSN], 输入期刊 ISSN: 2332-7111, 即可查询
2. 打开知网首页 <http://cnki.net/>
左侧“国际文献总库”进入, 输入文章标题, 即可查询

投稿请点击: <http://www.hanspub.org/Submission.aspx>

期刊邮箱: nst@hanspub.org