

**Государственное образовательное учреждение  
высшего профессионального образования  
САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ  
ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ**

---

*На правах рукописи*

04201351889



ЛЕБЕДЕВ  
Леонид Эдуардович

МОДЕЛЬ ОЦЕНКИ РАДИОНУКЛИДОВ ЙОДА В ВЫБРОСАХ ПРИ  
ТЯЖЕЛЫХ АВАРИЯХ НА АЭС С ВВЭР И ЕЁ РЕАЛИЗАЦИЯ В  
ИНТЕГРАЛЬНОМ КОДЕ

Специальность 05.14.03 – Ядерные энергетические установки,  
включая проектирование, эксплуатацию и вывод из эксплуатации

ДИССЕРТАЦИЯ  
на соискание ученой степени  
кандидата технических наук

НАУЧНЫЙ РУКОВОДИТЕЛЬ –  
доктор технических наук,  
БЕЗЛЕПКИН В.В.

Санкт-Петербург – 2012

## СОДЕРЖАНИЕ

Введение .....	5
<b>1 Анализ методик оценки выброса радиоактивного йода .....</b>	<b>9</b>
1.1 Руководство по безопасности РБ-020-01 .....	9
1.2 Модель НИЦ «Курчатовский институт» .....	11
1.3 Оценка распределения йода при авариях на основе рекомендаций .....	11
1.4 Характеристика йодного кода IODE .....	12
1.4.1 Перенос летучих форм йода между раствором приемка и атмосферой контейнера .....	12
1.4.2 Конденсация пара на поверхностях контейнера и водной поверхности .....	14
1.4.3 Адсорбция и десорбция йода на поверхностями .....	14
1.4.4 Радиолитические и гидролитические реакции йода .....	16
1.4.5 Реакции йода с органическими материалами и соединениями .....	18
1.4.6 Ввод данных .....	19
1.5 Характеристика йодного кода IMPAIR .....	21
1.5.1 Радиолитическое окисление йодид-иона в водной фазе .....	22
1.5.2 Межфазный массоперенос летучих форм йода и осаждение на поверхностях .....	23
1.5.3 Реакции йода в газовой фазе .....	23
1.5.4 Интеграция кода IMPAIR в интегральный код FIPLOC .....	25
1.6 Характеристика йодной модели LIRIC .....	27
1.6.1 Радиолитические реакции йода в водной фазе .....	28
1.6.2 Влияние органических примесей и ионов металлов на поведение йода в водной фазе .....	29
1.7 Йодный модуль IMOD 1.0 .....	31
1.8 Характеристика йодного кода INSPECT .....	32
1.9 Сравнение йодных модулей и кодов IODE, IMPAIR, LIRIC, INSPECT .....	34
<b>2 Разработка и модернизация моделей .....</b>	<b>38</b>
2.1 Цели и задачи йодного модуля .....	38
2.2 Модернизация блока динамики йодных форм в жидкой фазе .....	43

2.2.1 Модернизация жидкостной кинетики.....	43
2.2.2 Модель оценки концентрации ионов водорода в аварийном бассейне .....	47
2.2.2.1 Анализ состава среды в ЗО при аварии .....	47
2.2.2.2 Модель расчета значений рН.....	54
2.2.2.3 Основное уравнение для расчета рН и его решение .....	63
2.2.3Модель сорбции йода на шламе .....	69
2.2.4 Поверхности в водной фазе .....	72
2.2.4.1 Осаждение йода на нержавеющей стали .....	72
2.2.4.2 Адсорбция йода полимерными покрытиями в водной фазе .....	73
2.3 Разработка и модернизация блока динамики газовых форм .....	75
2.3.1 Механизм образования и расчет скорости образования азотной кислоты .....	76
2.3.2 Образование соляной кислоты .....	78
2.3.3 Реакции озона в атмосфере контейнента .....	80
2.3.4 Восстановление $I_2$ водородом и радиолитическое разложение $I_2$ .....	86
2.3.5 Образование и разложение йодорганических соединений в атмосфере контейнента.....	87
2.3.6 Адсорбция и десорбция летучих форм йода поверхностями в атмосфере контейнента.....	89
2.4 Модель массопереноса .....	90
<b>3 Программная реализация .....</b>	<b>92</b>
3.1 Структура йодного модуля .....	92
3.1.1 Алгоритм построения системы кинетических уравнений в расчетах динамики форм йода.....	92
3.1.2 Описание численных методов использованных при программировании.....	95
3.1.3 Модернизированная структура программы расчета .....	97
3.2 Взаимодействие йодного модуля с генеральным тяжелоаварийным кодом .....	99
3.2.1 Описание кода КУПОЛ-М .....	99
3.2.2 Алгоритм взаимодействия с кодом КУПОЛ-М .....	100
3.2.3 Компьютерный код.....	104
3.2.4 Исходные данные для расчетов.....	104

<b>4 Тестовые расчеты разработанного модуля .....</b>	<b>107</b>
4.1 Тестовые расчеты концентрации ионов водорода .....	107
4.1.1 Статическая модель .....	107
4.1.2 Динамическая модель .....	110
4.2 Тестовые расчеты сорбции на шламе .....	119
4.3 Тестовые расчеты распределения йода .....	130
 Заключение .....	141
Список основных сокращений .....	143
Список использованных источников .....	144
Приложение А. База констант и уравнений для расчетов .....	151
Приложение Б. Термины и определения для модели pH.....	162

## ВВЕДЕНИЕ

Анализ радиационных последствий тяжелых аварий, связанных с медленным ростом давления в контейнере, используется в проектах АЭС с ВВЭР для разработки плана защитных мероприятий для населения и обоснования размеров зон планирования обязательной (экстренной) эвакуации/защитных мероприятий для населения в начальный период радиационной аварии. Размеры зон определяются на основе критерии радиационной безопасности, регламентированных нормативными документами.

Эффективная доза за первые 10 суток аварии формируется, в основном, радионуклидами йода и инертными радиоактивными газами (ИРГ) за счет внешнего облучения от радиоактивного облака и внутреннего облучения при ингаляции. Радиоактивный йод также полностью формирует дозу на критический орган – щитовидную железу.

Анализ поведения радиоактивного йода в условиях тяжелой аварии показал, что йод поступает в контейнер из системы первого контура преимущественно в виде аэрозолей CsI (~95 %); летучие формы – I, I<sub>2</sub>, HI – составляют не более 5 % от массы всего йода, вышедшего из активной зоны. Содержание органических соединений йода не превышает 0,1 %.

При взаимодействии с водной средой контейнера (влажный пар, конденсат на поверхностях, аварийный бассейн) аэрозоли CsI растворяются с образованием йодид-иона. Дальнейшее взаимодействие йодид-иона с продуктами радиолиза воды, органическими примесями ведет к образованию летучих форм (молекулярный йод, атомарный йод, метилийодид). Проникая через неплотности защитной оболочки (ЗО), летучие формы радиоактивного йода поступают в окружающую среду. Поэтому важной технической задачей является уменьшение концентраций продуктов деления (ПД), в том числе и йода, в атмосфере контейнера.

Поведение и транспорт радиоактивного йода в помещениях контейнера при авариях определяется рядом процессов и механизмов, которые влияют на концентрацию и соотношение различных форм йода в газовой и водной фазах. На ранней фазе начального периода аварийного режима термодинамическое равновесие между формами йода не достигается. Поэтому для определения изменения концентрации и соотношения форм йода во времени и распределения его между фазами по помещениям контейнера необходимо моделировать все основные протекающие процессы в функции от времени.

Эта задача требует создания компьютерной программы, которая может моделировать все важнейшие кинетические явления. Компьютерные коды позволяют моделировать и предсказывать поведение йода при различных типах аварий и режимов, предоставляют информацию для обоснования стратегии ликвидации последствий аварий и их предотвращения, а также для целей лицензирования новых проектов энергетических реакторов и обоснования их радиационной безопасности.

Для моделирования аварий на АЭС с реактором ВВЭР разрабатывается российский тяжелоаварийный код СОКРАТ. Он содержит код КУПОЛ-М позволяющий рассчитывать теплогидравлические параметры в контейнере. Новая версия кода СОКРАТ/ВЗ содержит модуль оценки накопление ПД в активной зоне реакторной установки, транспорт ПД в первом контуре и выход в атмосферу контейнера. Однако, код КУПОЛ-М не имеет модулей расчета поведения аэрозолей и химии йода. Разработанный модуль в составе кода КУПОЛ-М, дополненный аэрозольной частью, позволяет определять выход радионуклидов за пределы ЗО.

Существующие зарубежные йодные коды (IODE, IMPAIR, LIRIC и др.), реализующие модели прогнозирования поведения и межфазного распределение йода при авариях в контейнере АЭС с PWR, не применимы (без существенных доработок) на реакторах типа ВВЭР. Зарубежные модели и расчетные коды создавались для реакторов типа PWR и BWR, имеющих существенное отличие от отечественных реакторов: различные типы водно-химических режимов (ВХР), конструкционных материалов, защитных покрытий, отсутствие устройств локализации расплава (УЛР) с жертвенным материалом, различные составы растворов систем аварийного охлаждения зоны (САОЗ) и др. Таким образом, состав образующихся аэрозолей и водных сред, а также химических примесей различны.

Оценки выхода йода из ЗО в окружающую среду при тяжелых авариях выполняются в ряде российских организаций, таких как РНЦ "Курчатовский институт", ОАО «НИКИЭТ», ОАО «ГНЦ НИИАР», ОАО «ВТИ», ФБУ «НТЦ ЯРБ», ИБРАЭ РАН, но публикаций по разрабатываемым кодам, результатам расчетов и сравнения с зарубежными аналогами крайне мало.

**Цель работы** заключается в создании модели и расчетного кода для прогнозирования радиационных и экологических последствий аварийных выбросов радиоактивного йода при тяжелой аварии на АЭС с реактором ВВЭР.

Для достижения намеченной цели были поставлены и решены следующие основные задачи:

- выполнен анализ существующих зарубежных моделей для оценки летучести йода;
- разработаны алгоритмы оценки концентраций различных летучих форм йода в двухфазных средах в контейнере;
- выполнены экспериментальные исследования коэффициента распределения йода при различных температурах;
- разработана и апробирована методика расчета концентрации ионов водорода (pH) в аварийном приемнике;
- выполнены экспериментальные исследования концентраций ионов водорода для растворов соответствующих по составу водным средам в контейнере;
- на основе теоретических и экспериментальных исследований разработана методика сорбции йода на железооксидном шламе;
- разработана модель сорбции/десорбции летучих форм йода на поверхностях оборудования и строительных конструкциях в условиях, характерных для тяжелых аварий;
- разработан интерфейс для включения йодного модуля в тяжелоаварийный код и выполнены тестовые расчеты.

**Научная новизна работы** заключается в следующем:

- создание модели динамики поведения радиоактивного йода при тяжелых авариях на АЭС с реактором ВВЭР;
- в разрабатываемой модели динамики физико-химических форм йода при тяжелой аварии на АЭС учитывается массоперенос химических примесей и влияние их на летучесть йода;
- в описании динамики форм йода в газовой фазе контейнера впервые учтены процессы радиолиза водяного пара и взаимодействие газообразных компонентов (водород, окислы азота, озон и др.) между собой, подробно описаны процессы взаимодействия молекулярного йода с продуктами радиолиза водяного пара и с компонентами газовой смеси в атмосфере контейнера;

— разработан и верифицирован йодный модуль, предназначенный для расчета распределения летучих форм йода между аварийным приямком и атмосферой контейнера при тяжелой аварии.

**Практическая ценность** работы определяется тем, что:

- реализованные методики в виде комплекса программ позволяют подтвердить консервативность инженерных оценок для АЭС с ВВЭР;
- разработанный йодный модуль в составе интегрального тяжелоаварийного кода позволяет получить реалистичные исходные данные по выходу радионуклидов йод в окружающую среду для расчета дозовых нагрузок на персонал и население при тяжелых авариях;
- расчет выброса йода в окружающую среду при авариях с учетом особенностей АЭС с ВВЭР позволяет обосновать эффективность и оптимизировать технические меры по управлению тяжелыми авариями.

**Достоверность и обоснованность** результатов работы подтверждается: физической обоснованностью разработанных математических моделей и исходных данных для расчетов; использованием апробированных методик исследований; удовлетворительным согласованием расчетных данных с экспериментальными данными автора и других исследователей.

**Автор защищает:** новую модель реалистической оценки динамики поведения летучих форм йода в двухфазных системах в контейнере при тяжелых авариях; результаты теоретических и экспериментальных исследований.

**Личный вклад автора** в постановке задач исследований и разработке алгоритмов их решения; разработке математических моделей; выборе основных методов решения; разработке компьютерного кода, реализующего модели и алгоритмы; внедрение разработанного модуля в интегральный код; проведение верификационных расчетов.

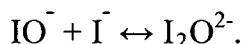
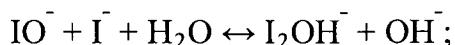
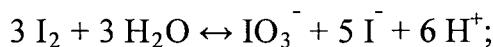
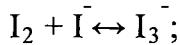
По результатам выполненных исследований опубликовано 6 работ, в т. ч. 1 – в изданиях из перечня ВАК. Основные положения и отдельные результаты работы обсуждались и получили одобрение на семинарах и конференциях различного уровня, включая международные.

# 1 АНАЛИЗ МЕТОДИК ОЦЕНКИ ВЫБРОСА РАДИОАКТИВНОГО ЙОДА

## 1.1 Руководство по безопасности РБ-020-01

Руководство по безопасности РБ-020-01 «Методика оценки выбросов соединений йода в атмосферу при авариях на АЭС с реактором ВВЭР» [1] представляет собой российскую методику, основанную на уравнениях материального баланса продуктов деления и учитывающую массоперенос между газовой и жидкой фазами, между поверхностями и газовой/водной фазами. Методика не учитывает практически ни радиолитических, ни химических реакций йода, так же не рассматривает физико-химические превращения радионуклидов в газовой фазе.

Основной процесс образования молекулярного йода является гидролиз йода, для описания процесса используется набор реакций, предложенный Эгглentonом [2]:



При этом предполагается, что только первые четыре реакции имеют место и только молекулярный йод является летучим соединением. На основе этих допущений уравнение для расчета коэффициента распределения будет иметь следующий вид:

$$P = \frac{[I_2]_{aq} + (1 + 2K_2[I_2]_{aq}[K_3/[H^+] + K_4])^{1/2}(1/[I_2]_{aq} + K_2)^{-1/2}}{[I_2]_{gas}/K_1}, \quad (1.1)$$

где:  $[I_2]_{aq}$  – концентрация молекулярного йода в водной среде,  $[I_2]_{gas}$  – концентрация молекулярного йода в газовой среде,  $K_1$  – равновесная скорость первой реакции,  $\lg K_1 = -92,6 + 5760,0/T + 30,37 \lg T$ ;  $K_2$  – равновесная скорость второй реакции,  $\lg K_2 = 550,0/T + 7,355 - 2,5751 \lg T$ ;  $K_3$  – равновесная скорость третьей реакции,  $\lg K_3 = -13929/T - 44,764 + 0,070692T$ ;  $K_4$  – равновесная скорость четвертой реакции,  $\lg K_4 = 4,226 \cdot 10^{-9} \exp(-3474/RT)$ .

В методике РБ-020-01 изложены общие подходы к математическому моделированию переноса продуктов деления, в том числе соединений йода. Представлены рекомендуемые к использованию значения эффективности абсорбции. Для невысоких температур (до 50 °C) и концентрации йода ( $10^{-5} \dots 10^{-7}$  Кй/см<sup>2</sup>) используется формула (1.2):

$$K_d = (0,1/a^{0,27}) \exp(-5330/T), \quad (1.2)$$

где  $a$  — поверхностная концентрация, Кй/см<sup>2</sup>;  $T$  — температура поверхности, К.

Для температур, превышающих 50 °C, и высоких концентраций (в пределах  $10^{-3} \dots 10^{-2}$ ) предлагается использовать фиксировано значение  $K_d$ , равное  $10^{-7}$  с<sup>-1</sup>. Для более низких концентраций используется формула, которая занижает  $K_d$  в 5...10 раз по сравнению с экспериментальными значениями (1.3):

$$K_d = (0,1/a^{0,27}). \quad (1.3)$$

В методике РБ-020-01 рассмотрены только взаимодействия органических форм йода с химическими примесями. Предполагается, что при работе активных и пассивных систем безопасности (спринклерной системы, барбатажных устройств и др.) реакции неорганических соединений йода достаточно медленные и не вносят существенный вклад динамику радиоактивных форм йода. В качестве единственного представителя органических соединений рассмотрен йодистый метил CH<sub>3</sub>I. Поэтому рассмотрены только следующие типы реакций CH<sub>3</sub>I в водном растворе с химическими примесями:

- гидролиз CH<sub>3</sub>I в водном растворе;
- реакции CH<sub>3</sub>I с ионами OH<sup>-</sup>;
- реакции CH<sub>3</sub>I с гидразином;
- реакции CH<sub>3</sub>I с тиосульфатом натрия S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Методика предназначена в качестве руководства при разработке алгоритма расчета массопереноса продуктов деления и анализа радиационных последствий проектных аварий на конкретном реакторном блоке. Методику не рекомендовано применять для за-проектных аварий с плавлением активной зоны, так как в этих условиях характеристики процессов переноса и взаимодействия продуктов деления со средами недостаточно обоснованы экспериментально [1].

Для использования методики необходимо создавать соответствующий код и обосновывать используемые в нем коэффициенты.

## 1.2 Модель НИЦ «Курчатовский институт»

Модель поведения йода, разработанная в НИЦ «Курчатовский институт», осуществляет интегральную оценку изменений межфазного коэффициента распределения йода в зависимости от  $pH$ , редокс-потенциала водной среды и присутствия в воде химических примесей. Модель учитывает сорбцию йода поверхностями в газовой и водной фазах и перенос конденсируемых форм из газовой в водную с конденсатом водяного пара.

Следует отметить, что доступных публикаций описания этого кода нет.

## 1.3 Оценка распределения йода при авариях на основе рекомендаций

Анализы, выполненные рабочей группой по изучению поведения йода при авариях на АЭС с PWR и ВВЭР (Committee on the Safety of Nuclear Installation, ECOD, Nuclear Energy Agency), показали, что снижение содержания летучих форм йода, в том числе органических, в атмосфере контейнмента и в аварийном сбросе может быть гарантировано проектом, если уровень  $pH$  атмосферы и воды приемника в контейнере контролируется и поддерживается в диапазоне 7,0...9,5 [3,4]; в этом случае конверсия  $I^-$  в  $I_2$  минимальна и образование йодорганических соединений сводится к минимуму.

Так же согласно европейским рекомендациям для легководных атомных станций [4] при поддержании  $pH$  аварийного бассейна выше 7,0 можно предполагать, что распределение йода будет следующим:

- 95,00 % (в основном CsI);
- 4,85 % элементарный йод и HI;
- 0,15 % органический йод.

На основании вышеизложенного, оценка распределения в контейнере сводится к надежному обоснованию значения  $pH$  водной среды контейнера при развитии аварии с выходом расплава АЗ за пределы корпуса реактора в соответствии с выбранным сценарием. При анализе кислотности среды, согласно европейским рекомендациям для легководных атомных станций [4], необходимо учитывать изменение во времени концентрации следующих веществ:

- борная кислота  $H_3BO_3$ ;
- CsOH и бораты Cs;
- HI (кислота);
- основных добавок для поддержания  $pH$ ;

- поглощение водой CO<sub>2</sub> с образованием угольной кислоты;
- радиолиз воды и воздуха с образованием азотной кислоты;
- продукты взаимодействия расплава с бетоном (K<sub>2</sub>O, Na<sub>2</sub>O и CaO)
- пиролиз и радиолиз продуктов из органических материалов.

Такой подход к оценке концентраций йода в атмосфере контейнента при авариях является консервативным и не учитывает изменение концентрации летучих форм йода в течение аварии, а также влияние на распределение йода новых систем и технических решений, применяемых в проектах АЭС нового поколения (например, СПОТ ЗО).

#### **1.4 Характеристика йодного кода IODE**

IODE – полуэмпирический код, который использует хорошо известные простые химические реакции и феноменологическое приближение для сложных реакций, когда механистическое решение трудно реализовать (реакции радиолитического окисления йодид-иона, образования органических соединений йода) [5]. Код IODE (версия 4.2) моделирует поведение йода в контейнменте при авариях на реакторах PWR и BWR, являясь при этом частью системы кодов ESCADRE. IODE рассчитывает концентрацию форм йода в газовой фазе, растворе приемка и количество йода, необратимо поглощенного различными поверхностями в каждом помещении контейнмента для различных сценариев аварий.

Код IODE моделирует термальные и радиолитические реакции ряда форм йода (I, I<sub>2</sub>, HOI, IO<sub>3</sub><sup>-</sup>, AgI) в водном растворе, образование и разложение органических форм йода (CH<sub>3</sub>I – единственная рассматриваемая органическая форма йода) и массоперенос летучих форм I<sub>2</sub> и CH<sub>3</sub>I (межфазный массоперенос раствор – атмосфера, адсорбция-десорбция на поверхностях, растворение в конденсирующемся паре и вымывание в приемок). Основные процессы, рассчитываемые в коде, представлены ниже.

##### ***1.4.1 Перенос летучих форм йода между раствором приемка и атмосферой контейнмента***

Массовый поток  $\Phi$  [5] химических форм через поверхность раздела может быть записан как:

$$\Phi = \int_{Ae} J dS , \quad (1.4)$$

где  $J$  – вектор массового потока на единицу площади;  $A_e$  – площадь поверхности, разделяющей среды;  $dS$  – единичный вектор поверхности.

Транспорт через поверхность  $A_e$  обусловлен молекулярной диффузией, поэтому из закона диффузии Фика следует, что вектор материального потока равен:

$$\vec{J} = -D \vec{\text{grad}} C, \quad (1.5)$$

где  $D$  – коэффициент диффузии;  $C$  – массовая концентрация химической формы.

Межфазный массоперенос является сложным процессом и для его описания развита двухпленочная модель:

Газовый объем → газовый пограничный слой → пленка жидкости на поверхности раздела → объем жидкости.

Предполагается, что объемы газа и жидкости интенсивно перемешиваются в аварийных условиях, и поэтому существует однородный градиент концентрации через поверхность раздела  $A_e$ . Концентрации  $i$ -той формы йода в поверхностных пленках  $C_{r^*}$  и  $C_{x^*}$  – неизвестны, но предполагается, что равновесие устанавливается очень быстро, так что обменивающаяся газообразная форма подчиняется закону Генри:

$$1/H = C_{x^*}/C_{r^*}, \quad (1.6)$$

где  $H$  – константа Генри.

Код IODE рассматривает в качестве переносимых форм  $I_2$  и  $CH_3I$ , так что общий поток  $\Phi_I$  через границу раздела:

$$\Phi_I = 2\Phi_{I2} + \Phi_{CH_3I}, \quad (1.7)$$

где  $\Phi_{I2}$  – поток  $I_2$  через границу раздела фаз;  $\Phi_{CH_3I}$  – поток  $CH_3I$  через границу раздела.

Экспериментальные значения коэффициента распределения  $1/H$  как функция температуры жидкой фазы определяются с использованием известных эмпирических формул. Коэффициенты диффузии  $I_2$  и  $CH_3I$  в газовой фазе вычисляются в коде, исходя из теории обычной диффузии в газах низкой плотности. Зная  $1/H$  и  $D$ , можно рассчитать коэффициенты массопереноса для  $I_2$  и  $CH_3I$ . Общий коэффициент массопереноса для йода и метилйодида либо рассчитывается кодом, либо вводится пользователем. Если это значение вводится пользователем, то должны быть введены две величины общего коэффициента массопереноса: одна – для переноса летучих форм из раствора в атмосферу, другая – для переноса летучих форм из атмосферы в раствор приямка.

Рассчитываемое кодом значение общего коэффициента массопереноса основано на аналогии с теплопереносом.

В коде IODE используют значения общего коэффициента межфазного массопереноса, равное  $1,1 \cdot 10^{-4}$  м/с для  $I_2$  и  $CH_3I$  при  $130^\circ C$ ;  $6,8 \cdot 10^{-5}$  м/с при  $90^\circ C$  и  $2 \cdot 10^{-6}$  м/с при  $40^\circ C$  [6]. Коэффициенты распределения для двух летучих форм йода и их температурные зависимости задаются в коде следующими выражениями:

$$H(I_2) = 231,285 \exp(1,65017 \cdot 10^{-4} (T - 571,243)(T - 273,15)) \quad (1.8)$$

$$H(CH_3I) = \exp(-6,97 + 2641/T) \quad (1.9)$$

#### ***1.4.2 Конденсация пара на поверхностях контейнмента и водной поверхности***

В условиях конденсации пара поток массы в направлении поверхности должен повысить удаление паров йода, включая молекулярный йод и органические йодиды, в жидкий слой на поверхностях. Если предположить, что газы идеальные, то уравнение потока газа к поверхности A можно выразить формулой:

$$\Phi_A = V_g dC_A/dt = k_s C_A, \quad (1.10)$$

где  $k_s$  – константа конденсации, выражаемая формулой  $k_s = \eta_s R T_g / (M_v P_v)$ , при этом  $\eta_s$  – масса пара, сконденсированная на стенах контейнмента и на поверхностях воды в единицу времени.

В коде принято, что с паром конденсируются газы, включая молекулярный йод, метилйодид, гипоийодистую кислоту ( $HOI$ ), алкилрадикалы ( $R$ ) и алканы ( $RCH_3$ ), так же как аэрозоли, содержащие формы йода –  $I^-$ ,  $IO_3^-$ ,  $AgI$ . Предположено, что конденсат, образующийся на стенах контейнмента, целиком стекает в приемник, атмосфера хорошо перемешивается, так что константа конденсации одинакова для всех конденсируемых форм. Масса конденсируемого пара в единицу времени вводится пользователем.

#### ***1.4.3 Адсорбция и десорбция йода поверхностями***

Явление адсорбции – процесс двухступенчатый. Сначала молекулы йода диффундируют через атмосферу к поверхности и далее они адсорбируются на поверхности. Если лимитирующей стадией является диффузия в атмосфере, тогда коэффициент адсорбции близок к коэффициенту массопереноса йода в атмосфере. Если лимитирующей стадией является адсорбция, то коэффициент адсорбции определяется скоростью адсорбции  $I_2$  на поверхности. В последнем случае коэффициент адсорбции зависит от типа поверхности (сталь, бетон, краска). Адсорбция может иметь физическую или химическую природу, быть обратимой или необратимой.

В общем случае поток молекулярного йода  $\Phi$ , адсорбируемого поверхностью A:

$$\Phi = K_S \cdot A \cdot C_{I2}, \quad (1.11)$$

где  $C_{I2}$  – концентрация молекулярного йода в газовой или жидкой фазе;  $K_S$  – общий коэффициент адсорбции на поверхности.

Если адсорбция обратима, йод десорбируется с поверхности. Поток десорбируемого молекулярного йода  $\Phi_d$  может быть выражен следующим образом:

$$\Phi_d = -K_{des} m_{I2d} / M_{I2} = -K_{des} n_{I2d}, \quad (1.12)$$

где  $n_{I2d}$  и  $m_{I2d}$  – число молей и масса йода, адсорбированного на поверхности соответственно;  $M_{I2}$  – общая масса йода в водной/газовой фазе;  $K_{des}$  – скорость десорбции, зависящая от природы поверхности и от характера адсорбции йода.

Код позволяет рассчитывать адсорбцию-десорбцию йода на трех типах поверхностей – бетоне, стали и окрашенных поверхностях. Пользователь вводит для каждого типа поверхности коэффициент адсорбции и скорость десорбции. Код рассчитывает поток адсорбции-десорбции  $I_2$  на всех поверхностях:

В газовой фазе  $\Phi_g^T$ :

$$\Phi_g^T = \Sigma (K_{Sg} S_g C_{I2g} - K_{dg} n_{I2dg}). \quad (1.13)$$

В водной фазе  $\Phi_l^T$ :

$$\Phi_l^T = \Sigma (K_{Sl} S_l C_{I2l} - K_{desl} n_{I2dl}). \quad (1.14)$$

Следует отметить, что адсорбция других форм, кроме  $I_2$ , кодом не моделируется.

Дифференциальное уравнение для расчета скорости изменения концентрации йода в газовой фазе, в моль/дм<sup>3</sup>:

$$(1/S_g) d[I_2]_g / dt = -(1/V_g) k_{ads[I2]g} + (1/V_g) k_{des[I2]s}, \quad (1.15)$$

где  $S_g$  – площадь поверхности в газовой фазе;  $V_g$  – объем газовой фазы;  $k_{ads}$ ,  $k_{des}$  – константы скорости адсорбции и десорбции йода.

Скорость адсорбции на окрашенной поверхности из паровоздушной фазы в условиях конденсации пара принята равной  $10^{-2}$  м/с, в сухих условиях –  $10^{-3}$  м/с или ниже для температур, ожидаемых в случае аварии ( $10^{-4}$  м/с при 40 °C,  $10^{-3}$  м/с при 90 °C). Скорость десорбции в газовой фазе –  $10^{-6} \dots 6 \cdot 10^{-7}$  с<sup>-1</sup>. На поверхности нержавеющей стали скорость адсорбции в сухих условиях –  $10^{-4}$  м/с, скорость десорбции –  $10^{-6}$  с<sup>-1</sup> [7].

В водной фазе коэффициент скорости адсорбции на окрашенной поверхности –  $4 \cdot 10^{-6}$  м/с, ( $10^{-4}$  м/с при 90 °C,  $10^{-5}$  м/с при 40 °C), на стали –  $1,4 \cdot 10^{-6}$  м/с, скорость десорбции –  $2 \cdot 10^{-6}$  и  $10^{-7}$  с<sup>-1</sup> соответственно [6].

Показано, что в условиях конденсации пара при соответствующей аварийному режиму температуре адсорбция  $I_2$  на стали пренебрежимо мала вследствие конверсии  $I_2$  в  $\bar{I}$  в пленке конденсата из-за образования металл-йодида по реакции с поверхностью.

#### **1.4.4 Радиолитические и гидролитические реакции йода**

Гидролиз молекулярного йода моделируется в коде IODE тремя реакциями. Первая из них – относительно быстрая реакция [7]:



$$d[I_2]/dt = -d[HOI]/dt = -k[I_2] + k[\bar{I}][HOI][H^+], \quad (1.17)$$

где  $k$  – константа скорости прямой реакции (1.16), (для 25 °C равна 3,0  $s^{-1}$ );  $k$  – константа скорости обратной реакции (1.16), вычисляемая по формуле (1.18).

$$\bar{k} = k/K_{16}, \quad (1.18)$$

где  $K_{16}$  – константа равновесия реакции (1.16),  $\log K_{16} = -5,634 \cdot 10^5/T^2 + 5,757 \cdot 10^2/T - 7,893$ .

Диссоциация HOI в коде рассматривается как очень быстрая реакция с мгновенным достижением равновесия:



$$K_{17} = [OI^-][H^+]/[HOI], \quad (1.20)$$

$$\log K_{17} = -80670/T + 2800,48 + 0,7335T - 1115,1\log T. \quad (1.21)$$

Третья реакция – медленное диспропорционирование HOI:



$$d[HOI]/dt = -3d[IO_3^-]/dt = -k[HOI]^2 - 3\bar{k}[IO_3^-][\bar{I}][H^+]^2, \quad (1.23)$$

где  $\bar{k}$  – константа скорости обратной реакции ( $1,1 \cdot 10^5 M^{-3}s^{-1}$  при 25 °C);  $k$  – константа скорости прямой реакции (табулируется в программе как функция  $pH$ ).

Еще одна термальная реакция, моделируемая в IODE, это медленное окисление йодид-иона кислородом, растворенным в растворе приямка. Эта реакция не вносит заметного вклада в химию йода в условиях радиолиза. Хотя вероятно, что химия йода, представленная несколькими реакциями, на самом деле более сложна, но указанные реакции в достаточной мере описывают гидролитическое поведение йода. Летучесть йода в большей мере чувствительна к изменениям параметров реакций с продуктами радиолиза воды, чем к термальным реакциям йода.

Из всех реакций йода с продуктами радиолиза воды особенно важны две реакции, влияющие на летучесть йода. Первая реакция – окисление йодид-иона радикалами  $\text{OH}^{\cdot}$ , являющимися первичными продуктами радиолиза воды, до радикала  $\text{I}^{\cdot}$  с последующей рекомбинацией радикалов с образованием  $\text{I}_2$ :



Вторая реакция – восстановление  $\text{I}_2$  продуктами радиолиза воды, особенно восстановление свободного йода ( $\text{I}_2/\text{HOI}/\text{OI}^-$ ) перекисью водорода и  $\text{O}_2^-$ , который образуется в аэрированных водных растворах по реакции растворенного кислорода с сольватированным электроном:



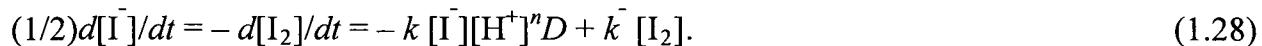
Реакция (1.24) ответственна за значительное повышение летучести йода при облучении, в то время как вторая реакция может объяснить наблюдающуюся зависимость летучести от  $pH$  водной среды. Реакции (1.25) и (1.26) имеют сильную обратную зависимость от концентрации ионов водорода, что означает снижение скорости восстановления йода с понижением  $pH$  и сохранение концентрации летучего молекулярного йода.

Все сложные радиолитические и химические реакции йода при облучении водной среды моделируются в коде IODE двумя реакционными схемами [5, 8, 9].

Первая реакция – радиолитическое окисление йодида:



Скорость реакции моделируется как:



Для получения соответствия с экспериментальной зависимостью от  $pH$  « $n$ » принято равным 0,5.

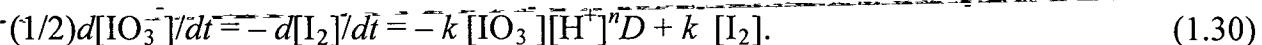
Экспонента реакции окисления йодида  $n$  может иметь более низкое значение – 0,25. Уменьшение  $n$  от 0,5 до 0,25 приводит к повышению концентрации  $\text{I}_2$  в водной и газовой фазах примерно на порядок величины. При этом масса йода на поверхностях в атмосфере контейнента возрастает приблизительно в 6 раз, а концентрация йодида в водной фазе снижается в 2 раза. Таким образом, основным фактором, влияющим на изменение концентрации йода в водной и газовой фазах и адсорбцию поверхностями, является радиолитическое окисление йодида, а также константа скорости осаждения йода

на поверхностях. Значение констант скорости реакции (1.27) на основе экспериментальных данных равно  $k = 10^{-2} \text{ M}^{-0.5} \text{ Гр}^{-1}$ ,  $\bar{k} = 10^{-4} \text{ с}^{-1}$

Вторая реакция – разложение йодата при облучении:



Скорость реакции:



В коде IODE принято, что значения констант  $k$  для реакций (1.27) и (1.29), а также  $\bar{k}$  равны между собой, значения  $n$  также равны.

В настоящее время схема восстановления йодата пересматривается; предполагается, что восстановление протекает до йодид-иона, как принято в коде IMPAIR.

Дополнительно в коде IODE учитываются реакции йода с серебром в водной фазе, приводящие к образованию нерастворимого йодида серебра и, таким образом, связывающего значительную часть йода, что приводит к снижению образования летучих форм.

#### *1.4.5 Реакции йода с органическими материалами и соединениями*

В аварийной ситуации в раствор приямка поступают различные органические загрязнения из красок, масел, кабельной изоляции и др. Органические соединения могут термически и радиолитически взаимодействовать с йодом с образованием органических йодидов. Некоторые из этих йодидов являются летучими, что повышает общее содержание летучих форм йода в атмосфере контейнента. С другой стороны, образование относительно нелетучих йодидов с различными кетонами, спиртами и фенолами может снизить летучесть йода за счет уменьшения количества молекулярного йода в водной среде. При облучении органические соединения легко разлагаются до карбоксикислот, которые могут понижать  $pH$  раствора, что может значительно влиять на летучесть йода.

Вначале в йодный код не были включены гомогенные реакции в газовой фазе, но была заложена возможность моделирования генерации органических соединений и гомогенных реакций в газовой фазе, однако это моделирование упрощено.

Так как сведений об органических йодидах недостаточно, код IODE использует общее наименование и формулу – метилйодид,  $\text{CH}_3\text{I}$ , чтобы представлять все органические йодиды. В коде имеется 5 реакций взаимодействия йода с органическими соединениями и разложения образующегося метилйодида. Это реакции:

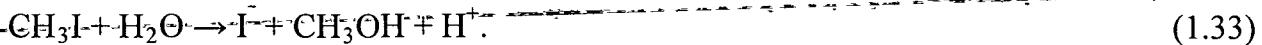
Образование метилйодида:



Разложение метилйодида при облучении:



Гидролиз метилйодида:



Гидролиз метилйодида:



Образование  $CH_3I$  по реакции с окрашенными поверхностями.

Реакция (1.31) может протекать в водной и в газовой фазах, так же как и реакция (1.29). В настоящее время в коде IODE произведена модификация: включена реакция йода в газовой фазе – окисление молекулярного йода озоном, образующимся при облучении:



Образующийся йодат конденсируется на аэрозолях, осаждается вместе с аэрозолями на поверхностях и переносится, в конечном итоге, в раствор приемника.

#### 1.4.6 Ввод данных

Для расчетов в код вводится ряд данных:

- геометрические данные, включающие постоянные (общий объем контейнмента, площадь поверхности водной фазы) и данные, зависящие от времени (объем воды, площадь поверхностей в водной фазе и т.п.);
- термогидравлические данные, как функции времени (состав атмосферы, воды, температура, общее и парциальное давление пара и др.);
- физические данные, содержащие константы (поверхность площади осаждения, скорость адсорбции и десорбции для различных типов поверхности в газовой и жидкой фазах и коэффициенты массопереноса) и параметры, зависящие от времени (скорость утечки из контейнмента, скорость конденсации на поверхности раствора приемника и других поверхностях, источники летучих и аэрозольных форм йода, мощности дозы);
- химические данные – постоянные (начальные концентрации химических форм в газовой фазе и в водной фазе, молярные массы радикалов R, и др.) и зависящие от

времени ( $pH$  раствора приямка, который вводится пользователем). Когда  $pH$  вычисляется кодом, пользователем должны быть введены постоянные данные: исходные концентрации борной кислоты, оснований и сильных кислот, если они образуются. Химические данные включают также определенное количество опций. Для расчетов пользователь имеет возможность активировать только желаемые химические реакции. Например, если система не облучается, тогда все реакции радиолиза не активируются. Пользователь имеет опции, чтобы модифицировать кинетические константы и энергии активации химических реакций.

Код производит в соответствии с химическим составом атмосферы расчет коэффициентов диффузии, вязкости, плотности и теплопроводности (с удельной теплоемкостью) атмосферы, которые необходимы для вычислений потоков переноса йода в системе вода–атмосфера.

В каждом требуемом случае может быть решена система дифференциальных уравнений, для этого используют интегратор “predictor corrector type”, имеющийся в различных кодах ESCADRE. Полученные результаты доступны для последующего графического представления. Эти файлы могут быть обработаны графическим постпроцессором TIC и DRACCAR.

Список химических реакций йода, используемых в коде IODE [5], и выражения для скоростей соответствующих реакций в водной фазе приведены в таблице 1.1.

Таблица 1.1 – Химических реакций йода используемые в коде IODE

Реакция в водной фазе	Скорость реакции
№3. Гидролиз молекулярного йода $I_2 + H_2O \rightleftharpoons HOI + I^- + H^+$	$V(3) = -k_3[I_2] + k_3[I^-][HOI][H^+]$
№4. Диссоциация HOI $HOI \rightleftharpoons OI^- + H^+$	Считается, что соединение устойчивое при $pH 4\dots 9$ .
№5. Диспропорционирование HOI $3HOI \rightleftharpoons IO_3^- + 2I^- + 3H^+$	$V(5) = -k_5[HOI]^2 + 3k_5[IO_3^-][I^-][H^+]^2$
№6. Окисление $I^-$ кислородом в воде $2I^- + 1/2O_2 + 2H^+ \rightleftharpoons I_2 + H_2O$	$V(6) = -k_6[I^-][H^+] + k_6[I_2]$
№7. Радиолитическое окисление $I^-$ $2I^- + hv \rightleftharpoons I_2$	$V(7) = -k_7[I^-][H^+]^{0.5}D + k_7[I_2]$

Реакция в водной фазе	Скорость реакции
№8. Образование $\text{CH}_3\text{I}$ $\text{I}_2 + 2\text{CH}_3 \rightleftharpoons 2\text{CH}_3\text{I}$	$V(8) = -k_8[\text{I}_2][\text{CH}_3] + k_8[\text{CH}_3\text{I}]$
№9. Радиолитическое разложение $\text{CH}_3\text{I}$ $2\text{CH}_3\text{I} + h\nu \rightleftharpoons 2\text{CH}_3 + \text{I}_2$	$V(9) = -k_9[\text{CH}_3\text{I}] D + k_9[\text{I}_2][\text{CH}_3]$
№10. Образование $\text{AgI}$ по реакции $\text{I}^-$ $\text{Ag} + \text{I}^- \rightleftharpoons \text{AgI}$	$V(10) = -k_{10}[\text{I}^-] A_{tot}/V + [\text{AgI}]D + k_{10}[\text{Ag}]SM,$ где $A_{tot}$ – полная геометрическая поверхность серебра, $S$ – удельная площадь серебра, $M$ – молярная масса серебра, $V$ – объем приямка.
№11. Образование $\text{AgI}$ по реакции $\text{I}_2$ $2\text{Ag} + \text{I}_2 \rightleftharpoons 2\text{AgI}$	$V(11) = -k_{11}[\text{I}_2][\text{Ag}]S + k_{11}[\text{AgI}]$
№12. Гидролиз $\text{CH}_3\text{I}$ $\text{CH}_3\text{I} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{I}^- + \text{CH}_3\text{OH} + \text{H}^+$	$V(12) = -k_{12}[\text{CH}_3\text{I}] + k_{12}[\text{I}^-][\text{H}^+]$
№13. Гидролиз $\text{CH}_3\text{I}$ с участием иона $\text{OH}^-$ $\text{CH}_3\text{I} + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{I}^- + \text{CH}_3\text{OH}$	$V(13) = -k_{13}[\text{CH}_3\text{I}] 10^{-14}/[\text{H}^+] + k_{13}[\text{I}^-]$
№14. Радиолитическое разложение $\text{IO}_3^-$ $\text{IO}_3^- + h\nu \rightleftharpoons \text{I}^- + 3/2 \text{O}_2$	$V(14) = -k_{14}[\text{IO}_3^-] D + k_{14}[\text{I}^-]$
№15. Образование $\text{CH}_3\text{I}$ по реакции с поверхностью	$V(15) = S/V(k_{15}k_{15}^{rad}D)(2[\text{I}_2] + [\text{I}^-]),$ $k_{15} = 5,317 \cdot 10^{-11} \text{ м} \text{с}^{-1} \text{М}^{-n},$ $k_{15}^{rad} = 1,0 \cdot 10^{-5} \text{ м ГР}^{-1} \text{М}^{-n},$ $n = 0,24.$

### 1.5 Характеристика йодного кода IMPAIR

Компьютерный код IMPAIR (Iodine Matter, Partitioning And Iodine Release) моделирует физические и химические процессы в одном и более помещениях контейнмента PWR в течение гипотетической аварии. Основные физические и химические модели были разработаны в более ранней версии IMPAIR для единичного помещения (Швейцария). В этой версии кода вычисляли поведение йодных форм в сухом помещении, транспорт форм между помещениями и реализацию форм йода в окружающую среду. Код моделировал 4 газофазных и 17 жидкофазных химических процессов, а также 16 физических процессов в контейнере.

Моделирование в коде IMPAIR осуществляется на основе феноменологического подхода к обработке химии йода. Феноменологическое моделирование основано на корреляции с данными, полученными из интегральных экспериментов. Для представления

суммарного эффекта большого числа конкурирующих и последовательных реакций используются относительно простые модели, включающие небольшое число эмпирических уравнений. Главным достоинством применения этого метода по сравнению с детальным механистическим моделированием является быстрота расчетов, что особенно важно для моделирования поведения и транспорта йода между многими помещениями. Главным недостатком метода является то, что адекватность модели ограничена базой экспериментальных данных, на которых основывается код.

### *1.5.1 Радиолитическое окисление йодид-иона в водной фазе*

Код IMPAIR использует простые эмпирические уравнения для моделирования общего эффекта большого числа реакций радиолитического окисления йодид-иона и восстановления йодат-иона. Константы скорости и экспоненты уравнений для прямой и обратной реакций уточняют до достижения совпадения вычисленной и измеренной концентрации йодида в исследуемой области  $pH$ .

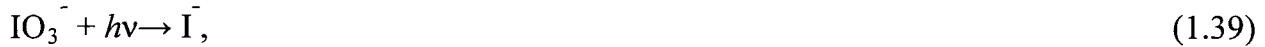
Окисление йодид-иона представлено в коде IMPAIR, как и в коде IODE реакций [10,11]:



$$-d[\text{I}_2]/dt = -k_{32}[\text{I}^-][\text{H}^+]^n D + k_{32}[\text{I}_2], \quad (1.37)$$

$$\left. \begin{array}{l} k_{32}=2,30 \cdot 10^{-4} (\text{mol/l})^{-0,4} D^{-1}, \\ k_{32}=2,00 \cdot 10^{-7} \text{ c}^{-1}. \end{array} \right\} \quad (1.38)$$

Восстановление йодат-иона протекает до йодид-иона, а не до молекулярного йода, как в коде IODE:



$$-d[\text{IO}_3^-]/dt = k_{35}[\text{IO}_3^-]^{1,3} D, \quad (1.40)$$

$$k_{35}=5,10 \cdot 10^{-5} (\text{mol/l})^{-0,3} D. \quad (1.41)$$

Альтернативными значениями констант скорости являются:

$$\left. \begin{array}{l} k_{32}=4,0 \cdot 10^{-6} (\text{mol/l})^{-0,1} D^{-1}, \\ k_{32}=0,01 \text{ c}^{-1}. \end{array} \right\} \quad (1.42)$$

Окисление йодид-иона кислородом, растворенным в воде:



$$-d[\text{I}_2]/dt = k_{39}[\text{H}^+][\text{I}^-], k_{39(298\text{ K})}=1,0 \cdot 10^{-7} (\text{mol/l})^{-1} \text{c}^{-1}, E_a=46 \text{ кДж/моль}. \quad (1.44)$$

Разложение метилйодида при гамма-облучении в газовой фазе:



$$-d[\text{I}_2]/dt = -k_{41}D[\text{CH}_3\text{I}], \quad (1.46)$$

$$d[\text{I}_2]/dt = k_{41}[\text{I}_2][\text{CH}_3]. \quad (1.47)$$

Разложение метилйодида при гамма-облучении в водной фазе:



$$-d[\text{I}_2]/dt = k_{44}[\text{CH}_3\text{I}]D; k_{44} = 3,0 \cdot 10^{-4} \text{ кГр}, \quad (1.49)$$

$$d[\text{I}_2]/dt = k_{44}[\text{I}_2][\text{CH}_3], k_{44} = 1 \cdot 10^{-15}. \quad (1.50)$$

### **1.5.2 Межфазный массоперенос летучих форм йода и осаждение на поверхности**

Межфазный массоперенос летучих форм йода моделируется так же, как и в других йодных кодах. Коэффициент массопереноса молекулярного йода и метилйодида в водной среде принят равным  $1 \cdot 10^{-5}$  м/с, в газовой фазе –  $1,4 \cdot 10^{-3}$  м/с. Равновесный коэффициент распределения  $\text{I}_2 - \log(H_{\text{I}2}) = 9,132 \cdot 10^{-5}/T^2 - 4100/T + 5,404$ ; равновесный коэффициент распределения метилйодида  $\ln(H_{\text{CH}_3\text{I}}) = -6,97 + 2641/T$ .

Осаждение йода на стали из газовой фазы (в условиях отсутствия конденсации пара) протекает со скоростью, равной  $2,9 \cdot 10^{-11}$  моль/с,  $E_a = 150$  кДж/моль. Скорость десорбции принята равной 0. Ранее было принято значение константы скорости осаждения 0,001 м/с при 60 °C, а константы скорости испарения с поверхности стали  $9,0 \cdot 10^{-4}$  с<sup>-1</sup>. Реакция молекулярного йода с нержавеющей сталью в водной фазе моделируется как конверсия  $\text{I}_2 \rightarrow \text{I}$  в отличие от первоначальной модели в коде IMPAIR. Скорость реакции пропорциональна концентрации молекулярного йода и отношению поверхности стали в контакте с раствором и объема раствора, константа скорости реакции равна  $2,3 \cdot 10^{-9}$  м/с,  $E_a = 80,8$  кДж/моль.

Осаждение молекулярного йода на сухой окрашенной (эпоксиаминная эмаль) поверхности в газовой фазе протекает с константой скорости  $1,9 \cdot 10^{-3}$  м/с (60 °C). Для других типов покрытий константы скорости осаждения должны быть введены в код пользователем.

### **1.5.3 Реакции йода в газовой фазе**

Моделирование органических соединений йода в IMPAIR включает стартовые концентрации радикалов  $\text{CH}_3$  в газовой и водной фазах, как вводимые параметры. Однако экспериментальные данные по концентрации этих радикалов практически отсутствуют.

вуют. Неизвестно и общее количество органических соединений в растворе приямка. Принято, что концентрация  $\text{CH}_3$  в водной фазе равна  $10^{-10}$  моль/л, в газовой фазе –  $10^{-9}$  моль/л, при этом повышение концентрации радикалов на порядок величины не приводит к тому, что метилийодид становится преобладающей формой [11].

В коде IMPAIR рассматривается окисление молекулярного йода озоном в газовой фазе до йодата с последующим быстрым осаждением йодата с аэрозолями. Эта модель окисления основана на экспериментальных данных, полученных в сухой атмосфере. Так как эта модель важна для оценки поведения  $\text{I}_2$ , концентрация которого в газовой фазе заметно снижается за счет окисления озоном с образованием иона  $\text{IO}_3^-$ , быстро осаждающегося на аэрозолях и, в конечном итоге, транспортируемого в раствор приямка, необходимо верифицировать модель в условиях повышенной влажности, а также при работе каталитических рекомбинаторов водорода. Существует мнение, что применение каталитических рекомбинаторов водорода должно приводить к разложению озона в газовой фазе.

Экспериментальное исследование закономерностей окисления молекулярного йода озоном показало, что концентрация озона, образующегося при гамма-облучении, не является постоянной, как предполагалось ранее (концентрация озона принималась равной 1 мкл/л, т.е. значительно более высокой по сравнению с концентрацией йода), а изменяется со временем вследствие разложения под действием радиации и при контакте с поверхностями контейнента. Концентрация озона уменьшается с ростом температуры от 20 до 130 °С. Окисление йода озоном ускоряется при снижении концентрации йода; повышение температуры замедляет окисление йода (ранее в коде IMPAIR было принято, что скорость окисления йода возрастает с температурой), заметного влияния влажности воздуха и присутствия пара не обнаружено. В результате проведенного исследования определены значения константы скорости образования озона при облучении паровоздушной смеси (мощность дозы 1 кГр/ч) в интервале температур 20...100°С –  $(7\dots4)10^{-11}$  моль/(л·с), и константы скорости разложения озона –  $(0,3\dots7,6)10^{-4}$  с<sup>-1</sup> [12]. Оценены также константы скорости реакции озона с молекулярным йодом с образованием окиси состава  $\text{IO}_x$ , и разложения этого оксида до молекулярного йода. Полученные данные позволяют более адекватно моделировать образование озона и окисление молекулярного йода в газовой фазе контейнента.

В последней версии кода введен массоперенос HOI между водой и газовой атмосферой, описываемый уравнением, аналогичным уравнению для переноса молекулярного йода. Коэффициент распределения HOI равен 380 при температуре 60 °C в растворе приямка. Учет образования и диссоциации  $I_3^-$  необходим только при высоких концентрациях йодида – более  $10^{-4}$  моль/л, что возможно при упаривании раствора в приямке.

Поскольку код использует 28 дифференциальных уравнений для скоростей реакций, то их решение для каждого помещения на каждом временном шаге требует применения решателя. В IMPAIR используется решатель DDRIV1 (Double Precision Ordinary Differential Equation Solver), удобный для персональных компьютеров. Так как IMPAIR моделирует только йодную химию в контейнере, он должен быть связан с другими кодами для получения данных по термогидравлическим условиям и ввода источников йода.

#### ***1.5.4 Взаимодействие кода IMPAIR с интегральный кодом FIPLOC***

Дальнейшее расширение возможностей кода IMPAIR связано с интеграцией его в код FIPLOC [13]. Код FIPLOC разработан в Германии и является компьютерным кодом для интегрального анализа термогидравлики, поведения аэрозолей и йода в контейнере, имеющим много помещений. Главной целью кода является расчет распределения и задержки аэрозолей продуктов деления в контейнере и предсказание утечки радиоактивных продуктов в окружающую среду. Код FIPLOC имеет связи между термогидравлической моделью (код RALOC Mod.2.1), аэрозольным модулем (MAEROS, MGA, MONAM, SPARC) и йодным модулем (IMPAIR 3), чтобы наиболее полно воспроизвести процессы.

Контейнер разделен на помещения (ноды), которые связаны потоками. В каждом помещении рассчитывают: атмосферное давление, температуру, влажность и т.п.; концентрацию пара и трех неконденсируемых газов; теплоту распада продуктов деления; теплообмен со структурами. Движущей силой атмосферных потоков является разница давлений и плотности атмосферы в помещениях, дренаж конденсата рассчитывают по модели дренажа. Поведение аэрозолей обрабатывается аэрозольным модулем MAEROS. Восемь различных химических компонентов могут моделироваться с использованием 20 классов размеров частиц. Аэрозольный модуль пользуется той же нодализацией, как и термогидравлическая часть, аэрозоли транспортируются атмосферными потоками. В

каждом помещении рассчитывают: агломерацию частиц, конденсацию пара на растворимых и нерастворимых аэрозольных частицах, осаждение аэрозолей на полу, стенах и потолке путем седиментации, диффузиофореза, диффузии и термофореза.

Главным прогрессом в объединенной версии FIPLOC/IMPAIR является более точное моделирование поведения аэрозолей йода. Осаждение аэрозолей CsI, AgI и IO<sub>3</sub><sup>-</sup> рассчитывают по аэрозольному модулю MAEROS. Нодализация йода в FIPLOC может быть решена отдельно от термогидравлической нодализации путем объединения теплогоидравлических контрольных объемов. В IMPAIR раствор приямка и газовый объем над ним должны моделироваться как единичное помещение, так как очень важным является равновесное распределение йода между газовой и водной фазами, хотя преобладающая часть йода находится в растворе приямка. По этой причине термогидравлическая и аэрозольная нодализация для йодных расчетов должна быть модифицирована.

Для тестирования объединенной версии кодов проведены расчеты поведения аэрозолей и йода для сценария аварии с расплавлением активной зоны и взаимодействием кориума с бетоном. Результаты показали, что различные формы йода распределяются в контейнере неоднородно. Концентрация аэрозолей CsI в помещениях отличается на два порядка величины, а концентрация молекулярного йода - даже на три порядка, так как происходит стратификация атмосферы. Аэрозоли CsI вначале распределяются равномерно между помещениями ГГ и куполом, затем концентрация в области купола повышается, но далее концентрация опять выравнивается. Основная часть аэрозолей осаждается и вклад их в выброс невелик.

Поведение йода в растворе приямка и системе водная фаза - газовая фаза определяется протеканием реакций: CsI<sub>g</sub> → I<sub>aq</sub> → I<sub>2aq</sub> → I<sub>2g</sub> и I<sub>2g</sub> → IO<sub>3</sub><sub>g</sub> → IO<sub>3</sub><sup>-</sup> (осаждение). Уменьшение концентрации летучего молекулярного йода в газовой фазе связано с окислением его до йодата по реакции с озоном. Концентрация органических форм йода в растворе и в газовой фазе низка и практически не влияет на содержание йода в газовой фазе. Образовавшийся йодат быстро осаждается на поверхностях и в присутствии конденсирующейся влаги транспортируется в приямок. Однако образование йодата в атмосфере контейнера основано на реакции с озоном в сухой атмосфере, так же, как и осаждение аэрозолей CsI рассчитано для сухих условий. Справедливость модели окисления озоном должна быть проверена в присутствии влаги. Аэрозоли CsI растворяются в пленке конденсата и в растворе на полу помещений, вода с растворенным йодидом дре-

нируется в приямок и большая часть его накапливается в растворе приямка, где йодид может быть окислен до молекулярного йода, который перераспределяется между водной и газовой фазами.

В целом, интеграция IMPAIR в FIPLOC выводит на новый уровень моделирования поведения йода в помещениях контейнмента, точность оценки источников йода значительно повышена. Обнаружены заметные различия концентрации йода в газовом пространстве. Йод, поступающий из систем первого контура в виде аэрозолей, быстро осаждается и вклад аэрозолей йода в выброс в окружающую среду минимален. Йодид цезия растворяется в водном растворе приямка, где генерируется основное количество газообразного йода, который в атмосфере контейнмента может окисляться до йодата. Роль последней реакции в поведении и утечки йода из контейнмента окончательно не установлена.

## 1.6 Характеристика йодной модели LIRIC

Модель для описания химии йода в контейнменте – LIRIC (Library of Iodine Reactions In Containment) разработана в Канаде исследователями AECL при лаборатории Whiteshell [14] как самостоятельный аналитический инструмент или для включения в расчетный код, предназначенный для лицензионных анализов поведения продуктов деления в контейнменте. LIRIC используется, чтобы оценить роль и важность отдельных воздействий на летучесть йода в условиях аварийных режимов на АЭС и, таким образом, оказать помощь в установлении приоритетов для йодных исследовательских программ.

В последнюю версию модели LIRIC 3.2 [15] внесен ряд усовершенствований по сравнению с версией LIRIC 2.0, которая представляла собой фактически базу данных, взятых из литературных источников. Многие эмпирические реакции заменены механистическими, основанными на экспериментальных данных. Некоторые изменения внесены в области радиолиза органических соединений, термического и радиолитического образования органических йодидов, реакций примесей ионов металлов с продуктами радиолиза воды и динамики адсорбции и десорбции на поверхностях. Ряд схем реакций все еще оценивается и уточняется, для части реакций механизмы усовершенствованы, получены более точные значения констант скорости. В настоящее время LIRIC 3.0 содержит около 200 химических и физических процессов, состоящих из:

- водных йодных реакций,
  - реакций радиолиза воды и реакций йода с продуктами радиолиза воды в водной фазе,
  - реакций радиолитического разложения органических соединений в водной фазе,
  - образования и разложения органических йодидов в водной фазе,
  - реакций неорганических примесей – ионов металлов и буферирующих агентов,
- массопереноса кислорода, водорода,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{I}_2$ ,  $\text{CH}_3\text{I}$  между водной и газовой фазами,
- адсорбции форм йода поверхностями и десорбции.

### *1.6.1 Радиолитические реакции йода в водной фазе*

Ключевые реакции йода – окисление нелетучего  $\text{I}^-$  до летучего  $\text{I}_2$  радикалами  $\text{OH}^\cdot$ , образующимися при радиолизе воды (см. реакцию (1.24)):



Летучесть йода очень чувствительна к изменению  $pH$ , зависимость главным образом обусловлена реакцией молекулярного йода с продуктом радиолиза воды –  $\text{H}_2\text{O}_2$ , реакцией с сильной обратной зависимостью от кислотности среды (аналогично реакции 1.17):



Из-за важности реакций радиолиза требуется детальное понимание химической кинетики для предсказания летучести йода при аварии.

Молекулярный йод претерпевает в водной среде гидролиз (см. реакции (1.16), (1.18), (1.19)):



и далее окисляется до йодат-иона:



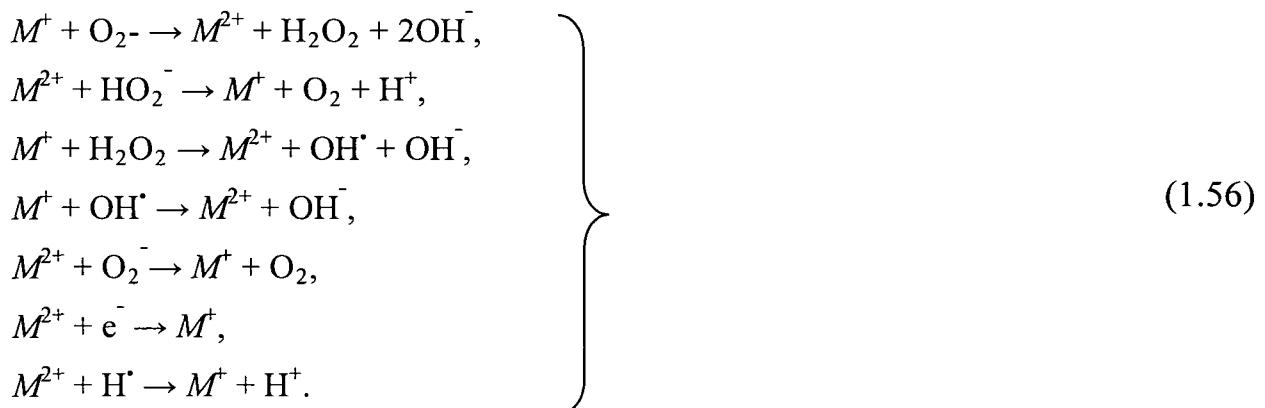
Реакция (1.51) ответственна за значительное повышение летучести йода, наблюдающееся при облучении. Термическое окисление йодида, даже с учетом реакций катализитического и фотолитического окисления, происходит очень медленно и мало влияет на летучесть йода. Так как реакция (1.51) является ключевой в образовании летучих форм йода, необходимы достоверные значения констант скорости для отдельных ступеней реакции. Константы скорости для двух ступеней реакции окисления йодида относительно точно установлены: LIRIC использует значения  $0,9 \cdot 10^{10}$  л/моль·с и  $1,2 \cdot 10^8$  с<sup>-1</sup> для первой и второй ступени соответственно. Реакции (1.52) объясняют влияние *pH* на летучесть йода, образование молекулярного йода зависит от кислотности среды: в более кислой среде скорость конверсии йодида в молекулярный йод возрастает. Реакция I<sub>2</sub> с O<sub>2</sub> – объясняет эффект растворенного кислорода на летучесть йода: растворенный кислород взаимодействует с сольватированным электроном с образованием O<sub>2</sub><sup>-</sup>, который превращает летучий молекулярный йод в нелетучий йодид. Некоторые примеси, загрязняющие водную фазу, могут воздействовать на растворенный кислород. Например, органические примеси радиолитически разлагаются, генерируя органические радикалы, которые быстро реагируют с растворенным кислородом. Таким образом, необходимо контролировать изменение во времени таких параметров, как *pH* водной среды и содержание растворенного кислорода.

### ***1.6.2 Влияние органических примесей и ионов металлов на поведение йода в водной фазе***

Органические примеси появляются в водной среде контейнента из различных красок и органических покрытий поверхностей, а также других органических материалов (масел и т.п.). Органические соединения в водной фазе могут быстро термически и радиолитически разлагаться с образованием органических кислот, вызывая понижение *pH* водного раствора и соответственно повышение образования молекулярного летучего йода. Кроме того, органические соединения могут реагировать в водной фазе с I<sub>2</sub>, образуя органические йодиды. В код LIRIC 3.2 добавлена эмпирическая модель радиолиза органических соединений (на примере метилэтилкетона) [15]. Эта модель использована как основа для развития генерализованной модели для других органических соединений, которые могут появляться в контейнере. Эмпирическая модель реакции фенола с йодом включена в код LIRIC, чтобы учитывать хорошо растворимые в воде органические йодиды. Проводятся разработки более точной механистической модели для описа-

ния радиолитической конверсии ксилола и толуола (органических растворителей для красок) в производные фенола. В LIRIC включена эмпирическая модель реакций йода с кетонами с образованием метилйодида. При моделировании влияния органических примесей на поведение йода установлено, что выщелачивание органических соединений из покрытий и красок является значительно более медленным процессом, чем их радиолитическое разложение. Поэтому необходимо определить скорости реализации органических соединений из красочных слоев и скорости образования кислоты при радиолизе, чтобы моделировать зависимость от времени  $pH$  и концентрации растворенного кислорода. Для определения скорости образования органических йодидов следует оценить скорости реакций  $I_2$  с органическими соединениями, поступающими из органических материалов. Пока LIRIC 3.2 еще не моделирует изменение во времени  $pH$  и растворенного кислорода в водной фазе.

Примеси ионов металлов – Cu, Ni, Fe, Mn, поступающих в воду из конструкционных материалов, могут каталитически реагировать с  $H_2O_2$  и  $O_2^-$  – основными восстановителями молекулярного йода. Поэтому даже низкие концентрации примесей ионов металлов могут вносить значительный вклад в летучесть йода. В LIRIC 3.2 введена эмпирическая модель реакций примесей ионов металлов. Константы скоростей реакций, используемых в коде, основаны на экспериментальных значениях для пар  $Cu^+/Cu^{2+}$  и  $Fe^{2+}/Fe^{3+}$ ; без включения реакций ионов металлов модель LIRIC предсказывает значительно более низкие концентрации йода в газовой фазе, особенно при высоких  $pH$ . Реакции ионов металлов с продуктами радиолиза воды могут быть следующими:



В LIRIC моделируется массоперенос между водной и газовой фазами летучих форм йода  $I_2$  и  $CH_3I$ , а также водорода, кислорода и  $CO_2$ , массоперенос HOI не включен из-за низкой летучести (вопреки более ранним определениям). Не рассматривается также массоперенос органических соединений и растворимых высокомолекулярных органиче-

ских йодидов вследствие отсутствия данных по их коэффициентам распределения. Массоперенос между фазами моделируется дифференциальными уравнениями такого же вида, как и в других йодных кодах.

Массоперенос молекулярного йода в процессах адсорбции и десорбции на поверхностях в газовой фазе моделируется в коде LIRIC, как и в других йодных кодах, как обратимый процесс, но с эффектом насыщения поверхности.

Тестирование кода LIRIC по результатам экспериментов на стенде RTF показало, что достаточно хорошо моделируются процессы адсорбции поверхностями, но остаются недоработанными вопросы влияния примесей ионов металлов, скорости растворения органических материалов, образования растворимых органических йодидов, массопереноса органических соединений между фазами, влияние температуры на поведение йода, особенно на его летучесть.

### 1.7 Йодный модуль IMOD 1.0

IMOD 1.0 – простой йодный модуль для контейментного кода разработан на основе йодного кода LIRIC и предназначен для определения летучести йода при постулированной аварии [16]. Модуль группирует формы йода в 6 категорий: нелетучие и летучие формы в водной фазе ( $NVI_{aq}$ ,  $V_{aq}$ ), неводные формы ( $NAI$ , например,  $AgI$ ), летучие йодные формы в газовой фазе ( $V_{lg}$ ), йод в конденсатной пленке ( $I_{con}$ ) и йод на поверхностях в газовой фазе ( $I_{ad}$ ). Схема транспорта форм йода в контейменте может быть представлена следующим образом:

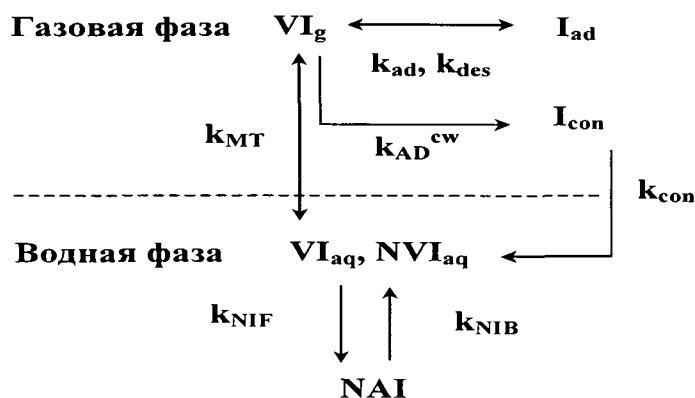


Рисунок 1.1 – Схема транспорта форм йода

В первой версии кода IMOD рассмотрены:

- две реакции йода в водной фазе;
- взаимодействие йода с поверхностями в водной фазе;

- перенос летучих форм йода в системе вода-газ;
- адсорбция йода на сухих поверхностях в газовой фазе;
- адсорбция йода на конденсатной пленке с последующим транспортом конденсата в приямок.

Каждая реакция состоит из многих ступеней. Все реакции рассматриваются как псевдореакции первого-порядка и описываются обычными дифференциальными уравнениями первого порядка. Основной реакцией окисления йодид-иона является его взаимодействие с радикалом  $\text{OH}^{\cdot}$ , константы скорости окисления,  $k_f$  и  $k_b$ , зависят от  $pH$ , температуры и мощности дозы облучения. Концентрация  $\text{OH}^{\cdot}$  линейно зависит от мощности дозы ( $0,9 \cdot 10^{-12} D$ ), а  $k_f = (0,010 \pm 0,001)D$  ( $D$  – в кГр/ч). Концентрации летучих и нелетучих форм в водном растворе имеют тенденцию к квазиравновесному состоянию.

Коэффициент скорости межфазного переноса  $k_{MT}$  связан с коэффициентами массопереноса в водной  $k_{maq}$  и газовой  $k_{mg}$  фазах следующим соотношением:

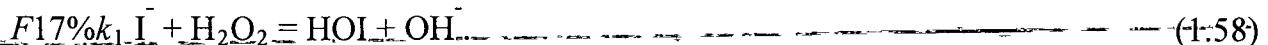
$$1/k_{MT} = 1/k_{maq} + H/k_{mg}. \quad (1.57)$$

Верификация разработанного кода при помощи тестов RTF показала совпадение результатов при  $25\ldots90^{\circ}\text{C}$ , контролируемом  $pH = 4\ldots9$  и концентрации йода  $10^{-6}\ldots10^{-4}$  моль/л, в том числе в условиях конденсации пара. В газовой фазе расхождение значений концентрации йода – в два раза, в водной фазе и конденсате – на 20 %. Для расширения возможностей кода необходимо включить в модель образование йодорганических соединений и расширить область параметров, в которых действует код.

## 1.8 Характеристика йодного кода INSPECT

Йодный код INSPECT положен в основу йодного модуля в интегральном коде MELCOR. INSPECT (Iodine SPECiation and Transport) – компьютерная модель для моделирования химии йода в контейнере при авариях, разработанная в Harwell в 1989 г. [17]. Модель содержит большинство из известных радиолитических и термальных реакций йода, реакции радиолиза воды и процессы массопереноса – всего около 150 реакций и процессов, однако число радиолитических реакций йода, первоначально равное 68, было уменьшено до 29 путем удаления наиболее медленных реакций и последующего тестирования системы. Полученные результаты имели отклонение от ранее полученных (с использованием 68 реакций), не более 0,2 %. Таким же образом может быть снижено количество реакций радиолиза воды и других химических процессов.

Модель INSPECT может рассматриваться как модуль, предоставляющий входные данные для численного интеграционного пакета FACSIMILE [18]. FACSIMILE специально разработан для химических проблем, химические уравнения вводятся в расчетный пакет в их нормальной форме и конвертируются в FACSIMILE в дифференциальные уравнения. Например, уравнение в формате FACSIMILE:



Эквивалентно

$$d[\text{I}^-]/dt = d[\text{H}_2\text{O}_2]/dt = -k_1[\text{I}^-][\text{H}_2\text{O}_2], \quad (1.59)$$

где  $k_1$  – константа скорости реакции второго порядка;  $F17$  – опционный параметр.

Опционный параметр содержит поток или скорость реакции на шаге интегрирования дифференциального уравнения:

$$F17 = k_1[\text{I}^-][\text{H}_2\text{O}_2]. \quad (1.60)$$

В модели имеется пять секций химических реакций:

- реакции радиолиза воды и взаимодействия продуктов радиолиза между собой;
- реакции продуктов радиолиза воды с йодом и различных форм йода между собой;
- термальные реакции йода;
- распределение летучих форм между жидкой и газовой фазами;
- реакции молекулярного йода в поверхностями.

Код INSPECT учитывает в качестве летучей формы атомарный йод (радикал) с коэффициентом распределения между жидкой и газовой фазами, равным 1,9 (по аналогии с атомом ксенона, имеющим близкие к йоду размеры). Система реакций радиолиза воды содержит очень быстрые реакции кислотной диссоциации  $\text{H}^+$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{HO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ . В последнее время уточнены реакции йода с восстанавливающей формой  $\text{O}_2^-$ , реакции  $\text{I}_2$  с перекисью водорода в щелочных растворах, константы скорости некоторых реакций гидролиза йода и диссоциации  $\text{HOI}$ , влияние примесей ионов таких металлов, как железо, медь и др. на радиолитические реакции, радиолитические реакции фосфат-ионов в растворе приямка при добавлении фосфатного буфера для поддержания высокого значения  $pH$  раствора. Показано, что присутствие фосфатов делает редокс – систему раствора менее окисляющей. Сравнение экспериментальных результатов определения летучести йода в облученных растворах CsI с расчетными показало их совпадение в пределах трехкратной величины.

Расчетный код FACSIMILE определяет формы йода в паровой и жидкой фазах в любом из пяти помещений, имеющихся в контейнере, используя системы химических реакций, объединенных с транспортом массы и потоками между помещениями. Поток между помещениями может эффективно и точно определяться с использованием модуля TRANSPORT.

### **1.9 Сравнение йодных модулей и кодов IODE, IMPAIR, LIRIC, INSPECT**

Сравнение йодных моделей и кодов проведено по результатам тестирования на основе экспериментов RTF [8, 9]. Рассчитываемые значения констант скорости радиолитических реакций йода указывают, что полуэмпирические коды IODE и IMPAIR еще находятся на стадии эволюции, когда константы скорости изменяются и оптимизируются пользователем, чтобы достичь наилучшего совпадения экспериментальных и расчетных данных. Точность значений констант скорости и адекватность воспроизведения результатов одного эксперимента не означает, что код может быть использован для описания другого опыта. Так, одни значения констант скорости были использованы в испытаниях ISPН и в одном опыте CIEMAT, однако для моделирования PHEBUS RTF-экспериментов использованы другие, резко отличающиеся значения констант.

Модели радиолиза в механистических кодах (LIRIC, INSPECT) очень отличаются от тех, которые применяются в полуэмпирических кодах. Однако основная структура каждого типа моделей представляется обоснованной. Многочисленные реакции в механистических моделях могут быть сокращены до нескольких представительных реакций (суммарные реакции окисления и восстановления йода), как в полуэмпирических моделях. Главное различие между механистическими и полуэмпирическими кодами заключается в методе выбора суммарных констант скорости для радиолитического окисления йодида и восстановления молекулярного йода. В механистических кодах эти константы скорости находят из решения серии кинетических уравнений фундаментальных химических реакций, а в эмпирических – из подгонки к экспериментальным данным.

LIRIC предсказывает, что концентрация форм йода в облучаемом растворе CsI будет достигать псевдоравновесия, которое определяется pH, мощностью дозы и концентрацией загрязнений. Суммарное выражение для баланса между окислением йодида и восстановлением  $I_2$  может быть записано как:  $I_{aq} \leftrightarrow [I_2]_{aq}$ , что почти идентично соответствующей реакции в модулях IODE или IMPAIR. Для кодов IODE и IMPAIR псевдо-

равновесные концентрации молекулярного йода в водной фазе могут быть рассчитаны с помощью констант скорости прямой и обратной реакций окисления йодида и восстановления  $I_2$ , а также гидролиза молекулярного йода. Из сравнения псевдоравновесных концентраций  $[I_2]_{aq}$ , вычисленных при различных  $pH$  по модулям IODE и IMPAIR и определенных по коду LIRIC в тех же условиях (в предположении отсутствия адсорбции поверхностями и образования йодорганических соединений и йодата), видно, что их значения различаются на несколько порядков (см. таблицу 1.2). Получение корректных значений псевдоравновесных концентраций  $I_2$  в водной фазе при данном  $pH$  является первой ступенью в получении достоверных значений констант скорости. Процессы массопереноса из водной фазы в газовую и восстановления молекулярного йода в водной фазе конкурируют между собой, поэтому необходимо точно определить фактические значения констант скорости этих процессов. Одного значения константы равновесия и отношения констант скорости прямой и обратной реакций  $I \leftrightarrow I_2$  недостаточно для предсказания летучести йода. Должно быть определено абсолютное значение константы скорости окисления и отношения констант скорости прямой и обратной реакций. Значения  $[I_2]_{aq}$ , рассчитанные по кодам LIRIC и IODE, близки. Однако IMPAIR предсказывает значения на несколько порядков выше, но скорость достижения равновесия в этом случае значительно ниже. В итоге, скорость генерации  $I_2$ , рассчитанная по коду IMPAIR, недостаточна для адекватного воспроизведения экспериментальных результатов.

Результаты расчета концентрации  $I_2$  в водной и газовой фазах по LIRIC и MELCOR хорошо совпадают, очевидно, из-за того, что коды подобны. Различия проявляются только при высоких  $pH$ .

Прогнозирование количества йода, осажденного на поверхностях, дает наибольшее расхождение между кодами, что вызвано различиями значений констант скорости адсорбции и десорбции. Однако константы скорости этих процессов, как и процессов межфазного массопереноса, должны иметь физические ограничения. Например, константы скорости адсорбции не могут превышать коэффициента массопереноса в газовой фазе. Подобное ограничение существует и для межфазного массопереноса, где значение скорости ограничено константами скорости массопереноса в газовой или водной фазе. В интенсивно перемешиваемой системе  $k_g$  имеет верхний предел 0,01 м/с. Максимальное значение константы скорости межфазного переноса –  $1,2 \cdot 10^{-4}$  м/с, если нет никакого сопротивления переносу в жидкой фазе ( $1/k_{aq}=0$ ). Вообще,  $k_{aq}$  на порядок ниже  $k_g$ .

Таблица 1.2 – Псевдоравновесные концентрации  $[I_2]_{aq}$  как функция  $pH$  по данным расчета с помощью йодных моделей IODE, IMPAIR, LIRIC

Тип модуля	Расчетное значение $[I_2]_{aq}$ в водной фазе		
	$pH\ 5$	$pH\ 7$	$pH\ 9$
IMPAIR (PSI)	$3,7 \cdot 10^{-5}$	$7,5 \cdot 10^{-6}$	$1,5 \cdot 10^{-6}$
IMPAIR (Siemens)	$4,5 \cdot 10^{-3}$	$2,9 \cdot 10^{-3}$	$1,8 \cdot 10^{-3}$
IMPAIR (GRS)	$1,5 \cdot 10^{-4}$	$1,7 \cdot 10^{-5}$	$3,6 \cdot 10^{-6}$
IODE (IPSN)	$2,1 \cdot 10^{-6}$	$1,4 \cdot 10^{-7}$	$4 \cdot 10^{-10}$
IODE (CIEMAT)	$1,4 \cdot 10^{-6}$	$3,1 \cdot 10^{-7}$	$3,4 \cdot 10^{-9}$
LIRIC	$3,4 \cdot 10^{-6}$	$2,7 \cdot 10^{-7}$	$4,6 \cdot 10^{-9}$

В целом сравнение расчетных результатов иллюстрирует, что механистические коды более гибки в отношении способности охватывать более широкую область условий без изменения значений констант скорости. Сокращая серии сложных уравнений до меньшего числа равновесий, эти коды дают простую модель радиолиза, которую легко использовать.

Более простые коды потенциально тоже могут хорошо воспроизводить экспериментальные результаты. Ключом к успешному развитию полуэмпирической модели радиолиза является рациональный процесс определения констант скорости, чтобы достичь гибкости более сложных механистических кодов. Трудно определить константы скорости для простых моделей так, чтобы их можно было использовать в широкой области условий. Таким образом, выбор констант скорости для основных процессов является ключевым условием высокого качества кода. Наиболее важными параметрами являются коэффициенты массопереноса, константы скорости радиолиза и константы скорости адсорбции-десорбции.

В механистическом коде константы определяет не пользователь. Механистическое приближение к модели радиолитических реакций означает, что если подтверждена адекватность компонентов модели (радиолиз воды, радиолитические реакции йода и др.) в широкой области условий, и соотношения между компонентами хорошо известны, то вся модель является адекватной в этой области. При этом механизмы процессов в модели должны быть корректны, а константы скорости индивидуальных реакций определены достаточно точно.

Чувствительность качества кода к использованию определенных констант скорости демонстрируется широким разбросом результатов вычислений при тестировании программ. Выбор кинетических констант для моделирования зависит от условий, в которых предполагается использовать код, необходимо также знать, какие кинетические параметры могут быть использованы для этих условий. Возникает необходимость либо нахождения оптимальных значений констант, которые должны быть применимы во всей исследуемой области условий, или доказательства, что кинетические параметры для всей области условий могут быть экстраполированы из данных, действующих в более ограниченной области условий.

Тестирование показало, что все йодные коды могли бы адекватно воспроизводить экспериментальные результаты. Однако, в основном коды, описывающие поведение йода, находятся в стадии развития, когда качество кода еще зависит от доступности необходимых данных и точности выбора кинетических параметров. Так как коды преимущественно предназначены для предсказания летучести йода при постулированной аварии, то и параметры кода должны быть выбраны для условий аварии. Область условий для аварийных йодных кодов такова:

<i>pH</i>	3...10;
Температура	25...150 °C;
Мощность дозы гамма-излучения	100...10000 Гр/ч;
Концентрация йода	$10^{-9} \dots 10^{-5}$ моль/дм <sup>3</sup> ;
Для атмосферы контейнмента	условия без конденсации пара (с низкой или высокой влажностью) и с конденсацией пара

Итак, на основании анализа существующих йодных кодов и модулей и результатов их сравнения и тестирования можно выбрать основной тип подхода к моделированию радиолитических реакций окисления йодид-иона и восстановления молекулярного йода для разрабатываемого йодного модуля в составе интегрального тяжелоаварийного радионуклидного пакета. Более рациональным, гибким, дающим более точные значения рассчитываемых параметров в более широкой области условий, является механистический подход к описанию радиолитического поведения йода.

## 2 РАЗРАБОТКА И МОДЕРНИЗАЦИЯ МОДЕЛЕЙ

### 2.1 Цели и задачи йодного модуля

Разработка отечественного йодного модуля в составе интегрального расчетного кода, моделирующего поведение продуктов деления в контейнере, актуальна в связи с необходимостью прогнозирования поведения радиоиода при тяжелых авариях и решения вопросов радиационной безопасности для новых проектов АЭС с ВВЭР. Используемые для расчетов поведения йода зарубежные коды лишь частично пригодны для применения в отечественной практике. Зарубежные йодные модули предназначены для реакторов типа PWR и BWR, которые отличаются от реакторов ВВЭР по структуре, материалам, режимам и др.

Для йодного модуля важен состав водных сред, поступающих в помещения контейнера при аварии. В случае аварий с потерей теплоносителя первого контура в контейнер поступают теплоноситель первого контура и охлаждающие растворы. Реакторы PWR и ВВЭР имеют различающиеся типы борного водно-химического режима: на PWR принят литий-водородный BXP, на ВВЭР – калий-аммиачный. На PWR водород дозируют в теплоноситель, а  $pH$  поддерживают с помощью лития, в случае необходимости, добавляют гидразин или перекись водорода. На ВВЭР водород генерируется в результате радиолиза аммиака, а  $pH$  поддерживают с помощью едкого калия. Охлаждающие растворы САОЗ и спринклерной системы различаются как по составу реагентов, так и по их концентрации.

При тяжелой аварии с расплавлением топлива на PWR рассматривается вариант взаимодействия расплава топлива с бетоном шахты реактора. Аэрозоли, образующиеся в этом процессе, поступают в контейнер. Химический состав аэрозолей отличен от предполагаемого состава аэрозолей при тяжелой аварии на ВВЭР. Для ВВЭР разработано устройство удержания расплава, в котором кориум взаимодействует с жертвенным материалом – гематитом ( $Fe_2O_3$ ). Охлаждение расплава осуществляется раствором борной кислоты из топливного бассейна и шахт ВКУ. Большая часть раствора подается на охлаждение корпуса УЛР, другая часть подается непосредственно на поверхность расплава. В ходе охлаждения кориума образуются аэрозоли, содержащие нерастворимые конструкционные материалы (окислы железа) и содержащие продукты деления (двуокись урана и др.). Аэрозоли поступают в раствор приямка, нерастворимая часть осаж-

дается в виде шлама, растворимые вещества поступают в раствор и могут влиять на  $pH$  среды.

Для регулирования  $pH$  раствора приемка и поддержания его на уровне около 8,0 предполагается введение в приемок фосфатного буфера, содержащего  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ . Таким образом, в растворе приемка появляются  $\text{Na}^+$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{HPO}_4^{2-}$ ,  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ . При тяжелой аварии на ВВЭР в раствор приемка для нейтрализации борной и других кислот, поступающих в приемок, проектом предусмотрено введение в приемок раствора едкого натра. Таким образом, в приемке будет только буферный боратный раствор.

Кроме того, в приемок контейнмента ВВЭР не поступает серебро, которое на PWR входит в состав материалов контрольных стержней. Поэтому в растворе приемка не будет присутствовать элемент, связывающий йод (йодид-ион) в нерастворимое соединение, не участвующее в дальнейших процессах распределения йода.

В проекте ВВЭР используются другие марки и типы защитных покрытий и кабельной изоляции. Кабельная изоляция изготавливается из материала более радиационно-стойкого по сравнению с поливинилхлоридом, и выход  $\text{HCl}$  в атмосферу контейнмента будет отличаться от выхода, используемого в зарубежных кодах.

Внутренняя облицовка защитной оболочки ВВЭР окрашена для антикоррозионной защиты органосиликатным покрытием. В зарубежных проектах PWR покрытия такого рода не используются. Типы эпоксидных покрытий для защиты оборудования и конструкций, по-видимому, мало отличаются от зарубежных, но это требует подтверждения. Органические полимерные покрытия характеризуются определенными значениями констант скорости массопереноса (адсорбции – десорбции) различных форм йода. Так как за рубежом используются другие типы покрытий, то константы скорости массопереноса йода, приведенные зарубежных йодных кодах, не могут быть использованы.

Задачей разрабатываемого йодного модуля является расчет следующих параметров:

- потока конденсации йода в атмосфере контейнмента;
- потока утечки радиоиода в окружающую среду;
- массопереноса  $\text{I}_2$  и RI в газовой фазе;
- массопереноса  $\text{I}^-$ ,  $\text{I}_2$ , RI,  $\text{IO}_3^-$  в жидкой фазе;
- межфазного массопереноса  $\text{I}_2$  и RI;

- массопереноса  $I_2$  из газовой фазы,  $I_2$  и  $\Gamma^-$  из жидкой фазы на поверхность стали и органических покрытий;
- концентрации химических компонентов в жидкой и газовой фазах и pH раствора приемка;
- массы и формы йода в газовой и жидкой фазах и на поверхностях помещений контейнмента.

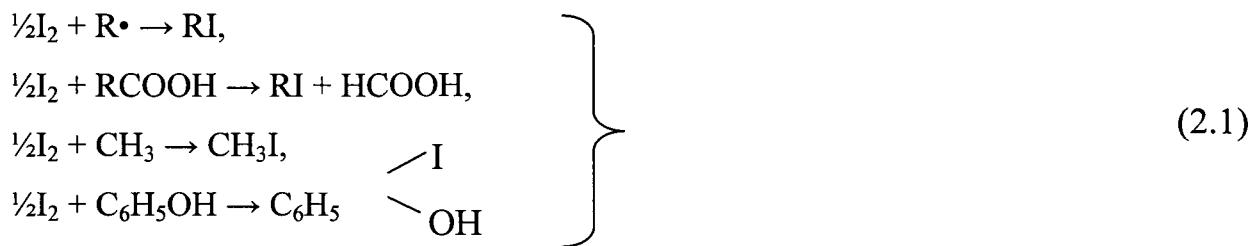
Исходя из этих задач и используя имеющиеся прототипы, разработан макет расчетного объема, представленный на рисунке 2.1. Модуль для любого помещения состоит из двух основных блоков: газовая фаза (атмосфера контейнмента) и водная фаза (рассвир приямка), которые связаны между собой процессами межфазного распределения летучих форм йода, оседанием и ресуспензированием аэрозолей, содержащих  $\Gamma^-$  или  $IO_3^-$ , на поверхности раздела фаз, капельным уносом и возвратом этих же форм йода.



Рисунок 2.1 – Расчетная схема.

В водной фазе рассматриваются и рассчитываются радиолитические и гидролитические реакции йода, реакции радиолиза воды, в том числе в присутствии примесей ионов металлов ( $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ). Всего около 50 реакций. Для разрабатываемого йодного модуля избран механистический подход к решению системы уравнений, описывающих радиолитическое окисление и восстановление йода. Решение системы дифференциальных уравнений производится с помощью специального математического пакета DDASL (см. Главу 3).

В водной фазе рассматриваются также процессы терморадиолиза органических материалов и образования йодорганических соединений. Концентрация в растворе приемника органических кислот (продуктов терморадиолиза органических покрытий, масел и т.п.), рассчитывается, исходя из принятой скорости их образования. Образование йодорганических соединений происходит по реакциям:



Константы скорости известны лишь для некоторых из этих реакций: реакции с  $\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ . В коде LIRIC разрабатывается блок соответствующих реакций, но пока он полностью не задействован, рассчитываются лишь реакции образования метилйодида и йод-фенола. В MELCOR рассчитывают только образование метилйодида.

На стадии разработки йодного кода целесообразно ввести в расчеты водного блока образование метилйодида, оставив возможность учета других реакций образования йодорганических соединений и органических продуктов. Кроме того, необходимо учесть реакции гидролиза и радиационного разложения йодорганических соединений. В водной фазе имеют место процессы адсорбции и десорбции йода органическими полимерными покрытиями. Адсорбируемыми формами являются  $\text{I}_2$  и  $\text{I}^-$ , десорбируемыми -  $\text{I}_2$ ,  $\text{I}^-$  и йодорганические соединения. По сравнению с процессами адсорбции-десорбции йода в газовой фазе скорость адсорбции на 2...3 порядка ниже, скорость десорбции молекуллярного йода также на 2 порядка ниже, чем в газовой фазе в "сухих условиях", но близка к скорости десорбции в условиях конденсации пара. Скорость десорбции йодорганиче-

ских соединений в воде и в условиях конденсации пара практически одинакова, и выше на порядок, чем в газе в "сухих условиях".

Для расчета радиолитического поведения йода, зависящего от  $pH$  среды, в блоке водной фазы имеется подпрограмма расчета  $pH$  раствора приемника, в которой учитывается поступление в приемник компонентов охлаждающих и орошающих растворов, продуктов деления из разрушенной активной зоны, продуктов терморадиолиза органических материалов в водной фазе, продуктов радиолиза влажной атмосферы контейнента ( $HNO_3$ ,  $HCl$ ).

Для осуществления расчетов необходимо задание термогидравлических параметров и мощности дозы в зоне приемника в функции от времени или совместное решение с теплогидравлическим кодом.

Набор реакций и процессов, протекающих в газовой фазе контейнента еще более разнообразен.

Реакции летучих форм йода в атмосфере контейнента:

- образование йодорганических соединений по реакции молекулярного йода с органическими примесями;
- радиолитическое разложение йодорганических соединений;
- окисление йодорганических соединений (реакции с кислородом и озоном);
- окисление молекулярного йода до оксидов йода по реакции с озоном;
- реакции восстановления  $I_2$  и  $CH_3I$  водородом.

В газовой фазе протекают процессы осаждения аэрозолей  $CsI$  и молекулярного йода на поверхности нержавеющей стали. В "сухих" условиях (без конденсации пара) происходит также десорбция адсорбированного  $I_2$  и ресуспензирование осажденных аэрозолей. В условиях конденсации пара на поверхности стали протекает химическая реакция с адсорбированным  $I_2$ , приводящая к образованию  $FeI_2$ , т.е. к конверсии  $I_2$  в  $I^-$ . В этом случае осажденные аэрозоли  $CsI$  и растворимая часть  $FeI_2$  транспортируются с конденсатной пленкой в приемник. Параметры осаждения и ресуспензирования аэрозолей задаются и рассчитываются аэрозольным расчетным модулем и вводятся в йодный модуль как внешние данные.

Общее количество введенного из систем первого контура йода в виде аэрозолей и летучих форм задается из интегрального кода.

В атмосфере контейнента протекают процессы адсорбции и десорбции  $I_2$  органи-

ческими полимерными покрытиями. В "сухих" условиях скорость адсорбции  $I_2$  выше скорости десорбции, но с ростом температуры скорость десорбции повышается более существенно, чем скорость адсорбции. В матрице покрытия поглощенный йод взаимодействует с органическими материалами с образованием йодорганических соединений (RI), которые быстро десорбируются. Скорость образования и скорость десорбции RI на несколько порядков ниже скорости десорбции  $I_2$ .

В условиях конденсации пара скорость адсорбции  $I_2$  полимерными покрытиями возрастает, но основная часть йода либо остается в конденсатной пленке, либо быстро вымывается из покрытия водой. В конденсатной пленке  $I_2$  конвертируется в йодид-ион, очевидно, за счет процессов гидролиза и радиолитического восстановления. При этом скорость десорбции  $I_2$  снижается, а скорость десорбции RI несколько возрастает. Йодид-ион вместе с конденсатной пленкой транспортируется в приемник.

Во влажной атмосфере контейнента происходит радиолитическое окисление азота воздуха до  $NO_2$ , который, растворяясь в воде, образует азотную кислоту. В результате терморадиолиза органических покрытий и кабельной изоляции в конденсатную пленку выщелачиваются ионы  $Cl^-$ . Образовавшиеся  $NO_2$  и  $HNO_3$  транспортируются из атмосферы контейнента в конденсатную пленку, а затем протекает массоперенос конденсата,  $HNO_3$ ,  $Cl^-$  и  $I^-$ -ионов ( $HCl$  и  $HI$ ) в раствор приемника. Коэффициент интенсивности переноса из атмосферы в конденсатную пленку  $2 \cdot 10^{-5} \dots 7 \cdot 10^{-5}$  м/с, скорость переноса из конденсатной пленки в приемник  $10^{-4}$  с<sup>-1</sup>. Состав и  $pH$  конденсатной пленки может отличаться от состава и  $pH$  раствора приемника. Однако примем допущение о равенстве составов.

Два расчетных блока – водный и газовый – связаны межфазным массопереносом  $I_2$ , I, RI(HOI) и неконденсируемых газов, а также капельным уносом  $I^-$  и  $IO_3^-$  в случае кипения раствора.

Кроме того, в ЗО протекают процессы осаждения аэрозолей на поверхности раздела водной и газовой фаз и ресуспензирования аэрозолей с этой поверхности. Данные процессы рассчитываются специальным блоком, входящим в состав интегрального кода.

## **2.2 Модернизация блока динамики йодных форм в жидкой фазе**

### ***2.2.1 Модернизация жидкостной кинетики***

В основе любой модели радиолиза водного теплоносителя лежит набор уравнений химической кинетики (переноса, материального баланса), взятых для описания физико-

химических процессов в теплоносителе под облучением. Он состоит из реакций, описывающих радиолиз чистой воды, реакций химических добавок, введенных в теплоноситель, с продуктами радиолиза на "гомогенной" (химической) стадии процесса (когда первичные продукты радиолиза вышли из треков в объем раствора). Этим уравнениям соответствует система дифференциальных уравнений химической кинетики, содержащая следующие параметры: энергию активации и константы скорости включенных химических реакций, трековые выходы продуктов радиолиза, мощности дозы в теплоносителе от излучения разных типов, температуру. Общий вид системы, описывающей ход радиолиза во времени в статическом объеме теплоносителя (2.2):

$$\frac{d[Y_u]}{dt} = G'_u D_i + \sum_{i,j=1}^M A_{ij}^u \cdot K_{ij} [Y_i] [Y_j] + \sum_{i=1}^M B_i^u \cdot K_i [Y_i], \quad (2.2)$$

где  $[Y_u]$  – концентрация формы  $Y$ ,  $K_i$ ,  $K_{ij}$  – константы скорости этих реакций (моно- и бимолекулярных),  $G'_u$  – трековый радиационный выход частицы  $Y_u$ ,  $D$  – мощность дозы,  $B_i^u$ ,  $A_{ij}^u$  – стехиометрические коэффициенты реакций образования (исчезновения) частицы  $Y_u$ .

Стационарное состояние системы, если оно существует, выражается системой алгебраических уравнений:

$$G'_u D_i + \sum_{i,j=1}^M A_{ij}^u K_{ij} [Y_i]^{\text{ст}} [Y_j]^{\text{ст}} + \sum_{i=1}^M B_i^u K_i [Y_i]^{\text{ст}} = 0. \quad (2.3)$$

Число линейно-независимых уравнений в системах (2.2) и (2.3) может быть уменьшено с помощью уравнений материального и зарядового баланса.

Для описания радиолиза водного теплоносителя в приямке предлагается набор реакций, описывающих следующие виды взаимодействий: радиолиз воды, реакции добавок и ионов металлов с продуктами радиолиза воды.

Для описания радиолиза воды, как показано в [19], при наличии в изначально растворенных кислорода и/или перекиси водорода механизм радиолиза воды с достаточной точностью выражается следующей совокупностью реакций:

- (1)  $e_{\text{aq}}^- + H_2O_2 \rightarrow OH + OH^-$
- (2)  $e_{\text{aq}}^- + O_2 \rightarrow O_2^-$
- (3)  $e_{\text{aq}}^- + H^+ \rightarrow H$
- (4)  $H + H_2O_2 \rightarrow H_2O + OH$
- (5)  $H + O_2 \rightarrow HO_2$

- (6)  $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{OH} \rightarrow \text{HO}_2 + \text{H}_2\text{O}$   
 (7)  $\text{OH} + \text{H}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{H}$   
 (8)  $\text{HO}_2 + \text{HO}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2$   
 (9)  $\text{HO}_2 + \text{O}_2 \rightarrow \text{O}_2 + \text{HO}_2$   
 (10)  $\text{HO}_2 \rightarrow \text{O}_2 + \text{H}^+$   
 (11)  $\text{H}^+ + \text{O}_2 \rightarrow \text{HO}_2$

В этом случае пренебрегают реакциями между радикалами (кроме гидроперекисных), поскольку их концентрации много меньше, чем концентрации молекулярных продуктов радиолиза ( $\text{H}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ). Однако при повторении расчетов, представленных в [19], а также при проведении расчетов представленных в главе 4 данной работы, нами было установлено, что использование 54 реакций способствуют устойчивости системы уравнений и не увеличивает время расчета. Полный перечень реакций и скоростей этих реакций представлены в таблице А.1 приложения А.

Основными реакциями для описания кинетики йода, на основе анализа приведенного в Главе 1 и анализа модифицированной версии кода INSPECT [17] приняты следующие 14 реакций неорганических форм и 4 реакции для метил йодида.

Гидролиз молекулярного йода:

- (12)  $\text{I}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{I}_2\text{OH}^- + \text{H}^+$   
 (13)  $\text{I}_2\text{OH}^- \leftrightarrow \text{HOI} + \text{I}^-$   
 (14)  $2\text{HOI} \rightarrow \text{IO}_2^- + \text{I}^- + 2\text{H}^+$   
 (15)  $\text{HOI} + \text{IO}_2^- \rightarrow \text{IO}_3^- + \text{I}^- + \text{H}^+$

Ключевой реакцией взаимодействия йода с продуктами радиолиза воды, как это принято во всех разработанных к настоящему времени йодных кодах, является окисление йодид-иона радикалом OH (продукт реакций 1 и 4):

- (16)  $\text{I}^- + \text{OH} \rightarrow \text{HOI}^-$   
 (17)  $\text{HOI}^- \rightarrow \text{I}^- + \text{OH}^-$

С последующими реакциями диспропорционирования и рекомбинации:

- (18)  $\text{I}^- + \text{I}^- \rightarrow \text{I}_2^-$   
 (19)  $\text{I}_2^- \rightarrow \text{I}^- + \text{I}^-$   
 (20)  $2\text{I}^- \rightarrow \text{I}_2$

Восстановление различных йодных форм в воде происходит в реакциях с ион-радикалами  $\text{HO}_2^-$ ,  $\text{O}_2^-$  (продукты реакций 9 и 10):

- (21)  $I_2 + HO_2^- \rightarrow HOOI + I^-$   
 (22)  $HOOI + I^- \rightarrow I_2 + HO_2^-$   
 (23)  $HOI + HO_2^- \rightarrow HOOI + OH^-$   
 (24)  $HOOI + OH^- \rightarrow I_2^- + O_2 + H_2O$   
 (25)  $I_2^- + O_2 \rightarrow I_2 + O_2$

Реакции с органикой:

- (26)  $CH_4 + OH \rightarrow CH_3 + H_2O$   
 (27)  $CH_3 + I_2 \rightarrow CH_3I + I$   
 (28)  $CH_3I + e_{aq}^- \rightarrow CH_3 + I^-$   
 (29)  $CH_3I + H \rightarrow CH_3 + H^+ + I^-$

Реакции добавок, корректирующих водно-химический режим, с продуктами радиолиза воды разработана на основе кода VNIRATER-NH<sub>3</sub>, который применяется для моделирования радиолиза водного теплоносителя реакторов ВВЭР [20]:

- (30)  $H_3BO_3 + H_2O \rightarrow H^+ + H_4BO_4^-$   
 (31)  $H^+ + H_4BO_4^- \rightarrow H_3BO_3 + H_2O$   
 (32)  $NH_3 + H_2O \rightarrow NH_4^+ + OH^-$   
 (33)  $NH_4^+ + OH^- \rightarrow NH_3 + H_2O$   
 (34)  $NH_4^+ + e_{aq}^- \rightarrow NH_3 + H$   
 (35)  $NH_3 + OH \rightarrow NH_2 + H_2O$   
 (36)  $NH_3 + H \rightarrow NH_2 + H_2$   
 (37)  $NH_2 + H_2O_2 \rightarrow H_2O + NHOH$   
 (38)  $NH_2 + HO_2 \rightarrow O_2 + NH_3$   
 (39)  $NH_2 + O_2 \rightarrow O_2 + NH_3 + OH^-$   
 (40)  $NH_2 + H \rightarrow NH_3$   
 (41)  $NH_2 + e_{aq}^- \rightarrow NH_3 + OH^-$   
 (42)  $2NHOH \rightarrow N_2 + 2H_2O$   
 (43)  $NH_2 + NHOH \rightarrow N_2 + H_2 + H_2O$

Реакции продуктов радиолиза с ионами металла в воде:

- (44)  $Fe^{3+} + e_{aq}^- \rightarrow Fe^{2+} + H_2O$   
 (45)  $Fe^{3+} + H \rightarrow Fe^{2+} + H^+$   
 (46)  $Fe^{2+} + OH \rightarrow Fe^{3+} + OH^-$   
 (47)  $Fe^{2+} + HO_2 \rightarrow Fe^{3+} + HO_2^-$

Реакциям (1) – (47) соответствует система дифференциальных уравнений химической кинетики вида (2.2), решение которой дает изменение во времени концентраций всех участвующих форм, если известны их концентрации в начальный момент времени.

Для расширения возможности программы, а также подтверждения значимости данных реакций. На основе [8,9,14-18] была разработана более полная система химических взаимодействий йода. Все доступные реакции, которые могут быть использованы в модели, приведены в таблице А.1 Приложения А. Однако ключевыми реакциями являются реакции (1) – (47).

### ***2.2.2 Модель оценки концентрации ионов водорода в аварийном бассейне***

#### ***2.2.2.1 Анализ состава среды в ЗО при аварии***

По доступным проектным данным определен объем и содержание контролируемых и неконтролируемых химических примесей водной среды ЗО, влияющих на значение  $pH$ .

К числу контролируемых примесей [21] относятся компоненты водного теплоносителя, охлаждающих, орошающих и корректирующих добавок водных растворов. Общая масса воды в контейнере зависит от типа и стадии аварии и может быть 500...4000 т. Расчет ожидаемой концентрации примесей в водных средах контейнера проведен на основе нормируемых значений концентраций компонентов и примесей водных сред в соответствии с нормами водно-химического режима, принятыми для АЭС с типовым реактором ВВЭР-1000. Контролируемые химические примеси поступают в воду бассейна с охлаждающими средами: борная кислота, катионы щелочных металлов, аммиак и гидразин, примеси анионов – нитратов, хлоридов, фторидов.

Перечень контролируемых примесей и интервал возможных концентраций приведен в таблице 2.1. Для расчета интервала возможных концентраций компонентов водной среды использовались минимальные и максимальные значения концентраций компонентов водных растворов и ожидаемое соотношение объемов этих растворов в аварийном бассейне приямка.

Кроме того, в теплоносителе первого контура и воде емкостей САОЗ нормируется уровень концентрации хлорид-иона (не более 0,1 мг/кг или  $3 \cdot 10^{-6}$  моль/кг) и нитрат-иона ( $\leq 0,2$  мг/кг или  $3 \cdot 10^{-6}$  моль/кг), фторид-иона ( $\leq 5 \cdot 10^{-6}$  моль/кг). Концентрация хлорид-иона в воде приямка не превысит  $3 \cdot 10^{-6}$  моль/кг, нитрат-иона  $0,5 \cdot 10^{-6}$  моль/кг.

Таблица 2.1 – Перечень контролируемых химических соединений, которые могут влиять на  $pH$  водной среды контейнмента и расчетный интервал их возможных концентраций.

Соединение	Тип соединения	Концентрация, моль/кг	Источник поступления
$H_3BO_3$ борная кислота	слабая кислота	$0,215 \dots 0,300$	Теплоноситель 1 контура, вода ГЕ САОЗ, бак-приямок, ВКУ, хим. реагенты спринклерной системы
$\Sigma K^+ + Na^+ + Li^+$ щелочные катионы	сильные основания	$2 \cdot 10^{-4} \dots 4 \cdot 10^{-2}$	Теплоноситель 1 контура, вода ГЕ САОЗ, хим. реагенты спринклерной системы
$NH_3$ аммиак	слабое основание, летучее соединение	$4,5 \cdot 10^{-5} \dots 5 \cdot 10^{-3}$	Теплоноситель 1 контура, хим. реагенты спринклерной системы
$N_2H_4$ гидразин	слабое основание, нестойкое соединение, восстановитель	$0 \dots 5 \cdot 10^{-3}$	САОЗ и хим. реагенты спринклерной системы

Неконтролируемые примеси водной среды контейнмента, источники их поступления и интервал возможных концентраций даны в таблице 2.2 [22,23].

Таблица 2.2 – Перечень неконтролируемых химических соединений, влияющих на  $pH$  водной среды контейнмента

Соединение	Тип соединения	Концентрация, моль/кг	Источник поступления
$\Sigma Cs^+ + Rb^+$ щелочные катионы	сильные основания	$5 \cdot 10^{-5} \dots 7 \cdot 10^{-4}$	Теплоноситель 1 контура; при тяжелой аварии – из разрушающейся активной зоны (продукты деления (ПД))
$\Sigma Ba^{2+} + Sr^{2+}$ щелочно-земельные катионы	сильные основания	$5 \cdot 10^{-6} \dots 5 \cdot 10^{-5}$	При тяжелой аварии – из разрушающейся активной зоны (ПД)
$\Gamma, H$ йодид-ион	анион, сильная кислота	$1 \cdot 10^{-7} \dots 5 \cdot 10^{-4}$	Теплоноситель 1 контура; при тяжелой аварии – из активной зоны (ПД)

Соединение	Тип соединения	Концентрация, моль/кг	Источник поступления
$\text{Cl}^-$ , $\text{HCl}$ хлорид-ион	анион, сильная кислота	$3 \cdot 10^{-6} \dots 2 \cdot 10^{-3}$	Теплоноситель 1 контура; растворы САОЗ; радиолитическое разложение кабельной изоляции и других органических материалов, содержащих примеси хлоридов
$\text{NO}_3^-$ , $\text{NO}_3$ нитрат-ион, азотная кислота	анион, сильная кислота	$1 \cdot 10^{-6} \dots 1 \cdot 10^{-3}$	Теплоноситель 1 контура; радиолитическое окисление азота воздуха и азота, растворенного в воде
$\text{CH}_3\text{COOH}$ уксусная кислота	слабая кислота	$1 \cdot 10^{-6} \dots 5 \cdot 10^{-4}$	Теплоноситель 1 контура (продукт разложения ионообменных смол); термо-радиолиз органических материалов
$\text{HCOOH}$ муравьиная кислота	слабая кислота	$1 \cdot 10^{-6} \dots 1 \cdot 10^{-4}$	Терморадиолитическое разложение органических материалов
$\text{CO}_2$ , $\text{HCO}_3^-$ углекислый газ, бикарбонат-ион	анион, слабая 2-х основная кислота, летучее соединение	$1 \cdot 10^{-6} \dots 1 \cdot 10^{-4}$	Воздух (атмосфера контейнента); окисление $\text{B}_4\text{C}$ (СУЗ) и углерода стали при тяжелой аварии

Концентрацию продуктов деления –  $\text{Cs}$ ,  $\text{Rb}$ ,  $\text{Ba}$ ,  $\text{Sr}$ ,  $\text{I}$  – учитывают, в основном, при тяжелой аварии, связанной с разрушением активной зоны. Концентрацию их рассчитывают, исходя из степени выхода из ядерного топлива и массы воды в контейнере. При проектных авариях выход продуктов деления незначителен, в контейнер нуклиды  $\text{Cs}$  и  $\text{I}$  поступают только с теплоносителем первого контура и при незначительной степени разгерметизации твэлов их можно не учитывать при расчете  $pH$ . Остальные продукты деления на  $pH$  не влияют.

Хлорид-ион и соляная кислота являются продуктами термического и радиолитического разложения органических материалов: кабельной изоляции, полимерных защитных покрытий, масел. Соляная кислота может образоваться как в аварийном бассейне, так и поступать из газовой фазы вместе с конденсатом. Максимальная концентрация соляной кислоты в приемнике составит  $1 \cdot 10^{-4} \dots 2 \cdot 10^{-4}$  моль/кг при 0,1 вес.% хлора в кабельной изоляции и до  $2 \cdot 10^{-3}$  моль/кг при наличии 13...17 вес.% хлора в кабельной изоляции.

Подробное описание процесса образования соляной кислоты приведено в разделе 2.3.2 данной работы.

Азотная кислота является конечным продуктом радиолитического окисления азота во влажном воздухе, скорость образования  $\text{HNO}_3$  пропорциональна мощности дозы гамма-излучения и массе азота в атмосфере контейнента. Радиационный выход азотной кислоты принят равным 2 молекулы/100 эВ [22].

Концентрация растворенного в воде азота при 100 °С не превышает  $2 \cdot 10^{-4}$  моль/кг, а скорость образования  $\text{HNO}_3$  из растворенного азота составляет менее 0,001 % от скорости ее образования в газовой фазе.  $\text{HNO}_3$  с конденсатом из парогазовой фазы переносится в раствор приемника, где ее концентрация может достигать  $1 \cdot 10^{-3}$  моль/кг. Подробное описание процесса образования азотной кислоты приведено в разделе 2.3.1 данной работы.

Органические кислоты являются продуктами терморадиолиза органических полимерных покрытий, масел, смазок, кабельной изоляции, ионообменных смол и других органических материалов.

При радиационном или термическом воздействии в первую очередь из полимерных покрытий выходят остатки растворителей и разбавителей, которые затем распределяются между парогазовой и водной фазами, где претерпевают дальнейшее термо-радиационное разложение [22-24]. Лимитирующей стадией является выход сольвента или другого органического соединения из органической матрицы, радиолитическое разложение является быстрой стадией [25, 26]. Наиболее устойчивыми продуктами разложения являются органические кислоты: уксусная, пропионовая, муравьиная, гликолевая. Эти кислоты в соответствии с величинами констант диссоциации и термо-радиационной стойкостью могут быть объединены в две группы [26, 27]. Уксусная и пропионовая – более слабые, но более стойкие кислоты с  $pK=4,756$  и  $4,874$  соответственно. Муравьиная, гликолевая и щавелевая с  $pK=3,752; 3,83; 3,033$  соответственно – более сильные, но нестойкие кислоты. С учетом скорости образования и разложения органических кислот приняты следующие значения скорости их образования в водной фазе при 100...150 °С: уксусная кислота  $4 \cdot 10^{-8}$  моль/кг·ч·кГр, муравьиная кислота –  $1,7 \cdot 10^{-8}$  моль/кг·ч·кГр. Максимально возможная концентрация этих кислот в водной среде контейнента  $5 \cdot 10^{-4}$  и  $1 \cdot 10^{-4}$  моль/кг соответственно. Конечными продуктами разложения кислот являются  $\text{CO}_2$  и вода.

Углекислый газ образуется при разложении органических примесей, окислении карбида бора поглощающих стержней и углерода стали (тяжелая авария). Кроме того, он изначально присутствует в атмосфере контейнента.  $\text{CO}_2$  первоначально накапливается в атмосфере контейнента и затем распределяется между парогазовой и водной фазами в соответствии с константой Генри. При растворении в воде  $\text{CO}_2$  образует анионы карбоната и бикарбоната [28]. Максимальная концентрация  $\text{CO}_2$  в воде контейнента может достигать  $1 \cdot 10^{-4} \dots 3 \cdot 10^{-4}$  моль/кг.

Обоснование отказа от учета ряда химических соединений дано в таблице 2.3.

Таблица 2.3 - Анализ соединений нуклидов, выходящих в виде аэрозолей в атмосферу ЗО, на необходимость учета их концентраций при расчете  $pH$  аварийного бассейна [27-31]

Характер группы нуклидов	Формулы соединений нуклидов, выходящих в ЗО	Максимальный массовый выход соединения в ЗО, кг	Устойчивые формы соединений нуклидов		Реакция с водой и степень взаимодействия	Растворимость в воде, кг/кг		Влияние на $pH$ устойчивых форм нуклидов в воде и выявление необходимости их учета при расчете значения $pH$	
			воздух	вода		величина растворимости	нерасторовим (НР)		
2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Галогены (газы, летучие вещества)	$\text{I}^-$ , $\text{I}$ , $\text{I}_2$ , $\text{RI}$ , $\text{Br}_2$	$\text{I}_2 - 1 \cdot 10^{-4}$ - $9,7 \cdot 10^{-5}$ ; $\text{Br}_2 - 8,6 \cdot 10^{-9}$	$1 \cdot 10^{-4}$ - $8,6 \cdot 10^{-9}$	$\text{HI}$ , $\text{I}_2$ , $\text{HBr}$ , $\text{Br}_2$	$\text{I}^-$ , $\text{IO}_3^-$ , $\text{Br}^-$ , $\text{BrO}_3^-$ , $\text{HI}$ - сильная кислота	$\text{HI} + \text{H}_2\text{O} = \text{H}^+ + \text{I}^-$ $\text{I}_2 + 3\text{H}_2\text{O} = \text{HIO}_3^- + \text{I}^- + 5\text{H}^+$ $\text{Br}^-$ аналогично. Гидролиз - медленная реакция	$\text{I}_2$ $3,4 \cdot 10^{-4}$ ( $20^\circ\text{C}$ ) $3,27 \cdot 10^{-3}$ ( $90^\circ\text{C}$ )	-	$\text{HI}$ - сильная кислота, $\text{HI}$ , $\text{RI}$ , $\text{I}_2$ - летучие соединения. Влияют на $pH$ . Учет $\text{I}_2$ необходим. $\text{Br}_2$ не учитывать из-за низкого массового выхода.
Теллур, селен (образуют газы и слабые кислоты)	Te $\text{Te}_2$ (газ)	37,657 1,265 8	37,657 1,265	Te, $\text{TeO}_2$ ,	$\text{TeO}_2$ , $\text{HTeO}_3$	$\text{Te} + 3\text{H}_2\text{O} = \text{H}_2$ $\text{TeO}_3^- + 6\text{H}^+$ Амфотерен, образует катион $\text{TeO}^{2+}$ . Реакция медленная.	$\text{TeO}_2$ - плохо растворима - $1 \cdot 10^{-5}$ . Лучше в щелочных растворах.	Практически НР	На $pH$ влияет слабо из-за практической нерасторовимости и слабокислого характера. Учету не подлежит, на $pH$ практически не влияет.
Инертные и неконденсируемые газы	Xe, $\text{H}_2$ , $\text{N}_2$ и т.п.	-	-	Xe, $\text{H}_2$ , $\text{N}_2$ и т.п.	в воде нерасторовимы	не реагируют	-	НР	Учету не подлежат, т.к. с водой не взаимодействуют
Щелочные металлы, энергично взаимодействуют с	{Cs} {Cs}_2	5,64 -	5,64 -	Cs <sub>2</sub> O - -	Cs <sup>+</sup> , $\text{CsOH}$ Растворимость высокая, ре-	$\text{Cs} + \text{H}_2\text{O} = \text{CsOH} + \text{H}^+$ $\text{Cs}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} = 2\text{CsOH}$	$\text{CsOH}$ - $3,85(15^\circ)$ $3,05(30^\circ)$ CsI - $0,73(18^\circ)$	-	CsOH - сильная щелочь, сильно влияет на $pH$ . Выход высокий. Подлежит обязательному учету.

Характер группы нуклидов	Формулы соединений нуклидов, выходящих в ЗО	Максимальный массовый выход соединения в ЗО, кг	Максимальный массовый выход нуклида в ЗО, кг	Устойчивые формы соединений нуклидов		Реакция с водой и степень взаимодействия	Растворимость в воде, кг/кг		Влияние на pH устойчивых форм нуклидов в воде и выявление необходимости их учета при расчете значения pH
				воздух	вода		величина растворимости	нерасторовим (НР)	
2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
водой	CsOH	175,056	155,48 Всего Cs – 174,59	CsOH	акция с водой энергична CsI растворим				
Щелочно-земельные нуклиды, взаимодействуют с водой	BaO, BaH <sub>2</sub> , Ba(OH) <sub>2</sub> Sr, SrO	0,849, 4,48 147,22  107,027	0,84 4.29 118,28 Всего 122,75 <u>88,98</u>	BaO Ba(OH) <sub>2</sub> , Sr(OH) <sub>2</sub> , SrO Sr(OH) <sub>2</sub> ,	Ba(OH) <sub>2</sub> , Ba <sup>2+</sup> Sr <sup>2+</sup>	Ba+2H <sub>2</sub> O = Ba(OH) <sub>2</sub> + 2H <sup>+</sup> ; BaO+H <sub>2</sub> O= =Ba(OH) <sub>2</sub>	BaO 3,5·10 <sup>-2</sup> (20°) Ba(OH) <sub>2</sub> 3,4·10 <sup>-2</sup> (20°) Sr(OH) <sub>2</sub> 8,1·10 <sup>-3</sup> (20°)	растворимы	Умеренно щелочные соединения, влияют на pH среды. По степени влияния на pH соединения подлежат учету при расчете pH.
Редкоземельные нуклиды	Ce, La, Nd, Eu,, Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Суммарный выход 15,56	Суммарный выход 14,22	Ln <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Ln <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Ln(OH) <sub>3</sub>	Ln <sub>2</sub> O <sub>3</sub> слабо взаимодействует с водой	La(OH) <sub>3</sub> 1,4·10 <sup>-6</sup> Ce(OH) <sub>3</sub> 1,2·10 <sup>-6</sup> Nd(OH) <sub>3</sub> 4,26·10 <sup>-7</sup> (25°)	практически нерасторовимы, слабо растворимы	Из-за невысокого массового выхода и низкой растворимости учету при расчете pH не подлежат
Оксиды Ru (благородный металл)	Ru RuO RuO <sub>2</sub> RuO <sub>3</sub> RuO <sub>4</sub>	всего 9,23·10 <sup>-5</sup>	7,07·10 <sup>-5</sup>	Ru, RuO <sub>2</sub> , RuO <sub>4</sub> (газ)	RuO <sub>4</sub> HRuO <sub>4</sub>	RuO <sub>2</sub> нерасторовим, RuO <sub>4</sub> +H <sub>2</sub> O= =H <sub>2</sub> RuO <sub>3</sub> → H <sup>+</sup> + HRuO <sub>4</sub>	Ru < 5·10 <sup>-8</sup>	практически нерасторовим	Ru и его оксиды не следует учитывать при расчете pH (малый выход, низкая растворимость)
Отдельные продукты деления и их соединения	Zr ZrO ZrO <sub>2</sub> Nb NbO Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> Sb, SbO Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	- 1,12·10 <sup>-7</sup> - 0 0 5·10 <sup>-4</sup> 5·10 <sup>-4</sup> 0 - Всего 5,38·10 <sup>-5</sup>	- 4,7·10 <sup>-8</sup> - 0 0 5·10 <sup>-4</sup> , 3,8·10 <sup>-5</sup> 0 - 5,38·10 <sup>-5</sup>	Zr, ZrO <sub>2</sub> Nb, Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> Sb, Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Sb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	ZrO(OH) <sub>2</sub> Zr(OH) <sub>4</sub> ZrO <sub>2</sub> Nb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> H <sub>3</sub> SbO <sub>3</sub> SbO(OH) <sub>2</sub> амфотерны	Zr практически не взаимодействует с водой Nb слегка растворим Sb не взаимодействует с водой Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> анион склонен к образованию полимеров и практически нерасторовим в воде Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +H <sub>2</sub> O= =SbO(OH) <sub>2</sub>	ZrO <sub>2</sub> от 5·10 <sup>-7</sup> до 3·10 <sup>-5</sup> (1,2-1,6) ·10 <sup>-7</sup> Nb, Nb(HO) <sub>3</sub> 7,5·10 <sup>-7</sup> Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (0,85-1,5)·10 <sup>-7</sup>	практически НР слегка растворимы практически НР	Малый выход при аварии и нерасторовимость продуктов взаимодействия с водой указывают на то, что эти соединения можно не учитывать при расчете pH
Уран и его соединения (ядерное	UO <sub>2</sub> UO <sub>3</sub> U <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	82,12 0,33 2815	71,07 0,275 2387	UO <sub>2</sub> , UO <sub>3</sub> U <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	UO <sup>2+</sup> UO <sub>2</sub> <sup>2+</sup> UO <sub>2</sub> (OH) <sub>2</sub>	UO <sub>2</sub> почти не взаимодействует с	UO <sub>2</sub> от 3·10 <sup>-13</sup> до 1·10 <sup>-12</sup>	практически НР	Низкие выход и растворимость указывают на то, что не следует учи-

Характер группы нуклидов	Формулы соединений нуклидов, выходящих в ЗО	Максимальный массовый выход соединения в ЗО, кг	Максимальный массовый выход нуклида в ЗО, кг	Устойчивые формы соединений нуклидов		Реакция с водой и степень взаимодействия	Растворимость в воде, кг/кг		Влияние на рН устойчивых форм нуклидов в воде и выявление необходимости их учета при расчете значения рН
				воздух	вода		величина растворимости	нерасторовим (НР)	
2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
топливо)					UO <sub>2</sub>	кипящей водой и паром: U+2H <sub>2</sub> O=UO <sub>2</sub> +2H <sub>2</sub>			тывать соединения урана при расчете рН
Конструкционные материалы: Fe, Ni и их оксиды	Fe FeO Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Ni NiO	1009,77 0,8 0,74 0,535 55,45 38,8 808,68 808,68 13,4 Всего до 1500 кг Fe и 822 кг Ni	1009,77 0,62 0,535 55,45 38,8 808,68 808,68 18,87	Fe, Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Fe(OH) <sup>n</sup> Fe(OH) <sub>3</sub> , FeOOH NiO	Fe <sup>3+</sup> , Fe(OH) <sup>n</sup> Fe(OH) <sub>3</sub> , FeOOH Ni(OH) <sub>2</sub>	Растворимость оксидов и гидроксидов Fe возрастает с ростом валентности иона Fe <sup>n+</sup> и зависит от давления [H <sub>2</sub> ] и [O <sub>2</sub> ]	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> - 7,6·10 <sup>-8</sup> Fe(OH) <sub>3</sub> - 9,5·10 <sup>-9</sup> Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - 1,3·10 <sup>-11</sup> NiO - 1,5·10 <sup>-9</sup>	НР	Выход Fe и FeO <sub>n</sub> - на последней стадии (>8·10 <sup>3</sup> с). Из-за низкой растворимости учету не подлежат.
Cr и его оксиды	Cr Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> сумма нитридов хрома	331,9 144,65 2153	Всего около 2307,7	Cr, Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Cr <sub>x</sub> N <sub>y</sub>	Cr(H <sub>2</sub> O) <sub>6</sub> <sup>3+</sup> , Cr(OH) <sub>3</sub> , HCrO <sub>4</sub> <sup>-</sup> , CrO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> <sup>2-</sup>	Растворимость высокого для Cr(VI); Cr(III) взаимодействует слабо, низка растворимость	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·H <sub>2</sub> O 2,4·10 <sup>-11</sup> Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> в присутствии O <sub>2</sub> 5·10 <sup>-5</sup> H <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> от 0,2·10 <sup>-8</sup> до 1,5·10 <sup>-2</sup> в присутствии O <sub>2</sub>	В отсутствии O <sub>2</sub> соединения Cr(II-V) не растворимы, соед. Cr(VI) растворимы	Выход на последней стадии, низкая растворимость, учету не подлежит.
Марганец и его оксиды	Mn MnO Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub> Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> MnO <sub>2</sub>	628,5 746,96 4147,4	628,5 578,6 2621,9 Всего 3829	MnO <sub>2</sub> , Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Mn(OH) <sub>2</sub> MnOOH MnO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +H <sub>2</sub> O = MnO+MnO <sub>2</sub> MnO+ H <sub>2</sub> O= Mn(OH) <sub>2</sub> Кислородом в воде MnO окисляется до MnO <sub>4</sub> <sup>-</sup> . Ряд форм Mn растворимы в воде. Наиболее растворимы соединения Mn(VII): KMnO <sub>4</sub> и т.п. Mn <sup>4+</sup> +2H <sub>2</sub> O+O <sub>2</sub> =MnO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	MnO 4,5·10 <sup>-6</sup> MnO <sub>2</sub> 4·10 <sup>-8</sup> Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 2·10 <sup>-9</sup> -4·10 <sup>-8</sup> Mn(OH) <sub>2</sub> 3·10 <sup>-6</sup> Mn(OOH) 2·10 <sup>-6</sup> MnO <sub>2</sub> <0,1·10 <sup>-9</sup>	Растворимы преимущественно соединения Mn(VII) и отчасти Mn(11)	Выход на последней стадии. Низкая растворимость устойчивых оксидов обуславливает отсутствие влияния на рН. Учету не подлежит (на усмотрение оператора).

Характер группы нуклидов	Формулы соединений нуклидов, выходящих в ЗО	Максимальный массовый выход соединения в ЗО, кг	Максимальный массовый выход нуклида в ЗО, кг	Устойчивые формы соединений нуклидов		Реакция с водой и степень взаимодействия	Растворимость в воде, кг/кг		Влияние на pH устойчивых форм нуклидов в воде и выявление необходимости их учета при расчете значения pH
				воздух	вода		величина растворимости	нерасторовим (НР)	
2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Al и его оксиды	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	622,34	-	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	AlOOH, Al(OH) <sub>3</sub>	В воде Al пассивируется	(1-2,7)·10 <sup>-6</sup> pH=4-6 0,72·10 <sup>-6</sup> pH=6-7	НР	На pH заметно не влияет, учету не подлежит

### 2.2.2.2 Модель расчета значений pH

Фактически водная среда контейнента представляет собой смесь слабых борной, уксусной, муравьиной и сильных кислот (азотной, соляной, НI), сильных KOH, NaOH, CsOH, RbOH и т.п. и слабых оснований (NH<sub>4</sub>OH, N<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH). Равновесия в этой смеси являются кислотно-основными. Система, содержащая слабодиссоциирующие кислоты и сильные основания, обладает буферным эффектом, т.е. нивелирует добавки сильных кислот (или оснований), поддерживая pH в определенных границах.

Математическая модель процессов кислотно-основного равновесия включает уравнения электронейтральности раствора и баланса масс, выражения для термодинамических констант диссоциации слабых электролитов, а также константу диссоциации воды [27-30]. Полагаем, что все сильные кислоты (HCl, HI, HNO<sub>3</sub>), сильные основания (KOH, NaOH, CsOH и т.п., Ba(OH)<sub>2</sub>, Sr(OH)<sub>2</sub>) и соли сильных кислот и сильных оснований (KCl, KNO<sub>3</sub>, KI и т.п.) в водной среде диссоциированы полностью.

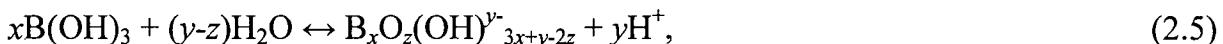
Для вычисления значений pH растворов, обладающих буферными свойствами, и их изменений при введении различных электролитов используют уравнения, включающие концентрацию H<sup>+</sup>-ионов, концентрацию слабой (борной) кислоты ( $C_{HB}$ ) и ее солей ( $C_{KB}$ ) в растворе, константы диссоциации борной кислоты и других слабых кислот, аммиака и гидразина, ионное произведение воды ( $K_w$ ) и концентрации введенных в данный буферный раствор сильных кислот ( $C_{HX}$ ) и оснований ( $C_K$ ), а также органических кислот. В присутствии сильных кислот диссоциация слабой кислоты подавляется. Можно полагать, что при введении в раствор борной кислоты 0,2...0,3 моль/кг сильного основания (KOH, CsOH) образуется соль сильного основания и слабой кислоты (KBO<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>COOK и т.п.) в концентрации, равной концентрации добавленного основания, и полностью дис-

социированной (в отличие от слабой кислоты).

Основная реакция (быстрая и обратимая) дальнейшего гидролиза борной кислоты дает анион бората:



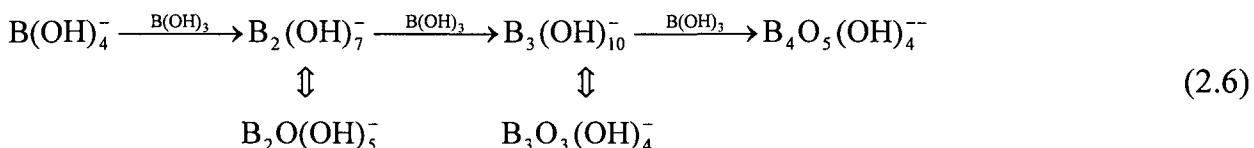
Если концентрация борной кислоты больше 0,1 моль/л, также быстро и обратимо образуются полибораты:



где  $x$  - это число атомов бора в продукте гидролиза, а  $y$  - значение (целое) его отрицательного заряда.

Здесь использована обычная запись продуктов гидролиза как простых гидроксидных комплексов, хотя структура различных ионов боратов (борат ионов) в растворе может быть довольно сложной.

Строго говоря, реакция (2.5) записана не точно, и правильнее писать реакции гидролиза полиборатов в виде последовательного добавления группы  $\text{B}(\text{OH})_3$  к борат-анионам.



Однако, запись (2.5) более удобна, так как затабулированные коэффициенты равновесия  $K_{xy}$  относят продукт диссоциации к нейтральной форме  $\text{B}(\text{OH})_3$ , т.е. используется запись (2.5).

$$K_{xy} = K_w^y \cdot K'_{xy}, \quad (2.7)$$

где  $K_w$  - константа диссоциации воды.

$$K'_{xy} = [\text{B}_x(\text{OH})^{y-}_{3x+y}] [\text{H}^+]^y / [\text{B}(\text{OH})_3]^x \quad (2.8)$$

Константы диссоциации (гидролиза) борной кислоты и полиборатов даны в таблице 2.4 [28,30,31].

Таблица 2.4 – Константы кислотной диссоциации (гидролиза) борной кислоты

$T, {}^\circ\text{C}$	-log $K_w$	- log $K_{xy}$			
		$x,y=1,1$	$x,y=2,1$	$x,y=3,1$	$x,y=4,1$
25	13,997; 13,993;	9,235; 9,236; 9,234; 9,232	9,36; 9,277	7,03; 7,167	16,3

$T, ^\circ\text{C}$	$-\log K_w$	$-\log K_{xy}$			
		$x,y=1,1$	$x,y=2,1$	$x,y=3,1$	$x,y=4,1$
100	12,264	8,95; 8,962; 8,992	8,838	7,548	-
125	11,914	8,985; 8,99; 8,934	8,81; 8,785	7,689; 7,715	-
150	11,642	8,94; 9,06; 8,95	8,77	7,902	-
200	11,302	9,04; 9,03	8,833	-	-

Температурные зависимости значений констант в диапазоне 25...300 °C:

$$\log K'_{11} = 1573,21/T + 28,6059 + 0,012078T - 13,2258 \log T + \log K_w; \quad (2.9)$$

$$\log K'_{21} = 2756,1/T - 18,966 + 5,835 \log T + \log K_w; \quad (2.10)$$

$$\log K'_{31} = 3339,5/T - 8,084 + 1,497 \log T + \log K_w; \quad (2.11)$$

$$\log K'_{42} = 12820/T - 134,56 + 42,105 \log T; \quad (2.12)$$

$$\log K'_{53} = 14099/T - 118,115 + 36,237 \log T; \quad (2.13)$$

$$-\log K_w = 4471,33/T - 6,0846 + 0,017053T. \quad (2.14)$$

Значение константы ионизации триборат-иона на 1-2 порядка величины выше, чем соответствующих констант моно- и диборат-ионов. Поэтому при концентрации борной кислоты в растворе больше 0,2 моль/кг триборат-ион является преобладающей формой, однако с повышением температуры степень полимеризации борат-ионов снижается.

Обозначим концентрацию нейтральной формы борной кислоты для краткости  $b = [\text{B(OH)}_3]$ , и концентрацию ионов водорода  $x = [\text{H}^+]$ , тогда материальный баланс всех борных форм в растворе:

$$C_{HB} = [\text{B(OH)}_3] + [\text{B(OH)}_4^-] + [\text{B}_2(\text{OH})_7^-] + [\text{B}_3(\text{OH})_{10}^-] + [\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4^-] + [\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_6^-]. \quad (2.15)$$

С учетом коэффициентов равновесия:

$$C_{HB} = b + \frac{K_{11}}{x}b + 2\frac{K_{21}}{x}b^2 + 3\frac{K_{31}}{x}b^3 + 4\frac{K_{42}}{x^2}b^4 + 5\frac{K_{53}}{x^3}b^5, \quad (2.16)$$

$$\left. \begin{aligned} a_0 &= -C_{HB}, & a_1(x) &= 1 + \frac{K_{11}}{x}, \\ \text{Обозначим: } a_2(x) &= 2\frac{K_{21}}{x}, & a_3(x) &= 3\frac{K_{31}}{x}, \\ a_4(x) &= 4\frac{K_{42}}{x^2}, & a_5(x) &= 5\frac{K_{53}}{x^3} \end{aligned} \right\}. \quad (2.17)$$

и если значение  $x$  задано, то уравнение материального баланса для всех форм борной кислоты можно понимать как полиномиальное уравнение 5-ой степени для нахождения

концентрации нейтральной формы.

$$P_5(b, x) = a_0 + a_1 b + a_2 b^2 + a_3 b^3 + a_4 b^4 + a_5 b^5 = 0, \quad (2.18)$$

т.е. значение  $b$  является корнем этого полинома.

Отметим также, что  $P_5(b, x)$  - это полином 5-ой степени от двух переменных  $b$  и  $x$ .

Концентрация единичных зарядов борат-ионов дается выражением:

$$Q_{HB} = B_n/x^3, \quad (2.19)$$

где  $B_n(b, x) = K_{11}bx^2 + K_{21}b^2x^2 + K_{31}b^3x^2 + 2K_{42}b^4x + 3K_{53}b^5$ .

Суммарная концентрация катионов:

$$\sum C_K = [\text{Cs}^+] + [\text{Rb}^+] + [\text{K}^+] + [\text{Na}^+] + \{[\text{Ba}^{2+}] + [\text{Sr}^{2+}]\}; \quad (2.20)$$

где  $C_K$  - сумма концентраций одновалентных катионов щелочных металлов.

Катионы сильных оснований взаимодействуют с борной кислотой с образованием преимущественно метаборатов типа  $\text{NaBO}_2$ , которые в водной среде полностью диссоциированы. Соответствующее равновесие:



Обозначим концентрацию свободного аниона  $\text{BO}_3^-$  -  $[\text{B}_1^-] = C_K$ , при этом равновесная концентрация борной кислоты будет равна:  $[\text{HB}] = C_{HB} - [\text{NaOH}]$  или  $[\text{HB}] = C_{HB} - C_K$ .

Обозначим суммарную концентрацию сильных кислот  $[\text{HX}]$ . Тогда

$$\sum C_{HX} = C_{\text{HNO}_3} + C_{\text{HCl}} + C_{\text{HI}} = [\text{HX}]. \quad (2.22)$$

Общая концентрация  $\text{HX}$  и анионов  $X^-$  с учетом полной диссоциации кислот в разбавленных растворах:  $[\text{HX}] = [X^-] = C_{HX}$ .

В буферном растворе борной кислоты сильные кислоты подавляют диссоциацию слабой кислоты, т.е. снижают концентрацию свободных анионов борной кислоты и повышают концентрацию недиссоциированной формы на величину, равную концентрации  $\text{HX}$ . Соответственно равновесная концентрация борной кислоты составит:

$$[\text{HB}] = C_{HB} - C_K + [\text{HX}], \text{ а } [\text{B}_1^-] = C_K - [\text{HX}]. \quad (2.23)$$

Материальный баланс для примесей слабых органических кислот:

$$\left. \begin{array}{l} C_{\text{HAc}} = [\text{HAc}] + [\text{Ac}^-], \\ C_{\text{HCOOH}} = [\text{HCOOH}] + [\text{HCOO}^-]. \end{array} \right\} \quad (2.24)$$

Если концентрация слабых органических кислот ниже концентрации  $[\text{B}_1^-] = C_K - [\text{HX}]$ , то они, как и часть борной кислоты, образуют соли типа  $\text{NaAc}$ , полностью диссоциированные в водной среде. При этом концентрация аниона  $[\text{B}_1^-]$  соответственно по-

нижается, а концентрация свободной борной кислоты возрастает на соответствующую величину:

$$[B_1] = C_K - [HX] - \sum(C_{HAc} + C_{HCOOH}); \quad (2.25)$$

$$[HB] = C_{HB} - C_K + [HX] + \sum(C_{HAc} + C_{HCOOH}). \quad (2.26)$$

Это упрощение можно применять в интервале концентраций уксусной и муравьиной кислот  $10^{-6}\dots10^{-3}$  моль/кг, при более высоких концентрациях этих кислот следует использовать уравнение (2.23) и приведенные ниже уравнения (2.31)-(2.33). В отсутствие в растворе катионов щелочных металлов полная диссоциация уксусной кислоты наблюдается только при концентрации  $10^{-6}$  моль/кг, а муравьиной кислоты - при концентрации  $10^{-5}$  моль/кг. Концентрация недиссоциированных форм в этом случае не превышает 2,5%, а в большинстве случаев составляет менее 0,01%.

Материальные балансы для угольной кислоты, аммиака и гидразина:

$$C_{(CO_2)_B} = [CO_2] + [HCO_3^-] + [CO_3^{2-}], \quad (2.27)$$

$$C_{(NH_3)_B} = [NH_3]_B + [NH_4^+]_B + [NH_4OH], \quad (2.28)$$

$$C_{(N_2H_4)_B} = [N_2H_4]_B + [N_2H_5^+]_B + [N_2H_5OH], \quad (2.29)$$

$$[H^+][OH^-] = K_w. \quad (2.30)$$

Протонное условие для водного раствора слабых кислот:

$$[H^+] + [HB_0] + [HAc] + [HCOOH] + [H_2CO_3] = [OH^-]. \quad (2.31)$$

Уравнение электронейтральности:

$$\begin{aligned} & [H^+] + [Cs^+] + [Rb^+] + [K^+] + [Na^+] + 2[Ba^{2+}] + 2[Sr^{2+}] + [NH_4^+] + [N_2H_5^+] = \\ & [X^-] + [B_1^-] + [Ac^-] + [HCOO^-] + [HCO_3^-] + 2[CO_3^{2-}] + \sum [B_{11-31}^-] + [OH^-]. \end{aligned} \quad (2.32)$$

Это уравнение может быть преобразовано с учетом уравнений материального баланса (2.16)-(2.29) и выражений для констант диссоциации соответствующих соединений и концентраций отдельных ионов.

Исходя из уравнения (2.24) и выражения для константы диссоциации:

$$K_{dis} = [H^+][Ac^-]/[HAc], \quad (2.33)$$

степень диссоциации органических кислот вычисляют по формуле:

$$\alpha = \frac{[Ac^-]}{[Ac^-] + [HAc]} = \frac{K_{dis}}{K_{dis} + [H^+]}. \quad (2.34)$$

Соответственно концентрацию ацетат-иона рассчитывают из выражения:

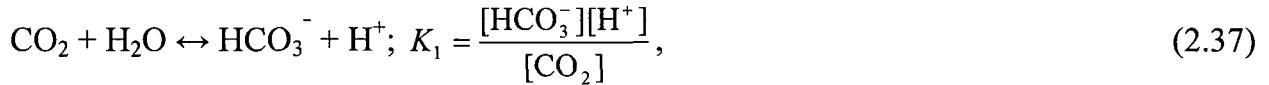
$$[Ac^-] = \frac{K_{dis}C_{HAc}}{K_{dis} + [H^+]}. \quad (2.35)$$

Концентрация формиат-иона рассчитывается аналогично.

Константы диссоциации (или гидролиза) кислот и оснований в зависимости от температуры приведены в базе данных.

В воде CO<sub>2</sub> существует в трех формах:

$$C_{\text{CO}_2\text{B}} = [\text{CO}_2]_{\text{B}} + [\text{HCO}_3^-]_{\text{B}} + [\text{CO}_3^{2-}]_{\text{B}}, \quad (2.36)$$



Распределение CO<sub>2</sub> между парогазовой фазой и раствором подчиняется соотношению [32]:

$$B_{\text{CO}_2} = \frac{X_{\text{CO}_2}}{x_{\text{CO}_2}} = \frac{H_{\text{CO}_2}}{P_{\text{H}_2\text{O}}^0}, \log B_{\text{CO}_2} = 4,858 - 0,0109t, \quad (2.39)$$

где  $t$  – температура в °C,  $X_{\text{CO}_2}$ ,  $x_{\text{CO}_2}$  – мольная доля CO<sub>2</sub> в газовой и водной фазах,  $P_{\text{H}_2\text{O}}^0$  – давление водяных паров в паровоздушной смеси.

$$b_{\text{CO}_2} = B_{\text{CO}_2} \frac{N_r}{N_{\text{B}}}. \quad (2.40)$$

Число молей в газовой и водной фазах:  $N_r=34,50$  (воздух); 38,36...48,80 в присутствии пара;  $N_{\text{B}}=55,51$ .

CO<sub>2</sub> поступает в водную фазу из парогазовой фазы. Исходная концентрация CO<sub>2</sub> в парогазовой смеси –  $C_{\text{CO}_2\text{r}}^0$ , равновесная –  $C_{\text{CO}_2\text{B}}^0 = C_{\text{CO}_2\text{r}} \frac{M_{\text{B}}}{M_r}$ , где  $M_r$ ,  $M_{\text{B}}$  – масса газовой и водной фаз.

Тогда

$$b_{\text{CO}_2} = \frac{C_{\text{CO}_2\text{r}}^0 - C_{\text{CO}_2\text{B}}^0 \frac{M_{\text{B}}}{M_r}}{[\text{CO}_2]_{\text{B}}}, \quad (2.41)$$

$$C_{\text{CO}_2\text{B}} = [\text{CO}_2]_{\text{B}} \left\{ 1 + \frac{K_1}{[\text{H}^+]} + \frac{K_1 K_2}{[\text{H}^+]^2} \right\}. \quad (2.42)$$

Из (2.41) и (2.42) следует:

$$[\text{CO}_2]_{\text{B}} = \frac{C_{\text{CO}_2\text{r}}^0}{b_{\text{CO}_2} + \frac{M_{\text{B}}}{M_r} \left\{ 1 + \frac{K_1}{[\text{H}^+]} + \frac{K_1 K_2}{[\text{H}^+]^2} \right\}} = \frac{C_{\text{CO}_2\text{r}}^0 [\text{H}^+]^2}{[\text{H}^+]^2 \left( b_{\text{CO}_2} + \frac{M_{\text{B}}}{M_r} \right) + \frac{M_{\text{B}}}{M_r} (K_1 [\text{H}^+] + K_1 K_2)}, \quad (2.43)$$

$$[HCO_3^-]_s = \frac{C_{CO_2}^0 K_1 [H^+]}{[H^+]^2 \left( b_{CO_2} + \frac{M_s}{M_e} \right) + \frac{M_s}{M_e} (K_1 [H^+] + K_1 K_2)}, \quad (2.44)$$

$$[CO_3^{2-}]_b = \frac{C_{CO_2}^0 K_1 K_2}{[H^+]^2 \left( b_{CO_2} + \frac{M_b}{M_r} \right) + \frac{M_b}{M_r} (K_1 [H^+] + K_1 K_2)}. \quad (2.45)$$

Если известна исходная концентрация  $CO_2$  в водной среде ( $C_{CO_2}$ ), то расчет концентрации растворенного  $CO_2$ , бикарбонат и карбонат-ионов упрощается:

$$[CO_2]_b = \frac{C_{CO_2} [H^+]^2}{[H^+]^2 + K_1 [H^+] + K_1 K_2}, \quad (2.46)$$

$$[HCO_3^-]_b = \frac{C_{CO_2} K_1 [H^+]}{[H^+]^2 + K_1 [H^+] + K_1 K_2}, \quad (2.47)$$

$$[CO_3^{2-}]_b = \frac{C_{CO_2} K_1 K_2}{[H^+]^2 + K_1 [H^+] + K_1 K_2}. \quad (2.48)$$

Так как угольная кислота или растворенный  $CO_2$  является слабой двухосновной кислотой, то при наличии в растворе катионов щелочных металлов, она, как и другие слабые кислоты, образует растворимые практически полностью диссоциирующие соли - бикарбонаты и карбонаты, однако с катионами щелочно-земельных элементов образует плохо растворимые карбонаты. Концентрация растворенного в воде  $CO_2$  редко превышает  $1 \cdot 10^{-4}$  моль/кг, тогда при  $pH$ , равном 7,5...9, содержание в растворе бикарбонат-ионов составляет 93,0...97,5% от исходной концентрации  $CO_2$  в воде. Содержание карбонат-ионов не превышает 0,5%, поэтому в расчете их можно не учитывать. Таким образом, если концентрация бикарбонат-ионов ниже концентрации  $[B_1] = C_K - [HX] - \sum(C_{HAc} + C_{HCOOH})$ , её можно включить в это уравнение и в дальнейших расчетах не рассматривать, принимая, что бикарбонат натрия полностью диссоциирует:

$$[B_1] = C_K - [HX] - \sum(C_{HAc} + C_{HCOOH}) - [HCO_3^-], \quad (2.49)$$

$$[HB] = C_H - C_K + [HX] + \sum(C_{HAc} + C_{HCOOH}) + [HCO_3^-]. \quad (2.50)$$

При расчете распределения аммиака между фазами необходимо учесть соотношение масс водной и газовой фаз и то обстоятельство, что исходное количество аммиака поступает в приямок с теплоносителем первого контура или образуется при разложении гидразина в растворе спринклерной системы. Равновесная концентрация аммиака в водной фазе может быть рассчитана из выражения:

$$C_{\text{NH}_3B} = C_{\text{NH}_3B}^0 - C_{\text{NH}_3\Gamma} \frac{M_\Gamma}{M_B}. \quad (2.51)$$

В водном растворе аммиак может существовать в трех формах:

$$C_{\text{NH}_3B} = [\text{NH}_3]_B + [\text{NH}_4^+] + [\text{NH}_4\text{OH}]. \quad (2.52)$$

Распределение аммиака между фазами определяется выражением:

$$B_{\text{NH}_3} = \frac{H_{\text{NH}_3}(T)}{P_{H_2O}^0} = \frac{X_{\text{NH}_3}}{X_{\text{NH}_3}} = \frac{[\text{NH}_3]_\Gamma}{\left\{ C_{\text{NH}_3}^0 - \frac{M_\Gamma}{M_B} [\text{NH}_3]_\Gamma \right\} - [\text{NH}_4^+] - [\text{NH}_4\text{OH}]} = \frac{[\text{NH}_3]_\Gamma}{[\text{NH}_3]_B} \quad (2.53)$$

где  $X_{\text{NH}_3}$ ,  $x_{\text{NH}_3}$  – мольная доля  $\text{NH}_3$  в газовой и водной фазах; концентрации  $\text{NH}_3$  – в мольных долях.

При переходе от концентрации в мольных долях к концентрации в моль/кг:

$$b_{\text{NH}_3} = \frac{N_r}{N_b} B_{\text{NH}_3}, \quad (2.54)$$

где  $N_r$ ,  $N_b$  – число молей в 1 кг газовой или водной фазы,  $N_b = 55,51$ ,  $N_r = 34,5$  для воздуха;  $N_b = 38,36$ ,  $N_r = 48,8$  в присутствии 20...190 т пара.

$$[\text{NH}_3]_B = \frac{[\text{NH}_3]_\Gamma}{b_{\text{NH}_3}(T)} = C_{\text{NH}_3B}^0 - \frac{M_\Gamma}{M_B} [\text{NH}_3]_\Gamma = C_B^0 - [\text{NH}_4^+]_B - [\text{NH}_4\text{OH}] \quad (2.55)$$

Так как

$$\text{NH}_{3B} + \text{H}^+ = \text{NH}_{4B}^+ \quad \text{и} \quad K_{\text{NH}_4^+} = \frac{[\text{NH}_4^+]_B}{[\text{NH}_3]_B [\text{H}^+]_B}, \quad (2.56)$$

$$\text{NH}_4\text{OH} \leftrightarrow \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-, \quad \text{и} \quad K_{\text{NH}_4\text{OH}} = K_{\text{дис}} = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_4\text{OH}]}, \quad (2.57)$$

то можно рассчитать концентрации всех форм аммиака в растворе, используя значения констант  $K_{\text{NH}_4^+}$  и  $K_{\text{NH}_4\text{OH}}$  (или  $K_{\text{дис}}$ ):

$$[\text{NH}_3]_B = \frac{C_{\text{NH}_3B}^0}{1 + \frac{K_w K_{\text{NH}_4^+}}{K_{\text{NH}_4\text{OH}}} + K_{\text{NH}_4^+} [\text{H}^+] + \frac{M_\Gamma}{M_B} b_{\text{NH}_3}} = \frac{C_{\text{NH}_3B}^0}{1 + K_{\text{NH}_4^+} [\text{H}^+] + \frac{M_\Gamma}{M_B} b_{\text{NH}_3}}, \quad (2.58)$$

$$[\text{NH}_4^+]_B = \frac{C_{\text{NH}_3B}^0 \cdot K_{\text{NH}_4^+} [\text{H}^+]}{1 + \frac{K_w K_{\text{NH}_4^+}}{K_{\text{NH}_4\text{OH}}} + K_{\text{NH}_4^+} [\text{H}^+] + \frac{M_\Gamma}{M_B} b_{\text{NH}_3}} = \frac{C_{\text{NH}_3B}^0 \cdot K_{\text{NH}_4^+} [\text{H}^+]}{1 + K_{\text{NH}_4^+} [\text{H}^+] + \frac{M_\Gamma}{M_B} b_{\text{NH}_3}}, \quad (2.59)$$

$$[\text{NH}_4\text{OH}]_B = \frac{C_{\text{NH}_3}^0 \cdot K_w \cdot K_{\text{NH}_4^+}}{K_{\text{NH}_4\text{OH}}(1 + \frac{K_w K_{\text{NH}_4^+}}{K_{\text{NH}_4\text{OH}}} + K_{\text{NH}_4^+}[\text{H}^+] + \frac{M_\Gamma}{M_B} b_{\text{NH}_3})} = \frac{C_{\text{NH}_3}^0}{1 + K_{\text{NH}_4^+}[\text{H}^+] + \frac{M_\Gamma}{M_B} b_{\text{NH}_3}}. \quad (2.60)$$

Рассчитать концентрации отдельных форм слабого основания (или слабой кислоты) при известном значении  $[\text{NH}_3]_B$  можно путем определения мольных долей равновесных форм, равных отношению равновесных концентраций соответствующих форм к их суммарной концентрации. Например:

$$x(\text{NH}_4^+) = [\text{NH}_4^+] / [\text{NH}_3] + [\text{NH}_4\text{OH}] + [\text{NH}_4^+] = \frac{K_{\text{дис}}}{K_{\text{дис}} + [\text{OH}^-]} = \frac{[\text{H}^+] K_{\text{дис}}}{K_{\text{дис}} [\text{H}^+] + K_w}, \quad (2.60)$$

$$x(\text{NH}_4\text{OH}) = [\text{NH}_4\text{OH}] / [\text{NH}_3] + [\text{NH}_4\text{OH}] + [\text{NH}_4^+] = \frac{[\text{OH}^-]}{K_{\text{дис}} + [\text{OH}^-]} = \frac{K_w}{K_{\text{дис}} [\text{H}^+] + K_w}. \quad (2.61)$$

Зная общую равновесную концентрацию аммиака в воде ( $[\text{NH}_3]_B$ ), концентрацию данных форм рассчитывают из соотношений:

$$[\text{NH}_4^+]_B = x(\text{NH}_4^+) [\text{NH}_3]_B, \quad (2.62)$$

$$[\text{NH}_4\text{OH}]_B = x(\text{NH}_4\text{OH}) [\text{NH}_3]_B. \quad (2.63)$$

Для гидразина и иона гидразония концентрация задается аналогичными выражениями, но, так как летучесть гидразина можно не учитывать, то члены уравнений (2.59) и (2.60), относящиеся к межфазному распределению, опускаются. Фактически можно использовать уравнения типа (2.46)-(2.48).

Если исходная концентрация аммиака или гидразина в водном растворе меньше концентрации сильных кислот, то возможно образование аммонийных солей типа  $\text{NH}_4X$ , полностью диссоциированных в водной среде. Тогда концентрация катионов щелочных металлов и соответственно анионов  $B_1^-$  составит:

$$[B_1^-] = C_K - [\text{HX}] + [\text{NH}_3]_B - \sum(C_{\text{HAc}} + C_{\text{HCOOH}}) - [\text{HCO}_3^-]; \quad (2.64)$$

$$[\text{HB}] = C_H - C_K + [\text{HX}] - [\text{NH}_3]_B + \sum(C_{\text{HAc}} + C_{\text{HCOOH}}) + [\text{HCO}_3^-]; \quad (2.65)$$

Эти упрощения справедливы, если суммарная концентрация всех примесей ниже суммарной концентрации катионов щелочных металлов.

Подставив концентрацию анионов борной кислоты из уравнения (2.17) с учетом равновесного значения суммарной концентрации  $[\text{HB}]$ , и уравнения (2.35), (2.44), (2.45), (2.60)-(2.63) и подобные уравнения для других слабых кислот и оснований в уравнение электронейтральности (2.32), получим основное уравнение для расчета  $pH$ .

Для охвата максимально широкого диапазона параметров (концентраций и темпе-

ратур), приходится учитывать явление полимеризации. По результатам верификации приведенным в Главе 4 установлено, что необходимо учитывать не только моно-, ди- и триборат ионы, но также тетра- и пентабораты, т.е.  $B_4O_5(OH)_4^-$  и  $B_5O_6(OH)_6^-$  отвечающие парам  $(x, y) = (4, 2)$  и  $(5, 3)$ . В работе [31] рассматриваются и иные формы полианионов и подбираются константы равновесия для них таким образом, чтобы минимизировать в смысле среднего квадратичного отклонения от экспериментальных данных лишь при одной температуре 25 °C.

В работе [33] даются температурные зависимости 50...250 °C, но лишь для набора полианионов  $(x, y) = (1, 1), (2, 1), (3, 1), (4, 2)$  и  $(5, 3)$ , которые и были использованы в данной работе. Для  $K'_{11}$  приведена совокупная зависимость от температуры и ионной силы раствора, что также было учтено. Все вычисления с учетом полимеризации боратов, также как и результаты вычислений  $pH$ , сильно отличаются от вычислений при малой их концентрации, когда учитывались лишь моно-, ди- и триборат анионы, а концентрацию нейтральной формы  $B(OH)_3$  можно было заменить, не делая большой ошибки, на общую концентрацию всех боратных форм  $C_{\text{hb}}$ .

### 2.2.2.3 Основное уравнение для расчета $pH$ и его решение

Основное уравнение для расчета  $pH$  является следствием условия электронейтральности раствора. Обозначим общую концентрацию единичных зарядов щелочных и щелочноземельных металлов с учетом заряда:

$$[Cat] = [Cs^+] + [Rb^+] + [K^+] + [Na^+] + 2[Ba^{2+}] + 2[Sr^{2+}] \quad (2.66)$$

Концентрации одновалентных ионов аммиака и гидразина ( $NH_4^+$  и  $N_2H_5^+$ ) даются выражениями (2.56)-(2.61), одновалентные анионы слабых уксусной и муравьиной кислот в зарядовом балансе учитываются выражением (2.35) и аналогичным ему, карбонат и бикарбонат-ионы угольной кислоты при известной концентрации  $CO_2$  в воде учитываются (2.43)..(2.48). Все сильные кислоты также объединяются  $HX = [HNO_3] + [HCl] + [HI]$ .

Все выше перечисленные ионы объединим в одной функции *Ions*. Для удобства обозначим  $[H^+] = x$  и тогда можно записать:

$$\begin{aligned} Ions(x) = & \frac{x}{x + K_2} C_{NH_3} + \frac{x}{x + K_7} C_{N_2H_5} - \frac{K_5}{K_5 + x} C_{CH_3COOH} - \frac{K_6}{K_6 + x} C_{HCOOH} - \\ & - \frac{K_3(x + 2K_4)}{K_3 K_4 + K_3 x + x^2} C_{CO_2} \end{aligned} \quad (2.67)$$

Эта функция зависит от равновесной концентрации ионов водорода и параметрически от температуры и входящих концентраций учитываемых реагентов.

С учетом концентрации единичных зарядов анионов боратов (2.20) уравнение баланса зарядов можно записать в виде:

$$x + Cat + Ions(x) - \frac{B_5(b, x)}{x^3} - HX - \frac{K_w}{x} = 0, \quad (2.68)$$

где  $\tilde{B}_5(b, x) = K_{11}bx^2 + K_{21}b^2x^2 + K_{31}b^3x^2 + 2K_{42}b^4x + 3K_{53}b^5$ ,  $(2.69)$

$b = [\text{B(OH)}_3]$  - концентрация нейтральной формы борной кислоты.

Если к этому уравнению добавить уже выписанное полиномиальное уравнение (2.18) для нахождения переменной  $b$ :

$$P_5(b, x) = a_0(x)b^5 + a_1(x)b^4 + \dots + a_5(x) = 0, \quad (2.70)$$

и объединить оба уравнения, то получим неоднородную алгебраическую систему двух уравнений с двумя неизвестными  $x$  и  $b$  достаточно высокой степени (восьмой). Численная оценка решений таких систем алгебраических уравнений может быть получена несколькими способами.

Первый способ это упрощение системы (2.64), (2.65), т.е. наложение условий на коэффициенты и на диапазон входящих концентраций при которых она упрощается и становится возможным оценить ее численное решение. Часть из этих предположений приведена в этом разделе ниже. Недостатки это ограничения на входящие параметры и низкая точность определения  $pH$ .

Второй способ состоит в том, чтобы воспользоваться подходящей программой численного нахождения корней систем (нелинейных) уравнений (например, фортрановской программой NAG и др.). Положительной стороной такого решения, является отсутствие упрощений, однако результатом работы этой программы является массив корней - точек на плоскости  $(b, x)$  и в рассматриваемом случае, когда степень одного полинома 5, а другого 8, длина этого массива может достигать 40 (включая и комплексные корни). Потребуется еще большая дополнительная работа по сортировке полученных точек и определению того, какая именно из них и дает требуемое физическое значение  $x^* = [\text{H}^+]$ .

Для решения основного уравнения  $pH$  предлагается использовать метод последовательных приближений.

Для этого уравнение (2.65) преобразуется к виду квадратного уравнения с зависимыми от  $x$  и  $b$  коэффициентами:

$$x^2 + p(x)x + q(b, x) = 0, \quad (2.71)$$

где коэффициенты:

$$\left. \begin{aligned} p(x) &= Cat - HX + Ions(x), \\ q(b, x) &= -K_w - \frac{B_n(b, x)}{x^2} \end{aligned} \right\} \quad (2.72)$$

Отметим, что в силу положительности всех констант равновесия полиборат анионов  $K_{x,y} > 0$  и положительности  $b = [\text{B(OH)}_3] > 0$  из (2.66) следует, что и  $B_n(b, x)$  положительно при всех значениях своих аргументов  $B_n(b, x) > 0$ , а значит и  $q(x) < 0$  отрицательно также при любых значениях  $b$  и  $x$ . Это в свою очередь означает, что уравнение:

$$x^2 + p(x_0)x + q(x_0) = 0, \quad (2.73)$$

разрешимо при любых значениях  $x_0$  и  $b$  и имеет два вещественных корня один из которых отрицательный, а другой положительный.

Опишем теперь один цикл итераций в методе последовательных приближений. В начале цикла задается некоторое значение  $x_0$  (например,  $x_0 = 1.10^{-7}$ ) и с этим значением вычисляются коэффициенты  $a_0(x_0), \dots, a_5(x_0)$  и находится наибольший положительный корень  $b_0$  полинома  $P_5(b, x_0)$ . Для этого используется библиотечная программа DZROOT. Затем по найденному значению вычисляются  $B_n(b_0, x_0)$  и оба коэффициента  $p(x_0)$  и  $q(b_0, x_0)$ . И в качестве следующего итеративного приближения  $x_1$  к истинному корню  $x^*$  берется положительный корень уравнения (2.70) с вновь вычисленными коэффициентами  $p(x_0)$  и  $q(b_0, x_0)$ , который всегда можно найти по формуле (2.74):

$$x_1 = -\frac{1}{2}P(x_0) + \sqrt{P(x_0)^2 / 4 - q(b_0, x_0)}. \quad (2.74)$$

На этом заканчивается один цикл метода последовательных приближений. Итерации заканчиваются по достижении необходимой точности по условию:

$$\left| \lg \frac{x_n}{x_{n+1}} \right| < 0,001. \quad (2.75)$$

Используя свойство монотонности коэффициентов  $p(x)$  и  $q(x)$  как функций  $x$  можно доказать, что этот метод сходится  $x_n \rightarrow x^*$  и условие (2.75) будет достигнуто за конечное число шагов.

Полученное в первом приближении значение концентрации ионов водорода в водной среде в дальнейших приближениях используют для расчета концентрации моно-, ди- и триборат-анионов. Вычитая суммарную концентрацию борат-анионов из концентрации борной кислоты  $[HB]$ , получим концентрацию недиссоциированной формы  $[HB_0]$ , которую вставляем в уравнение для расчета  $pH$  во втором приближении вместо

[HB] и т.д. Обычно концентрация недиссоциированной формы в зависимости от  $pH$  раствора составляет 75...98% от концентрации свободной борной кислоты.

Методика расчета  $pH$  водной среды контейнента функционирует в определенном интервале параметров. Исходными данными являются концентрации компонентов водной среды и температура, необходимы также значения констант диссоциации (гидролиза) слабых кислот, оснований и воды и зависимость их от температуры. Интервалы возможных концентраций компонентов оценены на основе анализа аварий на АЭС, но возможности расчетной программы шире. Программа рассчитывает  $pH$  раствора, в котором концентрация одного или нескольких компонентов достигает 1,0 моль/кг, интервал расчета  $pH$  0...14. При ионной силе раствора, более 0,05 моль/кг, необходимо учитывать коэффициенты активности ионов в растворе. Для таких растворов производится расчет ионной силы ( $\mu$ ) и соответствующего средне-ионного коэффициента активности ( $\lg\gamma_{\pm}$ ). Расчет ионной силы производится по формулам приведенным в Приложении Б. В расчете учитываются только концентрации сильных электролитов (HCl, HNO<sub>3</sub>, HI, KOH, NaOH, CsOH); вклад слабых электролитов (аммиак, борная и органические кислоты, CO<sub>2</sub>) в величину ионной силы не превышает долей процента и поэтому может не учитываться. Заряд основных ионов, определяющих ионную силу водного раствора, равен +1 и -1.

Расчет среднеионных коэффициентов активности производится по уравнению Дэвиса или по уравнению Дебая-Гюкеля. Параметр  $A$ , входящий в эти уравнения, зависит от температуры (значение  $A$  должно быть рассчитано в моляльной шкале) [30]:

$t, ^\circ\text{C}$	25	50	60	70	80	90	100	150
$A, \text{моль}/\text{кг}$ воды	0,5095	0,5354	0,5467	0,5588	0,5720	0,5863	0,6019	0,6915

Параметр " $Ba$ " $\approx$ 1,0; " $b$ " принимаем равным 0,1. Уравнения для расчета среднеионного коэффициента активности дают значения  $\gamma_{\pm}$ , согласующиеся с экспериментальными, до  $\mu\approx 0,5$ . При более высоких  $\mu$  следует использовать справочные значения  $\gamma$  для отдельных компонентов или их суммы.

Полученное в результате расчета значение  $\lg\gamma_{\pm}$  алгебраически суммируется со значением  $pH$ , рассчитанным из значений концентраций компонентов раствора ( $\lg\gamma_{\pm}$  имеет отрицательное значение):

$$p\alpha_{H^+} = -\lg[H^+] - \lg\gamma_{\pm} \quad (2.76)$$

Результатом расчета является значение  $p_{\text{aH}^+}$ .

Коэффициенты активности ионов в растворе с ионной силой до 0,05 моль/кг находятся в интервале 0,8...0,9, и разность значений  $p_{\text{aH}^+} - p\text{H}$  при этих условиях не превышает 0,01...0,08 единиц  $p\text{H}$ , т.е. относительное отклонение расчетного значения  $p\text{H}$  от истинного составит не более 0,14...1%.

Однако это отклонение значений  $p\text{H}$  соответствует относительному отклонению в значениях концентрации ионов  $\text{H}^+$ , равному 2,5...20%. При ионной силе водной среды, равной 0,1...0,5 моль/кг, относительное отклонение расчетного значения  $p\text{H}$  составит 2,0...5,5%, а  $[\text{H}^+] - 23...31\%$ . Таким образом, очевидно, что учет коэффициентов активности необходим уже при ионной силе водного раствора более 0,01...0,02 моль/кг.

В данной версии подпрограммы расчета  $\text{pH}$  используются термодинамические значения констант диссоциации слабых электролитов (при  $\mu=0$ ).

Значения констант диссоциации (гидролиза) и их зависимость от температуры приведены в Приложении Б.

Правильность определения констант диссоциации слабых электролитов колеблется в пределах 0,5...10%. "Точность" – это отклонение от гипотетической "истинной величины", зависящее от случайных и систематических ошибок. Наличие систематических ошибок проверяется сравнением результатов, полученных различными методами [28]. В целом, можно принять относительное отклонение значений констант диссоциации (гидролиза) слабых электролитов от истинного значения  $\pm 10\%$ .

Во всех случаях, даже с поправками высокой точности, результат не будет более правильным, чем используемые данные, или точность экспериментальных определений. Экспериментальное определение  $p\text{H}$  при 25 °C возможно, в лучшем случае, с точностью 0,01  $p\text{H}$ , что соответствует  $\pm 2\% [\text{H}^+]$ , и до 0,02...0,03  $p\text{H}$  при 150 °C (4...6%  $[\text{H}^+]$ ).

Исходя из приведенных выше данных для данной версии программы расчета  $p\text{H}$  следует принять относительную точность расчета значений  $p\text{H}$  3%, и  $[\text{H}^+]$  порядка 10...15%.

Температурный интервал расчета  $p\text{H}$  выбран на основании данных по аварийным режимам для проектных и запроектных аварий, включая с тяжелым повреждением топлива. Минимальный уровень температуры принят равным комнатной температуре (20 °C), максимальный уровень температуры водной среды контейнмента при максимальной проектной аварии и тяжелой аварии с расплавлением активной зоны в основ-

ном не превышает 150 °С. Кратковременное повышение температуры парогазовой фазы 160...200 °С не вызывает существенного и длительного повышения температуры водной фазы. Поэтому принят температурный интервал расчета  $pH$  20...150 °С. В большинстве случаев в аварийных режимах водная среда контейнента содержит борную кислоту и катионы щелочных металлов.

Система из раствора борной кислоты и катионов сильных оснований, обладает буферностью, а буферная емкость, зависит от величины константы диссоциации слабой кислоты и соотношения концентраций кислоты и основания. Количественно буферную емкость раствора оценивают как число грамм-эквивалентов щелочи – "b", равное концентрации катиона сильного основания, необходимой для изменения  $pH$  буферного раствора на единицу [28, 34]:

$$\beta = \frac{db}{dpH} \quad (2.77)$$

В растворе слабой кислоты, например, борной, буферную емкость можно определить по формуле:

$$\beta = \frac{db}{dpH} = 2,303 \left[ \frac{C_{HB} K_{HB} [\text{H}^+]}{(K_{HB} + [\text{H}^+])^2} + [\text{H}^+] + [\text{OH}^-] \right] \quad (2.78)$$

Максимальная буферная емкость наблюдается при  $pH=pK_{HB}$ . Буферная емкость растворов борной кислоты с концентрацией 0,237...0,304 моль/кг зависит от концентрации щелочных катионов:

при концентрации катионов	$0,184 \dots 0,400 \text{ ммоль/кг} - 5,8 \cdot 10^{-5};$
	$7,19 \dots 7,40 \text{ ммоль/кг} - 9,4 \cdot 10^{-4};$
	$28,0 \dots 28,8 \text{ ммоль/кг} - 5,1 \cdot 10^{-3}.$

Только при концентрации щелочных катионов более 28 ммоль/кг  $pH$  раствора устанавливается на уровне 7,14...7,27, а буферная емкость достигает  $5 \cdot 10^{-3}$  г-экв/кг. Раствор такого состава способен сохранить  $pH \geq 7,0$  в присутствии примесей сильных кислот  $2 \cdot 10^{-3} \dots 4 \cdot 10^{-3}$  моль/кг. Буферный раствор, содержащий борную кислоту и катионы сильных оснований, мало чувствителен к примесям слабых кислот и оснований,  $pH$  практически не изменяется при введении слабых электролитов до концентрации  $5 \cdot 10^{-3}$  моль/кг.

При низком содержании щелочных катионов (до  $4 \cdot 10^{-4}$  моль/кг) раствор чувствителен к примесям сильных кислот на уровне  $1,7 \cdot 10^{-4}$  моль/кг ( $pH$  снижается на 0,38) и от-

части к органическим кислотам при их концентрации до  $1,5 \cdot 10^{-4}$  моль/кг ( $pH$  снижается на 0,07). Введение аммиака до  $5,64 \cdot 10^{-3}$  моль/кг и  $\text{CO}_2$  до  $0,9 \cdot 10^{-4}$  моль/кг практически не изменяет  $pH$ .

При более высоком содержании щелочных катионов раствор не чувствителен к введению  $\text{NH}_3$ , органических кислот и  $\text{CO}_2$  в вышеуказанных концентрациях. Таким образом, зная концентрацию борной кислоты и щелочных катионов в ряде случаев можно приближенно оценивать  $pH$  водного раствора упрощенным методом, не включая в расчет примеси  $\text{NH}_3$ ,  $\text{N}_2\text{H}_4$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{HAc}$  и т.п. (при концентрации катионов более  $7 \cdot 10^{-3} \dots 8 \cdot 10^{-3}$  моль/кг).

### 2.2.3 Модель сорбции йода на шламе

Основная водная форма йода – йодид-ион ( $\Gamma^-$ ) обладает выраженным свойством сорбироваться на поверхностях частичек гидроокиси железа (шлама) в водном растворе. Теория стационарного равновесного состояния сорбции давно и хорошо известна и описана в литературе [35,36]. Если обозначить через "y" долю сорбированного  $\Gamma^-$  по отношению к исходному количеству и при постоянном объеме раствора:

$$y = \frac{C_c^{\text{равн}}}{C_0}, \quad C_c^{\text{равн}} = C_0 - C_{\text{равн}}, \quad (2.79)$$

где  $C_0^{\text{равн}}$  – равновесная концентрация сорбированного йодид-иона (моль/дм<sup>3</sup>),  $C_0$  – исходная концентрация йодид-иона в растворе (моль/дм<sup>3</sup>), то имеет место экспериментально наблюдаемое соотношение:

$$\frac{y}{1-y} = K_d \cdot \rho_{\text{шл}}, \quad (2.80)$$

где  $\rho_{\text{шл}} = m/V$  – масса гидроокиси железа (шлама) в единице объема раствора, а  $K_d$  – константа, зависящая лишь от температуры, природы окисла и значения щелочно-кислотного показателя  $pH$ . Зависимость  $K_d$  от  $pH$  при 25 °С для интересующей нас пары сорбата и сорбента – йодид-иона и гидроокиси железа приведены в [37-39].

Большое значение имеет величина емкости сорбента  $\varepsilon$  (моль/г) (в молях на грамм сорбента), дающая возможность определить максимальное при заданных значениях температуры и  $pH$  количество сорбата, способного быть сорбированным одним граммом гидроокиси (или другого сорбента). Максимальная сорбционная концентрация определяется следующим образом:

$$C_{c,\max} = \frac{\varepsilon \rho_{шл} V}{V} = \varepsilon \rho_{шл}, \text{ (моль/дм}^3\text{)} \quad (2.81)$$

Линейные соотношения (2.79) и (2.80) будут иметь место, если только не достигнуто насыщение, то есть выполнено условие

$$C_c^{\text{равн}} < C_{c,\max} \quad (2.82)$$

По достижении насыщения сорбента дальнейшее увеличение исходной концентрации йодид-иона ( $C_0$ ) ведет просто к линейному росту водной концентрации йодид-иона ( $C_B$ ).

Решение задачи динамического описания сорбции йодид-иона на водном растворе шлама (так называемой внутренней сорбции в отличие от сорбции на стенки сосуда – наружной сорбции) представлено ниже. Более точно, систему дифференциальных уравнений, описывающих динамику объемных мольных концентраций йодных форм в водной и газовой фазах и учитывающих гидролиз, радиолиз, химические реакции и массо-перенос, необходимо дополнить членами, описывающими динамику сорбции йодид-иона.

Введем безразмерную величину  $q(t)$  – доля площади поверхности частиц сорбента [35] занятой молекулами сорбента ( $\Gamma$ ) от максимального возможной при фиксированных  $pH$ , температуре и массе шлама в единице объема раствора  $\rho_{шл}$ . При описании динамики сорбции необходимо учитывать зависимость  $q(t)$  от времени. Скорость двух процессов адсорбции и десорбции можно тогда записать в виде

$$V_{\text{адс}} = a(1 - q(t))C_B(t) \quad (2.82)$$

$$V_{\text{дес}} = b q(t) \quad (2.83)$$

Здесь  $a$  и  $b$  две константы размерностей  $1/\text{с}$  и  $\text{моль}/(\text{дм}^3 \cdot \text{с})$  соответственно. Условие равновесия дает:

$$\vartheta^{\text{равн}} = \frac{\lambda C_B^{\text{равн}}}{1 + \lambda C_B^{\text{равн}}}, \quad \lambda = \frac{a}{b}, \quad (2.84)$$

а из условия насыщения следует хорошо известный закон – изотерма Ленгмюра:

$$C_c^{\text{равн}} = C_{c,\max} \frac{\lambda C_B^{\text{равн}}}{1 + \lambda C_B^{\text{равн}}}, \quad (2.85)$$

то есть связь между равновесными значениями концентраций сорбата в воде и на сорбенте.

Если сумма  $C_B(t) + C_c(t)$  сохраняется в процессе сорбции (и тогда она равна

$C_c^{\text{равн}} + C_e^{\text{равн}} = C_0$ ), что означает, что сорбат не вовлечен ни в какие другие процессы, то величина отношения  $C_c^{\text{равн}}/C_e^{\text{равн}}$  будет зависеть в силу нелинейности изотермы Ленгмюра от начального значения концентрации сорбата в воде  $C_0$ . Однако, если само  $C_0$  мало  $C_0 \ll C_{c,\max}$ , то сумма  $C_c(t) + C_e(t)$  может и не сохраняться, однако линейные соотношения (2.79) и (2.80) будут выполнены и обозначение  $\frac{C_c^{\text{равн}}}{C_e^{\text{равн}}} = \chi$  имеет смысл при том, что  $\chi$  - константа равная:

$$\chi = K_d \rho_{\text{шл}}, \quad (2.86)$$

и из изотермы Ленгмюра следует также соотношение только при малых  $C_e$ :

$$\chi = C_{c,\max} \lambda, \quad (2.87)$$

дающее возможность определить  $\lambda$ . По данным эксперимента при емкости гидроокиси железа  $\epsilon = (0...1) \cdot 10^{-3}$  моль/г и плотности  $\rho_{\text{шл}} = 2,5$  г/дм<sup>3</sup>, начальной концентрации йодид-иона  $C_0 = 10^{-5}$  моль/дм<sup>3</sup> сорбируется порядка 20% от исходного количества. Простые оценки дают  $C_{c,\max} = 2,5 \cdot 10^{-4} \dots 1 \cdot 10^{-3}$  моль/дм<sup>3</sup> и  $\lambda = 100 \dots 1000$  дм<sup>3</sup>/моль. Эта величина относится к 25 °C, данные для 150 °C отсутствуют. Для расчетов в рамках предложенной йодной модели принято значение  $\lambda = 300$  дм<sup>3</sup>/моль и значение подтверждено экспериментально (см. Главу 4).

Из принятых соотношений (2.82) и (2.83) следует динамическое уравнение:

$$\frac{dC_e(t)}{dt} = -a(1 - q(t))C_e(t) + bq(t). \quad (2.88)$$

И если принять очевидную связь

$$C_c(t) = C_{c,\max}q(t), \quad (2.89)$$

то кинетические уравнения для концентраций  $C_e(t)$  и  $C_c(t)$  можно записать в виде:

$$\frac{dC_e(t)}{dt} = \alpha [C_c(t) - \chi C_e(t) + \lambda C_c(t)C_e(t)], \quad (2.90)$$

$$\frac{dC_c(t)}{dt} = \alpha [C_c(t) - \chi C_e(t) + \lambda C_c(t)C_e(t)]. \quad (2.91)$$

Константы  $\chi$  и  $\alpha$  могут быть подобраны из сравнения расчетных и опытных зависимостей ( $\alpha$  влияет лишь на временной масштаб процесса). Правая часть уравнения (2.90) добавляется как слагаемое в правую часть кинетического уравнения для  $[I^-]$  йодной модели. Уравнение (2.91), вводящее новую переменную  $[I^-]_{Saq}$ , дополняет систему кинетических уравнений модели.

## 2.2.4 Поверхности в водной фазе

В водной фазе рассматриваются два вида поверхностей: поверхность нержавеющей стали и поверхности полимерных защитных покрытий.

### 2.2.4.1 Осаждение йода на нержавеющей стали

— При взаимодействии  $I_2$  с поверхностью нержавеющей стали действуют два механизма адсорбции йода: хемосорбция и химическое взаимодействие. Физической адсорбции  $I_2$  в воде не наблюдается. Хемосорбция является первой стадией взаимодействия, скорость ее невысока, десорбция замедленная и неполная вследствие наличия химического взаимодействия  $I_2$  с железом. Скорость адсорбции описывается уравнением:

$$-\frac{d[I_2]_{aq}}{dt} = k_{adc}[I_2]_{aq} \frac{S_{стали}}{V_{aq}}, \quad (2.92)$$

где  $k_{adc}=2,3\cdot10^{-9}$  м/с ( $298$  °К) – скорость адсорбции.

Скорость адсорбции пропорциональна концентрации  $I_2$  в растворе и возрастает с повышением температуры. Энергия активации адсорбции равна  $80,8$  кДж/моль [10,11],  $k_{adc}$  при повышенных температурах может быть рассчитана из уравнения Аррениуса:

$$k_{adc}(T) = k_{adc}^0 \exp[E_a(T - T_0) / RT_0 T]. \quad (2.93)$$

Реакция взаимодействия  $I_2$  с поверхностью стали:



Таким образом, химической формой йода, находящегося на поверхности стали в водной фазе, является  $\text{FeI}_2$  в гидратированной форме, возможно с внедренным в осадок молекулярным йодом (при большой концентрации йода в растворе).

В воде гидратированный  $\text{FeI}_2$  на поверхности частично гидролизуется, что приводит к некоторой десорбции йода:



По данным [40] скорость десорбции йода из образовавшегося на поверхности стали  $\text{FeI}_2$  при  $60$  °С в раствор, насыщенный  $I_2$ , после первого этапа быстрого растворения (за  $10$  мин. удаляется  $94\%$  йода) равна  $3,1\cdot10^{-4}$  с<sup>-1</sup>, а скорость десорбции в воду при  $60$  °С составит  $3,8\cdot10^{-4}$  с<sup>-1</sup>, но этап быстрого растворения отсутствует. Следовательно, можно принять константу скорости десорбции йода с поверхности стали равной  $\sim 3,5\cdot10^{-4}$  с<sup>-1</sup> ( $60$  °С). При  $25$  °С  $k_{dec} = 6\cdot10^{-5}$  с<sup>-1</sup>. По данным [41] десорбция  $\text{I}^-$  с поверхности стали протекает со скоростью  $\sim 8\cdot10^{-7}$  с<sup>-1</sup>. В целом, адсорбция  $I_2$  из воды на поверхности стали

происходит в соответствии с уравнением:

$$\frac{d[I_2]_{aq}}{dt} = \left[ -k'_{ads} [I_2]_{aq} + k'_{des} [I_2]_{\text{стали}} \right] \frac{S_{\text{стали}}}{V_{aq}}, \quad (2.96)$$

где  $k'_{ads}=2,3 \cdot 10^{-9}$  м/с;  $k'_{des}=6 \cdot 10^{-5}$  с<sup>-1</sup> (25 °C);  $E_a=80,8$  кДж/моль (для адсорбции).

Поскольку скорость адсорбции  $I_2$  при низких концентрациях  $I_2$  в воде мала, а площадь неокрашенных поверхностей нержавеющей стали в контейнере в зоне приема незначительна (не более 1000 м<sup>2</sup>), то количество адсорбированного на стали  $I_2$  будет 0,3 % ч<sup>-1</sup> от количества  $I_2$  в растворе приемника. Поэтому этот процесс для приблизительных оценок распределения йода в контейнере несущественен.

#### **2.2.4.2 Адсорбция йода полимерными покрытиями в водной фазе**

В водном растворе полимерные покрытия адсорбируют йод в двух формах:  $I_2$  и  $I^-$ .

Процесс адсорбции этих форм подчиняется уравнениям:

$$\frac{d[I_2]_{aq}}{dt} = \left[ -k_{ads} [I_2]_{aq} + k_{des} [I_2]_s \right] \frac{S_{\text{покр}}}{V_{aq}}, \quad (2.97)$$

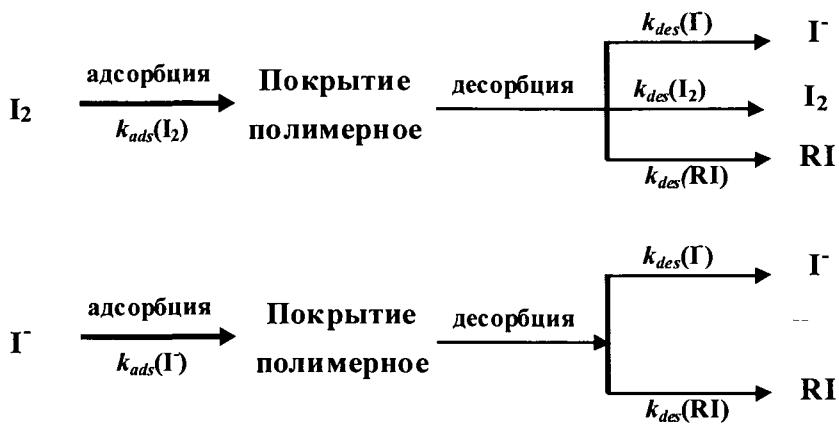
$$\frac{d[I^-]_{aq}}{dt} = \left[ -k_{adsl} [I^-]_{aq} + k_{desl} [I^-]_s \right] \frac{S_{\text{покр}}}{V_{aq}}. \quad (2.98)$$

Скорость адсорбции  $I^-$  значительно ниже, чем  $I_2$  (в 6 и более раз), а скорость десорбции  $I^-$  выше, но эта разница нивелируется с повышением температуры.

Сорбированный  $I_2$  (или  $I^-$ ) в матрице покрытия взаимодействует с органическими радикалами, образующимися при облучении или термическом разложении покрытий, или же реагирует с углеводородными цепями, отщепляя концевые алкильные группы с образованием алкилиодидов.

Летучие алкилиодиды быстро десорбируются из покрытия. Вода, которая адсорбируется в поверхностных слоях покрытия, вероятно, подкисляется за счет органических кислот – продуктов термолиза и радиолиза, и это способствует гидролизу сорбированного  $I_2$ , вследствие чего значительная часть поглощенного  $I_2$  быстро десорбируется в раствор в виде йодид-иона  $I^-$ .

Таким образом, процессы адсорбции  $I_2$  или  $I^-$  и десорбции из покрытия протекают следующим образом:



Идентификация образующихся йодорганических соединений показала, что в их составе преобладает  $CH_3I$ , но присутствует и  $C_2H_5I$ , концентрация которого в 2...5 раз ниже при 60...120 °C, при 140 °C – в 10 раз ниже [42]. Выход  $RI$  меньше в случае, когда адсорбируемой формой является  $I^-$ . Общий выход  $RI$  при десорбции по данным разных авторов (полученных при разных  $pH$ , мощности дозы, концентрациях  $I_2$  и др.) варьирует  $1,5 \cdot 10^{-3} ... 2\%$  от количества адсорбированного йода.

В целом, процесс адсорбции йода полимерными покрытиями из водной среды может быть описан системой уравнений:

$$\frac{d[I_2 + I^- + RI]_{aq}}{dt} \frac{V_{aq}}{S_{нокр}} = -k_{ads(I_2)}[I_2]_{aq} - k_{ads(I^-)}[I^-]_{aq} + k_{des(I_2)}[I_2]_s + \\ + 2k'_{des(I^-)}[I_2]_s + k_{des(I^-)}[I^-]_s + 2k'_{des(RI)}[I_2]_s + k_{des(RI)}[I^-]_s, \quad (2.99)$$

$$\frac{d[I_2]_s}{dt} = k_{ads(I_2)}[I_2]_{aq} - 2k'_{des(I^-)}[I_2]_s - k_{des(I_2)}[I_2]_s - 2k'_{des(RI)}[I_2]_s, \quad (2.100)$$

$$\frac{d[I^-]_s}{dt} = k_{ads(I^-)}[I^-]_{aq} - k_{des(I^-)}[I^-]_s - k_{des(RI)}[I^-]_s. \quad (2.101)$$

Константы скорости адсорбции и десорбции  $I_2$  и  $I^-$  зависят от температуры и мощности дозы гамма-облучения. Термальные константы скорости в водной среде оценены для всех адсорбируемых и десорбируемых форм приведены в таблице 2.5 [43-45], данные по радиационным константам немногочисленны.

Константы скорости десорбции  $I_2$  и  $RI$  (образование и реализация  $RI$ ) при облучении оценены приблизительно, они отражают тенденцию к увеличению скорости десорбции при облучении до температуры 100...110 °C. В интервале температур 120...150 °C радиация практически не влияет на скорость десорбции.

Таблица 2.5 – Константы скорости адсорбции и десорбции йода эпоксидными покрытиями в водной фазе

Температура, °C	$k_{ads}$ , м/с		$K_{des}$ , с <sup>-1</sup>					
			Адсорбир. I <sub>2</sub>			Адсорбир. I <sup>-</sup>		
	I <sub>2</sub>	I <sup>-</sup>	I <sub>2</sub>	RI	I <sup>-</sup>	I <sup>-</sup>	I <sup>-</sup>	RI
Термические								
25	$2 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-8}$	-	$\sim 5 \cdot 10^{-9}$	-	-	-	$\sim 1 \cdot 10^{-9}$
50	-	-	$6 \cdot 10^{-8}$	-	$4 \cdot 10^{-6}$	$2,5 \cdot 10^{-6}$	-	-
90	$4 \cdot 10^{-6}$	$7 \cdot 10^{-7}$	$2 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-6}$	$3,4 \cdot 10^{-5}$	$4 \cdot 10^{-5}$	$3,5 \cdot 10^{-7}$	
140	$> 5 \cdot 10^{-6}$	$> 3 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-6}$	$2,5 \cdot 10^{-4}$	$4 \cdot 10^{-5}$	$3,5 \cdot 10^{-7}$	
Радиационные $D=0,05\dots 5$ кГр/ч								
25	-	-	$3,7 \cdot 10^{-7}$	$2,5 \cdot 10^{-8}$	-	-	-	$5 \cdot 10^{-9}$
90	-	-	$5,2 \cdot 10^{-5}$	$2,9 \cdot 10^{-6}$	-	-	-	$9,6 \cdot 10^{-7}$
120...150	-	-	-	$1 \cdot 10^{-6}$	-	-	-	$3,3 \cdot 10^{-7}$

В водном растворе сорбированный I<sub>2</sub> быстро вымывается в виде I<sup>-</sup>, по-видимому, за счет гидролиза или восстановления органическими соединениями – продуктами терморадиолиза (формальдегид, муравьиная кислота). Скорость адсорбции I<sup>-</sup> на 1...2 порядка ниже, чем I<sub>2</sub>, а скорость десорбции сравнима по величине. Для всех форм скорость термической адсорбции и десорбции растет с повышением температуры от 25 до 100 °C, при 120...150 °C скорость уже не возрастает.

### 2.3 Разработка и модернизация блока динамики газовых форм

В атмосфере контейнента могут протекать реакции восстановления молекулярного йода водородом и окисления его озоном, образующимся в воздухе под действием облучения[46]. Кроме того, в атмосфере может происходить образование органических соединений йода в результате реакции I<sub>2</sub> с органическими радикалами, а также химических реакций йодирования органических газообразных и летучих соединений: метана, этана и т.п., низших спиртов, кетонов, альдегидов.

Одновременно с образованием органических йодидов протекает их радиолитическое и термическое разложение с последующей рекомбинацией образующегося атомарного йода и окисление кислородом и озоном.

Дополнительно учитываются процессы образования и переноса окислов азота и

азотной кислоты, соляной кислоты.

### **2.3.1 Механизм образования и расчет скорости образования азотной кислоты**

При радиолизе влажного воздуха происходит окисление азота с образованием окислов азота и нитратов. В сухом газе (смесь азота и кислорода) нитраты не образуются [47]. После облучения системы азот и вода в растворе найдены  $\text{HNO}_3$  и  $\text{H}_2\text{O}_2$ , при высоких дозах появляется ион аммония. При облучении системы воздух-вода ион  $\text{NH}_4^+$  не найден.

Определяющую роль при радиационном окислении азота в атмосфере воздуха играют процессы атомизации и ионизации азота с образованием ионов  $\text{N}^+$  и  $\text{N}_2^+$ , взаимодействующих с кислородом. Первичными реакциями окисления являются:



На один ион  $\text{N}_2^+$  образуется около 1,95 молекул  $\text{NO}_2$ . Доля ионов  $\text{N}^+$  при облучении составляет менее 10% от ионов  $\text{N}_2^+$  [48].

После облучения  $\text{NO}_2$  в ядерном реакторе газовая смесь содержит около 90%  $\text{NO}_2$  и по 3...3,5%  $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$  и  $\text{N}_2\text{O}$ . Радиационное разложение  $\text{NO}$  и  $\text{NO}_2$  идет с образованием  $\text{NO}$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{N}$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{N}^+$ ,  $\text{NO}_2$ ; одновременно протекают реакции их рекомбинации, приводящие снова к образованию оксида азота  $\text{NO}$  и двуокиси азота. Таким образом, наиболее стабильным продуктом радиационного окисления азота является двуокись азота.

Двуокись азота ( $\text{NO}_2$ ) взаимодействует с влагой, реакция приводит к образованию  $\text{HNO}_3$  и  $\text{HNO}_2$ :



В присутствии воздуха из пара образующаяся молекулы  $\text{NO}$  окисляются до  $\text{NO}_2$ . В этих условиях  $\text{NO}_2$  полностью превращается в азотную кислоту:



На стабильность  $\text{HNO}_3$  и нитратов в водном растворе влияет наличие кислорода в воде или его поступление из газовой фазы. Кислород предохраняет ионы  $\text{NO}_3^-$  от радиационного разложения. Концентрация  $\text{HNO}_3$  при облучении достигает стационарного

значения в результате процессов разложения и рекомбинации. Накопление ионов  $\text{NO}_3^-$  пропорционально дозе поглощенного излучения в газовой фазе.

Образование  $\text{HNO}_3$  протекает и в водной фазе, при этом количество нитрата пропорционально объему растворенного газа. Растворимость азота мала и снижается с ростом температуры, при  $100^\circ\text{C}$  растворимость его  $2 \cdot 10^{-4}$  моль/кг. Соответственно скорость образования  $\text{NO}_3^-$  в воде ниже, чем в воздухе в  $10^4$  раз и ее можно не учитывать в расчетах.

Значения радиационного выхода  $\text{HNO}_3$ , приводимые в публикациях, отличаются разнообразием: 0,007...6,0 молекул/100 эВ. Значение  $G_{\text{HNO}_3} = 0,007$  молекул/100 эВ [46,49] принятое для стадии атомизации молекул  $\text{N}_2$ , являющейся лимитирующей в скорости образования  $\text{HNO}_3$  в газовой фазе, основано на поглощении радиации водной фазой и образовании  $\text{HNO}_3$  в воде. Радиационный выход  $\text{NO}_2$  при облучении смеси азота и кислорода составляет 1,5 молекул/100 эВ, а при гамма-облучении воздуха и  $150^\circ\text{C}$  2,4 молекул на 100 эВ [48]. В [50] величина  $G$  для  $\text{NO}_3^-$ -ионов в газовой фазе определена равной 3,5 при гамма-облучении смеси  $\text{N}_2 + \text{O}_2 = 1:0,25$  в автоклаве с водой при начальном давлении 9 МПа ( $21^\circ\text{C}$ ). При этом значения  $G$  для образования атомов N и ионов  $\text{N}^+$  оказались равными 2,4 и 0,6 соответственно.

Наиболее близкими к условиям аварийного режима является процесс радиолиза паро-воздушной смеси. При облучении влажного воздуха малыми дозами выход  $\text{NO}_3^-$  равен 1,1 молекул/100 эВ [47], в [51] принят выход  $\text{HNO}_3$ , равный 1,0. Однако в большинстве случаев для радиолиза влажного воздуха принимают значение радиационного выхода  $\text{HNO}_3$  1,9...2,2 молекул/100 эВ [52-54]. В [53] исследовано влияние мощности дозы, температуры и соотношения объемов воздуха и воды при гамма-радиолизе влажного воздуха на выход нитратов и нитритов. Установлено, что выход  $\text{HNO}_3$  соответствует  $G = 2,2$  молекул/100 эВ и не зависит от температуры. Выход  $\text{HNO}_3$  пропорционален мощности дозы и массе газа. Изменение давления пара не влияет на выход  $\text{HNO}_3$ . При мощности дозы 1,6 кГр/ч скорость поступления  $\text{HNO}_3$  в воду  $2 \cdot 10^{-6}$  моль/л·ч. При дозе 10,8 кГр/ч в контейнере объемом  $57000 \text{ m}^3$  скорость генерации  $\text{HNO}_3$  – 42 ммоль/с [54]. В итоге, наиболее обоснованно и подтверждено значение  $G_{\text{HNO}_3} = 2$  молекулы/100 эВ для радиолиза влажного воздуха. Расчет скорости образования  $\text{HNO}_3$  при радиолизе паро-воздушной смеси производится по формуле:

$$\frac{d[\text{HNO}_3]}{dt} \text{ (моль/ч)} = 2,073 \cdot 10^{-4} M_{\text{N}_2} \text{ (кг)} D \text{ (кГр/ч)} \quad (2.109)$$

Недостатком большинства выполненных исследований и расчетов образования  $\text{HNO}_3$  при радиолизе газовой фазы является игнорирование возможности присутствия водорода. В [55] показано, что 0,5об.%  $\text{H}_2$  в паро-воздушной смеси вызывает снижение скорости образования  $\text{HNO}_3$  на 1...2 порядка. Однако, учитывая неравномерное распределение водорода в контейнере, возможно, что реальное влияние его на генерацию  $\text{HNO}_3$  будет менее заметно. Этот вопрос подлежит дополнительному изучению.

### 2.3.2 Образование соляной кислоты

Элементарный хлор и соляная кислота появляются в газовой или водной фазе контейнера в результате пиролиза или радиационного разложения кабельной изоляции и органических покрытий. Полимерные покрытия содержат хлориды как примесь, в то время как в материалах кабельной изоляции хлор может входить в состав полимерной композиции. Так, радиационно-стойкий изолирующий материал Hupalon фирмы DuPont представляет собой хлорсульфированный полиэтиленовый каучук ( $\text{C}_{85}\text{H}_{157}\text{Cl}_{13}\text{SO}_2$ ) и содержит 15...17,5 вес.% хлора [56]. В изолирующем материале Lipalon также содержится около 17,5 вес.% хлора [57]. При радиолизе или пиролизе этих материалов образуются пары  $\text{HCl}$ , заметная их реализация начинается примерно при 220 °С. Скорость реализации  $\text{HCl}$  повышается с ростом температуры до 300...500 °С; при облучении выход  $\text{HCl}$  пропорционален мощности поглощенной дозы. Общая масса изоляции в контейнере зависит от типа реактора и проекта блока АЭС. На реакторах BWR масса изоляции колеблется в диапазоне 2000...4400 кг. По существующим оценкам реализация  $\text{HCl}$  на реакторе типа ВВЭР-440 (Loviisa) может достигать 6700 молей (246 кг соляной кислоты при массе кабельной изоляции 4300 кг) [54,57].

В одном модуле расчетного кода MELCOR [52] скорость выхода  $\text{HCl}$  в контейнер рассчитывают по формуле:

$$\frac{dM_{\text{HCl}}}{dt} = 2,88 \cdot 10^{-8} M \cdot D \cdot G_{\text{HCl}}, \quad (2.110)$$

где  $dM_{\text{HCl}}/dt$  – скорость образования  $\text{HCl}$  при радиолизе и выходе в контейнер, моль/с;  $M$  – масса кабельной изоляции, кг;  $D$  – мощность дозы, кГр/ч.

Эта формула ориентирована на материал кабельной изоляции типа Hupalon, из нее следует, что при средней мощности дозы 3,5 кГр/ч в течение первых 24 ч тяжелой ава-

рии радиационный выход HCl в среднем составляет 90 молекул/100 эВ. Параметр  $G_{\text{HCl}}$  является условным и отражает практически скорость разрушения кабельной изоляции, приводящего к высвобождению хлорида из полимерного материала и образованию паров HCl.

В проектах АЭС нового поколения используют безгалогенную кабельную изоляцию, поэтому такого высокого выхода HCl не ожидается. Для консервативной оценки примем, что хлор входит в состав полимерного изолирующего материала как незначительная примесь, содержание которой не превышает 0,1% от массы изоляции (аналогично содержанию хлорида в полимерных эпоксидных композициях). Примем общую массу кабельной изоляции равной 4000 кг, тогда максимальный выход HCl в контейнер составит 110 молей (4 кг).

Выход HCl из органических полимерных покрытий и с замасленных поверхностей в водный раствор определен экспериментально. Гамма-облучение образцов органосиликатных и эпоксидных покрытий ( $S=56\dots40 \text{ см}^2$ , 0,7…1,28 г), а также масла ОМТ 0,55 (55 мг), производилось в присутствии воды (40 мл) до расчетной поглощенной дозы 3 кГр ( $D=2,5 \text{ кГр/ч}$ ). Ионохроматографический анализ водного раствора показал, что во всех случаях в растворе присутствует хлорид-ион в концентрации 12,9…16 мг/л, и фторид-ион – 0,02 мг/л. Таким образом, 1 г покрытий генерирует в среднем  $1,65 \cdot 10^{-5}$  г-атома Cl, а 1 г масла –  $3,74 \cdot 10^{-4}$  г-атома хлорида. Если консервативно принять, что при дозе 3 кГр из покрытий выходит не более 50% примесного хлорида, то исходный материал покрытия содержит примесь 0,1 вес.% хлорида, а масло ОМТ – 1 вес.% хлор-иона. Отношение площади покрытия к его массе в эксперименте и в реальных условиях составляет  $5 \text{ см}^2/\text{г}$ , а отношение массы покрытия к массе воды в приемке – 1/40. Следовательно, выход хлор-иона, полученный в эксперименте, применим для оценки выхода HCl из покрытий и масляных загрязнений при тяжелой аварии с учетом разницы в соотношении масс. Масса покрытий в зоне аварийного бассейна контейнера 1560 кг, общий выход хлорид-иона из них 52 моля, из масла (100 кг) и других загрязнений – 174 моля HCl. Итого, в раствор приемка поступит до 126 молей HCl.

Скорость поступления HCl в водный раствор приемка можно оценить по формуле:

$$d[\text{HCl}]/dt \approx 21 \text{ моль HCl на 1 кГр} \quad (2.111)$$

При массе раствора в приемке 2000 т концентрация  $\text{Cl}^-$  составит  $1,0 \cdot 10^{-5}$  моль/кг·кГр и максимальная концентрация хлорида за счет радиолиза покрытий

и поверхностных загрязнений в водной фазе –  $6,3 \cdot 10^{-5}$  моль/кг.

Площадь покрытий в паро-газовой фазе –  $15000 \text{ м}^2$ , их масса 3300 кг. В паро-газовой происходит выделение HCl как из кабельной изоляции, так и из полимерных покрытий и с замасленных поверхностей. Исходя из предполагаемого содержания примеси хлорида в этих материалах, общий выход HCl из покрытий составит 109 молей, из поверхностных масляных загрязнений 145 молей, из кабельной изоляции – 110 молей, в сумме – 364 моля. Соляная кислота из газовой фазы с конденсатом переносится в раствор приямка, в результате стационарная концентрация хлорид-иона в растворе повышается до  $2,45 \cdot 10^{-4}$  моль/кг.

Скорость поступления HCl из атмосферы контейнмента в приямок зависит от скорости образования HCl и скорости переноса с конденсатом в приямок. Скорость образования HCl в газовой фазе примем равной 10 моль на 1 кГр, а скорость переноса в приямок  $10^{-4} \text{ с}^{-1}$  или  $0,36 \text{ ч}^{-1}$ . Таким образом, образование HCl завершается за 2 ч, а поступление HCl в раствор приямка может завершиться за 5 ч.

### **2.3.3 Реакции озона в атмосфере контейнмента**

Озон генерируется в воздушной атмосфере в результате воздействия ионизирующего излучения, а обычной методикой получения озона является образование его при коронном ("тихом") разряде в атмосфере кислорода.

Предполагаемая стационарная концентрация озона в воздухе контейнмента принята равной 1 мкл/л [58] и на основе этого предположения в кодах IMPAIR и MELCOR оценена константа скорости реакции озона с I<sub>2</sub> в функции от температуры [32,38]. В лабораторном эксперименте реакция I<sub>2</sub> с озоном исследована в потоке смеси N<sub>2</sub> + O<sub>2</sub> с концентрацией йода  $10^{-6} \dots 10^{-5}$  моль/л ( $P=0,1 \text{ МПа}$ ,  $T=293 \dots 370 \text{ К}$ ) [58]. Озон вводился в газовый поток сразу после его образования. Стехиометрия реакции йода с озоном: 1:4. Возможный механизм реакции – последовательное окисление йода:



Стехиометрический состав образующегося оксида I<sub>4</sub>O<sub>9</sub>. Предположено, что этот оксид далее осаждается на аэрозолях и в дальнейшем переносится в приямок. Образование и выведение I<sub>4</sub>O<sub>9</sub> из атмосферы имеет следствием снижение концентраций летучих форм йода в газовой фазе. Однако, здесь не учтено взаимодействие I<sub>4</sub>O<sub>9</sub> с водой (например, в каплях и пленке конденсата), приводящее к его разложению и высвобождению I<sub>2</sub>.

и кислорода:



Предполагаемый механизм окисления йода позволяет трактовать эту реакцию как реакцию первого порядка:

$$-\frac{d[\text{I}_2]}{dt} = k_{oz}[\text{I}_2][\text{O}_3] \quad (2.114)$$

Значение  $k_{oz}$  зависит от температуры:

$T, \text{ К}$	293	308	323	348	370
$10^{-3} \cdot k_{oz}, \text{ л/моль}\cdot\text{с}$	$2,25 \pm 0,19$	$3,00 \pm 0,28$	$5,72 \pm 0,57$	$9,85 \pm 1,56$	$17,4 \pm 2,8$

Энергия активации  $E_a = 25,0 \pm 1,2 \text{ кДж/моль.}$

Предэкспоненциальный множитель  $A = 10^{7,76 \pm 0,17} \text{ л/моль}\cdot\text{с.}$

Изучение радиолитического окисления  $\text{I}_2$  в газовой атмосфере (воздух) и влияния водяного пара на процесс окисления [12] показало, что скорость окисления  $\text{I}_2$  пропорциональна поглощенной дозе; влияние пара незначительно, особенно при высоких дозах.

50%  $\text{I}_2$  окисляется при  $20^\circ\text{C}$  и дозе 25 кГр, при  $80^\circ\text{C}$  для 50%-ого окисления  $\text{I}_2$  требуется доза 40 кГр, при  $130^\circ\text{C} - 80 \text{ кГр}$ . Это противоречит данным [58], где реакция  $\text{I}_2$  с  $\text{O}_3$  протекает быстрее с ростом температуры.

Для объяснения противоречия предположено, что концентрация озона не является стационарной и необходимо учитывать скорость его образования и разложения. При этом  $\text{O}_3$  рассматривается как представитель всех окислителей (по отношению к  $\text{I}_2$ ) в облучаемой атмосфере ( $\text{O}_3$ , атомарный кислород,  $\text{OH}^\cdot$  – в присутствии пара). Наряду с разложением  $\text{O}_3$  необходимо учитывать и радиационное разложение продукта реакции  $\text{IO}_x$ . Тогда взаимодействие  $\text{I}_2$  с окислителями в атмосфере при радиолизе описывается уравнениями:

$$\frac{d[\text{I}_2]}{dt} = -k_{oz}[\text{I}_2][\text{O}_3] + k_r[\text{IO}_x] \cdot 0,5 \cdot D, \quad (2.115)$$

$$\frac{d[\text{O}_3]}{dt} = k_1 D - k_{oz}[\text{I}_2][\text{O}_3] \cdot 4 - k_2[\text{O}_3]D + k_r[\text{IO}_x] \cdot 0,5 \cdot D. \quad (2.116)$$

где  $k_{oz}$  – константа скорости окисления  $\text{I}_2$  озоном;  $k_r$  – константа скорости радиолитического разложения  $\text{IO}_x$ ;  $k_1, k_2$  – константы скорости образования и разложения  $\text{O}_3$ .

В уравнении (2.116) последний член некорректен, так как вряд ли при разложении  $\text{IO}_x$  образуется озон. Для изменения  $[\text{I}_2]$   $k_r$  существенна, хотя и имеет низкие значения  $[(1\pm4)\cdot10^{-6} \text{ с}^{-1}(\text{кГр/ч})^{-1}]$ : включение этой константы в расчет приводит к лучшему сходению с экспериментальными данными и обосновывает медленное уменьшение концентрации  $\text{I}_2$  даже при высокой мощности дозы.

Полученные значения констант скорости образования и разложения озона даны в таблице 2.6. Скорость образования озона (окислителей) снижается с ростом температуры, а скорость разложения возрастает.

Таблица 2.6 – Константы скорости радиолитического образования и разложения  $\text{O}_3$  в воздушно-паровой смеси (200 мг/л пара при 80 и 130 °C) [12]

$T, ^\circ\text{C}$	$k_1, \text{моль/л}\cdot\text{с} \cdot (\text{кГр/ч})$	$k_2, \text{с}^{-1} \cdot (\text{кГр/ч})^{-1}$
20	$(7,0\pm1,0)\cdot10^{-11}$	$(3,3\pm0,6)\cdot10^{-5}$
80	$(5,4\pm0,8)\cdot10^{-11}$	$(2,4\pm0,4)\cdot10^{-4}$
130	$(4,4\pm0,6)\cdot10^{-11}$	$(7,6\pm1,4)\cdot10^{-4}$

Образование озона является эндотермической реакцией [59]:



Реакция протекает в две стадии:



Озон является очень сильным окислителем, бурно реагирует с органическими соединениями и водородом, взаимодействует с азотом и окислами азота, перекисью водорода, атомами и радикалами  $\text{H}^\bullet$ ,  $\text{OH}^\bullet$ ,  $\text{HO}_2^\bullet$ .

Озон разлагается термически, фотохимически и каталитически. Термическое разложение является двухстадийной реакцией [60]:



где  $M$  – газ-разбавитель.

Первая реакция – распад озона, протекающий как многоступенчатый процесс активации и разложения возбужденной молекулы через активированный комплекс. Вторая

реакция – экзотермическая (392 кДж/моль), избыток энергии распределен по колебательным степеням молекулы кислорода вплоть до границы диссоциации, но обычно возбужденный кислород релаксирует до основного состояния.

Формально реакция термического разложения озона имеет второй порядок, но фактически порядок реакции является промежуточным между 1 и 2. Константа скорости термического разложения озона:  $k_{2,t} = 1,38 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$  при 90 °C, что близко к значению  $k_2$  при 80 °C, приведенному в таблице 2.6. Температурная зависимость  $k_{2,t}$  [32]:

$$k_{2,t} = 3,64 \cdot 10^{12} \exp\left[\frac{-111400 \pm 6025}{RT}\right] \quad (2.120)$$

Предэкспонента и энергия активации реакции изменяется при изменении концентрации озона: при разбавлении озона от 100...2% в смеси  $E_a$  возрастает от 75 до 125 кДж/моль,  $A$  – от  $1,5 \cdot 10^{-11}$  до  $1,3 \cdot 10^{-6} \text{ см}^3/\text{молекул}\cdot\text{с}$ , но константа скорости изменяется мало. Вообще константы  $k_1$  и  $k_2$  в разных газах-разбавителях имеют разные значения. Относительная эффективность газов по отношению к чистому озону (эффективность которого равна 1,0): O<sub>2</sub> – 0,44; N<sub>2</sub> – 0,41; CO<sub>2</sub> – 1,06; NO<sub>2</sub> – 0,96; H<sub>2</sub>O – 3,9. Таким образом, в присутствии паров воды термическое разложение озона ускоряется.

Вклад гетерогенного разложения озона (на поверхностях, аэрозолях) зависит от природы поверхности. Каталитическое разложение озона протекает с высокой скоростью.

Озон реагирует с полимерами, увеличивая накопление кислородсодержащих функциональных групп (карбокислоты, кетоны, пероксиды и т.п.) и уменьшая молекулярную массу. Деструкция протекает через образование пероксидных радикалов [61]. Эффективные константы скорости реакции озона с полимерами в газе (20 °C): полиэтилен –  $4,6 \cdot 10^{-2} \text{ л}/\text{моль}\cdot\text{с}$ , полизопрен –  $1,05 \cdot 10^5 \text{ л}/\text{моль}\cdot\text{с}$ , полибутадиен –  $5,1 \cdot 10^4 \text{ л}/\text{моль}\cdot\text{с}$ ; число разрывов связи на один акт реакции – 0,002...0,1.

Таким образом, образующийся в контейнере озон будет реагировать с полимерными покрытиями со скоростью, сравнимой со скоростью реакции с йодом. Однако вероятность реакции озона с покрытиями, приводящая к разложению озона, более высока, учитывая большие площади покрытий и низкие концентрации йода в атмосфере контейнера ( $10^{-10} \dots 10^{-7} \text{ г-атом}/\text{л}$ ).

В контейнере при тяжелой аварии накапливается водород, распределяющийся по объему атмосферы неравномерно. Вообще, его концентрация должна быть ниже 3 об.%,

но возможно наличие зон (боксов) локального горения водорода, где его содержание достигает 6...20 об.%. В то же время есть зоны с пониженным содержанием водорода [62]. Водород существенно уменьшает выход озона; 0,3 % водорода сокращает выход озона на 80 % [59].

Механизм воздействия водорода заключается в образовании перекиси водорода, которая взаимодействует с озоном:



Перекись водорода взаимодействует с озоном как в газовой фазе, так и в растворе. Существенное влияние водорода на выход озона при радиолизе влажного воздуха (70 об.% азота, 4,5 об.% кислорода, 0,5 об.% водорода и 25 об.% водяного пара,  $P=2$  атм,  $T=120$  °C,  $D=1$  кГр/ч) подтверждено расчетно и экспериментально [55]. В отсутствии водорода концентрация озона составляет  $1,5 \cdot 10^{-5}$  г/л, в присутствии 0,05 об.%  $\text{H}_2$  –  $8,5 \cdot 10^{-6}$  г/л, 0,5 об.%  $\text{H}_2$  –  $\sim 1,7 \cdot 10^{-6}$  г/л, т.е. снижается на порядок. Таким образом, в присутствии водорода ( $\geq 0,5$  об.%) концентрация озона в газовой фазе снижается не менее чем в 10 раз. Возможно, что при радиолизе влажного воздуха образуется не столько озон, сколько атомы и радикалы – продукты радиолиза воды, например,  $\text{OH}^\bullet$ ,  $\text{H}^\bullet$ ,  $\text{HO}_2^\bullet$  и т.п.

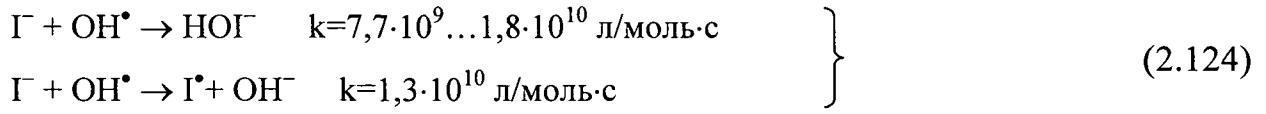
Водород взаимодействует с радикалом  $\text{OH}^\bullet$ :



Концентрация  $\text{OH}^\bullet$  зависит от мощности дозы [43]:

$$[\text{OH}^\bullet](\text{моль/л}) = 0,9 \cdot 10^{-12} \cdot D(\text{кГр/ч}) \quad (2.123)$$

Константа скорости реакции (2.122) равна  $3,81 \cdot 10^7$  л/моль·с. Реакция (2.122) уменьшает концентрацию радикалов  $\text{OH}^\bullet$ , окисляющих йодид-ион:



Изменение концентрации нелетучей формы йода определяется константой скорости последней реакции, зависящей от мощности дозы [63]:  $k = 0,01 \cdot D$ . Кроме того, радикалы  $\text{OH}^\bullet$  взаимодействуют с  $\text{I}_2$ :



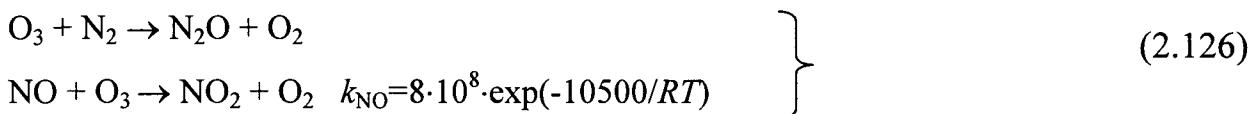
Конкуренция за радикал  $\text{OH}^\bullet$  происходит между водородом, ионами и оксидами азота,  $\text{I}^-$  и  $\text{I}_2$ , и при низких концентрациях йода ( $\geq 10^{-10}$  моль/л) скорость окисления  $\text{I}_2$  па-

дает.

Водород и озон влияют на скорость радиолитического образования оксидов азота и  $\text{HNO}_3$ . Установлено, что в отсутствии водорода концентрация  $\text{HNO}_3$  растет пропорционально дозе облучения и за 50 ч достигает  $4 \cdot 10^{-3}$  моль/кг. В присутствии 0,5об.%  $\text{H}_2$  концентрация  $\text{HNO}_3$  достигает стационарного значения  $2 \cdot 10^{-5}$  моль/л через 3...4 ч от начала облучения [55].

Озон и оксиды азота взаимно влияют на выход и концентрацию в газовой фазе как  $\text{O}_3$ , так и  $\text{NO}_x$ .

Озон быстро реагирует с азотом при 295 °C:



Атомы кислорода, образующиеся при термическом разложении озона, также реагируют с NO:



$\text{NO}_2$  в свою очередь реагирует с озоном, конечным продуктом является  $\text{N}_2\text{O}_5$  [59,60]:



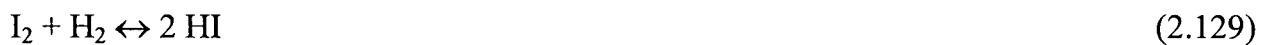
Фактически процесс окисления  $\text{NO}_2$  озоном сводится к частичному восстановлению  $\text{NO}_2$  до NO и выделению двух молекул кислорода, но в целом, азот негативно влияет на образование и устойчивость озона. При получении озона разрядом в воздухе происходит образование небольших количеств оксидов азота, что, в конечном итоге, приводит к такому изменению характера разряда, что образование озона может прекратиться. Степень изменения характера процесса зависит от концентрации оксидов азота и мощности разряда; пороговая концентрация оксидов азота, приводящая к прекращению образования озона, невысока –  $10^{-4} \dots 10^{-3}$  об.% [64].

Из приведенных данных по взаимодействию и взаимному влиянию компонентов газовой атмосферы контейнента следует, что необходим глубокий анализ процессов, химических и радиолитических реакций в атмосфере и их влияния на химическую форму и летучесть радиоактивного йода в газовой фазе контейнента.

Только совместное решение комплекса взаимозависимых реакций и процессов в атмосфере контейнента позволит правильно оценить концентрацию летучих форм йода и ее изменение со временем и позволит предотвратить ошибки, связанные с завышенной оценкой влияния отдельных факторов на летучесть йода (например, окисление  $I_2$  до  $IO_x$ ). На настоящем этапе предлагаем исключить из рассмотрения в блоке атмосферы реакцию  $I_2$  с озоном, так как озон взаимодействует почти со всеми компонентами газовой фазы, присутствующими в концентрациях более высоких, чем йод, и с органическими материалами, что должно приводить к быстрому его расходованию и разложению. При этом нельзя исключать возможности взаимодействия йода с продуктами радиолиза водяного пара, но для описания этого процесса нужно разработать модель поведения йода в газовой фазе (как это сделано для водного раствора) и соответствующие методики расчета.

### ***2.3.4 Восстановление водородом и радиолитическое разложение молекулярного йода***

Термическое восстановление  $I_2$  водородом в атмосфере контейнента происходит по реакции:



Скорость реакции:

$$\frac{d[I_2]_g}{dt} = -k_{rH}[I_2]_g[H_2].$$

Константа скорости прямой реакции:

$$k_{rH} = 1 \cdot 10^{11} \exp(-20131/T). \quad (2.130)$$

Константа скорости обратной реакции [65]:

$$k_{-rH} = 6 \cdot 10^{10} \exp(-22142/T). \quad (2.131)$$

Константа равновесия реакции при 100 °C равна 340 ( $k_{rH} = 6,2 \cdot 10^{-13}$  л/моль·с;  $k_{-rH} = 1,8 \cdot 10^{-15}$  л/моль·с).

Реакция восстановления  $I_2$  водородом может происходить в атмосфере контейнента, но скорость ее мала. Так, при  $[I_2] = 10^{-8}$  моль/л и  $[H_2] = 10\text{об.\%} = 4,5 \cdot 10^{-3}$  моль/л при 100 °C скорость восстановления  $I_2$  составит  $10^{-19}$  моль/ч и достижение заметной степени восстановления  $I_2$  потребует достаточно много времени. Так как восстановление  $I_2$  водородом является очень медленным процессом, его можно не учитывать в комплексе

реакций йода в атмосфере контейнента.

Радиолитический распад  $I_2$  на атомы учитывается следующим выражением:

$$\frac{d[I_2]_g}{dt} = 0,0028D(\text{кГр/ч})[I_2]_g. \quad (2.132)$$

В то же время, равновесие рекомбинации  $I^0$ :

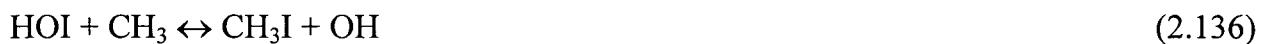


где  $k_{I_2}=5,44 \cdot 10^{-6} \exp(18163/T)$  ( $k_{I_2}=4,7 \cdot 10^{15}$  при  $100^\circ\text{C}$ ) (2.134)

Константа скорости прямой реакции равна  $1 \cdot 10^{10}$  ( $25^\circ\text{C}$ ), обратной –  $1,1 \cdot 10^{-11}$  л/моль·с. Распад  $I_2$  на атомы требует больших энергетических затрат, а рекомбинация протекает быстро и с выделением энергии. Поэтому время жизни атомарного йода в атмосфере контейнента может быть порядка долей секунды, а скорость образования атомарного йода при радиолитическом распаде не превысит  $10^{-9} \dots 10^{-11}$  гр-атомов/л·с ( $10^{14} \dots 10^{12}$  атомов/л·с), образовавшийся атомарный йод может рекомбинировать со скоростью  $0,1 \dots 10$  гр-атомов/л·с, т.е. практически мгновенно после образования атомарный йод превращается обратно в молекулярный. Таким образом, не целесообразно учитывать в модели радиолитический распад  $I_2$  в атмосфере контейнента.

### **2.3.5 Образование и разложение йодорганических соединений в атмосфере контейнента**

Йодорганические соединения в газовой фазе образуются по реакции  $I_2$  или HOI с органическими радикалами или алкильными группами органических соединений:



Наряду с метилйодидом образуются этил-, пропил- и бутилийодиды.

Если принять, что  $CH_3I$  представляет всю сумму образующихся алкилийодидов, то выход  $CH_3I$  по реакциям (2.135)-(2.137):

$$[CH_3I]_0 = k_{RI}[I_2]^{0,82}, k_{RI}=6,55 \cdot 10^{-4}. \quad (2.138)$$

Таким образом, конверсия  $I_2$  в  $CH_3I$  не превышает 2%. Это уравнение справедливо для стационарных условий [66] и характеризует равновесную концентрацию  $CH_3I$ . Скорость образования  $CH_3I$  возрастает с повышением температуры и дозы гамма-

облучения, но, так как одновременно протекает его термическое разложение, то концентрация  $\text{CH}_3\text{I}$  стремится к стационарному значению. Предлагаемые различными авторами значения константы скорости термического образования  $\text{RI}$  существенно отличаются по величине. Константы скорости радиолитического образования  $k_{\text{CH}_3\text{I},D}=5 \cdot 10^{-6} \text{ c}^{-1}\text{kGr}^{-1}$  (293 K),  $k_{\text{CH}_3\text{I},D}=1,6 \cdot 10^{-5} \text{ c}^{-1}\text{kGr}^{-1}$  (373 K) [67].

Образование  $\text{CH}_3\text{I}$  возможно и по реакции термического взаимодействия йода с метаном [67, 68]:



Если принять первый порядок для этой реакции, то так как константа скорости реакции растет с температурой ( $E_a \sim 47 \text{ кДж/моль}$ ) в интервале 21...144 °C,  $k_{\text{CH}_3\text{I}}=1,11 \cdot 10^{-7} \text{ c}^{-1}$  при 21 °C, при 100 °C -  $5 \cdot 10^{-4} \text{ c}^{-1}$ .

Кроме образования йодорганических соединений по вышеуказанным реакциям в газовую фазу поступают органические йодиды, десорбирующиеся из полимерных органических покрытий, и летучие йодорганические соединения из водной фазы.

Разложение  $\text{CH}_3\text{I}$  происходит под воздействием температуры и радиации, а также при окислении кислородом (озоном и  $\text{OH}^\cdot$ ), продуктом разложения является  $\text{I}_2$ .

Скорость термического разложения  $\text{CH}_3\text{I}$ :

$$\frac{d[\text{CH}_3\text{I}]_g}{dt} = -k_n[\text{CH}_3\text{I}]_g, k_{ri}(T)=\exp(A-k/T), A=0,14; k=4,6 \cdot 10^3 \text{ K}. \quad (2.140)$$

При 358 K  $k_{ri}=3 \cdot 10^{-6} \text{ c}^{-1}$ ; при 395 K  $\sim 10^{-5} \text{ c}^{-1}$  [69]. Таким образом, полное уравнение скорости образования-разложения  $\text{CH}_3\text{I}$  может быть записано как:

$$\frac{d[\text{CH}_3\text{I}]_g}{dt} = k_{\text{CH}_3\text{I}}([\text{CH}_3\text{I}]_0 - [\text{CH}_3\text{I}]_g) = k_n[\text{CH}_3\text{I}]_g, k_{\text{CH}_3\text{I}}=5 \cdot 10^{-3} \text{ c}^{-1} \quad (2.141)$$

Отметим, что  $k_{\text{CH}_3\text{I}}$  не равна  $k_{\text{RI}}$  из (2.140), так как  $k_{\text{CH}_3\text{I}}$  является константой скорости термического образования  $\text{CH}_3\text{I}$ , а  $k_{\text{RI}}$  – отражает равновесное соотношение  $\text{RI}$  и  $\text{I}_2$ .

Решение уравнения (2.141) дает выражение:

$$[\text{CH}_3\text{I}]_g(T) = \frac{k_{\text{CH}_3\text{I}}[\text{CH}_3\text{I}]_0}{k_{\text{CH}_3\text{I}} + k_n} \left[ 1 - e^{-(k_{\text{CH}_3\text{I}} + k_n)T} \right] + [\text{CH}_3\text{I}]_g e^{-(k_{\text{CH}_3\text{I}} + k_n)T} \quad (2.142)$$

Аналогичные уравнения могут быть предположены и для радиолитического образования-разложения  $\text{CH}_3\text{I}$ . Константы скорости радиолитического образования для двух температур приведены выше ( $k_{\text{CH}_3\text{I},D}$  зависит от температуры). Скорость радиолитического разложения  $\text{CH}_3\text{I}$ :

$$\frac{d[\text{CH}_3\text{I}]_g}{dt} = -1,64 \cdot 10^{-4} D_g (\text{кГр/ч}) [\text{CH}_3\text{I}]_g = -0,59 D (\text{кГр/с}) [\text{CH}_3\text{I}]_g \quad (15\dots20^\circ\text{C}). \quad (2.143)$$

Экспериментально установлено, что образование  $\text{CH}_3\text{I}$  со скоростью  $1,4 \cdot 10^{-6}$  моль/л·ч приводит к стационарной концентрации  $\text{CH}_3\text{I}$ , равной  $2,3 \cdot 10^{-4}$  моль/л, если нет разложения метилйодида [70].

В целом термическое разложение является более медленным, чем радиолитическое. Во влажной атмосфере скорость радиолитического образования и разложения  $\text{CH}_3\text{I}$  заметно снижается [57, 70]. Поэтому в аварийном режиме в атмосфере контейнента стационарная концентрация  $[\text{CH}_3\text{I}]$  может быть на уровне  $10^{-12}\dots10^{-9}$  моль/л.

Окисление  $\text{CH}_3\text{I}$  кислородом воздуха подчиняется уравнению [52]:

$$\frac{d[\text{CH}_3\text{I}]_g}{dt} = -k_{ox} [\text{CH}_3\text{I}]_g [\text{O}_2], \quad k_{ox} = 10^9 \exp(-13235/T) \quad (2.144)$$

Концентрация кислорода задается из интегрального кода (данные по составу атмосферы). Аналогично может быть описано окисление  $\text{CH}_3\text{I}$  озоном (или  $\text{OH}^\cdot$  в присутствии пара и при его радиолизе), но необходимо оценить значения констант скорости для этих процессов.

### *2.3.6 Адсорбция и десорбция летучих форм йода поверхностями в атмосфере контейнента*

В большинстве йодных кодов для описания процессов адсорбции и десорбции йода в атмосфере контейнента используют одну сорбируемую форму -  $\text{I}_2$ , адсорбция которой происходит в "сухих" условиях, т.е. при отсутствии конденсации пара. Десорбируемыми формами в случае адсорбции покрытиями являются  $\text{I}_2$  и  $\text{RI}(\text{CH}_3\text{I})$ . Последняя форма образуется в матрице покрытия за счет реакций  $\text{I}_2$  с органическими компонентами лакокрасочного покрытия.

На нержавеющей стали в "сухих" условиях протекает физическая адсорбция  $\text{I}_2$ , однако при наличии влаги в воздухе адсорбированный йод реагирует с компонентами стали (преимущественно железом) с образованием йодида железа, т.е. частично конвертируется в  $\text{I}^-$ , что приводит к замедлению десорбции. Адсорбция на нержавеющей стали описывается соотношением:

$$\frac{d[\text{I}_2]_g}{dt} = (-k_{ads} [\text{I}_2]_g + k_{des} [\text{I}_2]_s) \frac{S_{\text{стали}}}{V_g}, \quad (2.145)$$

где  $k'_{ads}$ ,  $k'_{des}$  - константы скорости адсорбции и десорбции  $I_2$  на поверхности нержавеющей стали;  $k'_{ads} = 10^{-3}$  м/с в интервале 25...60 °C;  $k'_{des}$  при 25 °C составляет  $1 \cdot 10^{-6}$  с<sup>-1</sup> и при 60 °C -  $9 \cdot 10^{-6}$  с<sup>-1</sup>.

Для макета йодного модуля мы также будем рассматривать адсорбцию  $I_2$  в атмосфере в "сухих" условиях, как наиболее консервативный вариант. Если на сухих поверхностях появляется конденсат, и они становятся влажными, то полагаем, что пленка воды полностью растворяет адсорбированный йод и транспортирует его в приемник.

Тогда для описания адсорбции-десорбции  $I_2$  на поверхностях полимерных (примущественно эпоксидных) покрытий следует использовать уравнение:

$$\frac{d[I_2]_g}{dt} = (-k_{ads}[I_2]_g + k_{desI_2}[I_2]_s) \frac{S_s}{V_g}, \quad (2.146)$$

где  $k_{ads}$  – константа скорости адсорбции  $I_2$ , м/с;  $k_{desI_2}$  – константы скорости десорбции  $I_2$ , с<sup>-1</sup>;  $S_s$  – площадь поверхности покрытий в атмосфере контейнента, м<sup>2</sup>;  $V_g$  – свободный объем атмосферы контейнента, м<sup>3</sup>;  $[I_2]_g$ ,  $[I_2]_s$  – концентрация  $I_2$  в газе, (моль/м<sup>3</sup>) и на поверхности (моль/м<sup>2</sup>) соответственно.

Метилюид (CH<sub>3</sub>I) эпоксидным покрытием не адсорбируется (установлено экспериментально) и после образования десорбируется с высокой скоростью, поэтому он в покрытии не накапливается, в то время как значительная часть  $I_2$  остается в покрытии.

Значения констант скорости адсорбции и десорбции в разных кодах и у разных авторов заметно различаются, что может приводить к искажениям в оценках концентрации летучих форм йода в атмосфере контейнента. Максимальное значение скорости адсорбции должно ограничиваться скоростью массопереноса в газовой фазе – 0,01 м/с. На скорость адсорбции и десорбции влияют температура и облучение. Зависимость в обоих случаях имеет экстремальный характер, так как помимо ускорения массопереноса с ростом температуры происходит выделение связанной воды и растворителей из самого покрытия, а с ростом интегральной дозы усиливается радиолитическое разложение образующегося RI.

## 2.4 Модель массопереноса

Межфазный массоперенос йода описывается уравнениями:

$$\frac{dC_{aq}}{dt} = k_i \frac{S_{aq}}{V_{aq}} (H \cdot C_g - C_{aq}), \quad (2.147)$$

$$\frac{dC_g}{dt} = k_t \frac{S_{aq}}{V_g} (C_{aq} - H \cdot C_g), \quad (2.148)$$

где  $k_t$  – общий коэффициент массопереноса,  $H$  – коэффициент распределения между фазами для данного соединения йода (константа Генри).

Общая константа массопереноса связана с константами скорости массопереноса в водной и газовой фазах:

$$\frac{1}{k_t} = \frac{1}{k_{aq}} + \frac{H}{k_g}. \quad (2.149)$$

При  $25^{\circ}\text{C}$   $k_t$  находится в интервале  $(1\dots5) \cdot 10^{-5}$  м/с. Константы Генри не зависят от исходной концентрации распределяющегося соединения, но изменяются в функции от температуры:

$$\left. \begin{aligned} \log H_{I2} &= 13,5467 - 0,0605142T + 7,166 \cdot 10^{-5}T^2, \\ \log H_{\text{CH}_3\text{I}} &= -3,027 + (1147/T), \\ \log H_{\text{HOI}} &= 7,8867 - 0,01441T \quad (\text{для } T=25\dots150^{\circ}\text{C}). \end{aligned} \right\} \quad (2.150)$$

Все эти уравнения и константы описывают изотермический массоперенос и равновесное распределение компонентов, но в реальных условиях в контейнере температура воды может быть на  $10\dots30^{\circ}\text{C}$  ниже температуры газовой фазы. Поэтому в следующих версиях модели желательно перейти к описанию неизотермического межфазного массопереноса. Неизотермический массоперенос протекает и при конденсации пара на поверхностях контейнера. Вместе с паром происходит массоперенос из газовой фазы в конденсат ряда примесей: соединений йода, органических соединений,  $\text{HCl}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$ . Состав конденсатной пленки вследствие этого массопереноса может несколько отличаться от состава раствора приемника. Для уточнения состава конденсата необходимо определить константы распределения между водной и газовой фазами для вышеуказанных компонентов водного раствора.

Различие состава раствора приемника и конденсатной пленки может иметь следствием различие в значениях  $pH$  и содержании летучих форм йода. Тогда при определении концентрации летучих форм йода в атмосфере контейнера необходимо рассматривать распределение йода в системе «водный раствор приемника-атмосфера контейнера-конденсатная пленка».

### 3 ПРОГРАММНАЯ РЕАЛИЗАЦИЯ

#### 3.1 Структура йодного модуля

Первым этапом разработки компьютерного кода стало создание расчетной программы с помощью пакета MATLAB. Данный пакет содержит большое число прикладных программ для решения задач технических вычислений. MATLAB предоставляет удобные средства для разработки алгоритмов, включая высокоуровневые с использованием концепций объектно-ориентированного программирования. В нём имеются все необходимые средства интегрированной среды разработки, включая отладчик и профайлер. В составе пакета MATLAB имеется большое количество функций для построения графиков, в том числе трёхмерных, визуального анализа данных и создания анимированных роликов.

На основе математических моделей описанных в Главе 2 данной работы, была создана система дифференциальных уравнений. Решение системы было возложено на встроенные решатели MATLAB для жестких систем дифференциальных уравнений.

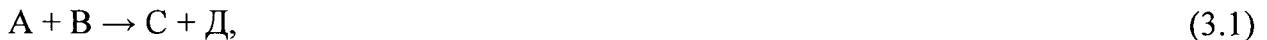
##### *3.1.1 Алгоритм построения системы кинетических уравнений в расчетах динамики форм йода*

Как хорошо известно, описание динамики химических форм можно получить как решение системы кинетических уравнений.

В качестве первого шага следует все химические формы упорядочить (лексикографически или каким-либо иным удобным для пользователя образом), так что вектор концентраций всех форм будет иметь вид  $(y_1, \dots, y_M)$  и, например,  $[H^+] = y_n$  если  $n$  – номер  $H^+$ . Для удобства в данном разделе будет использоваться также обозначение  $y_{H^+} = y_n$ . В соответствии с этим получится система дифференциальных и алгебраических уравнений для 30...50 неизвестных независимо от общего числа взятых реакций, а зависящая только от количества учтенных химических форм.

В качестве второго шага следует подвергнуть машинной обработке весь набор реакций водного блока. Для каждой реакции следует сопоставить и записать в отдельный массив номера форм, входящих отдельно в левую, и отдельно – в правую часть реакции,

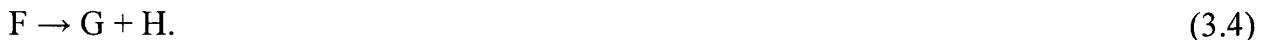
а также стехиометрические коэффициенты (может быть, дробные) в правой части. Далее следует отметить, что каждая из выбранных реакций имеет вид парной реакции:



И в том числе:



Или же реакции распада молекулы формы F:



Скорость парной реакции вида (3.1-3.3) с номером *i*:

$$V_i = k_i(T) [A] [B] = k_i(T) y_A y_B. \quad (3.5)$$

В частности для (3.45):

$$V_i = k_i(T) y_A^2. \quad (3.6)$$

Скорость реакции распада (3.4) с номером *j*:

$$V_j = k_j(T) [F] = k_j(T) y_F \quad (3.7)$$

где  $k_i(T)$  – температурно-зависимая константа скорости реакции с номером *i*.

Отметим, что реакцию распада (3.4) можно также формально считать билинейной по  $y$ , если ввести дополнительную форму  $\Phi$  и переписать (3.4):



При этом считать ее концентрацию  $y_{M+1} = y_\Phi = [\Phi] = 1$  и не писать для  $y_\Phi$  никакого уравнения. Вклад парной реакции вида (3.1) с номером *i* в производную по времени концентраций входящих форм будет таков:

$$\frac{dy_A}{dt} / dt = \frac{dy_B}{dt} / dt = - V_i \quad (3.9)$$

$$\frac{dy_C}{dt} / dt = \frac{dy_D}{dt} / dt = V_i \quad (3.10)$$

Для реакции (3.2) всё аналогично, а для реакции (3.3) вместо (3.9) будет:

$$\frac{dy_A}{dt} / dt = - 2 V_i \quad (3.11)$$

Для реакции распада (3.46) вклад *j*-ой реакции:

$$\frac{dy_F}{dt} / dt = - V_j \quad (3.12)$$

$$\frac{dy_G}{dt} / dt = \frac{dy_H}{dt} / dt = V_j \quad (3.13)$$

Чтобы получить полную производную по времени от  $y_A$ , надо просуммировать по всем реакциям и учесть источники и стехиометрические коэффициенты:

$$\frac{dy_A}{dt} = \sum_{i: A \text{ в правой части с коэффициентом } a_{st,i}} a_{st,i} V_i - \sum_{i: A \text{ в части левой с коэффициентом } 1} V_i - 2 \sum_{i: A \text{ в части левой с коэффициентом } 2} V_i + F_A(t). \quad (3.14)$$

Этот же набор уравнений можно переписать в виде:

$$\frac{dy_i}{dt} = \sum_{1 \leq k \leq l \leq M+1} A_i^{kl} y_k y_l + F_i, \quad i = 1, \dots, M, \quad (3.15)$$

где  $A_i^{kl}$  – трёхвалентный тензор.

$A_i^{kl} \neq 0$ , если в левой части одной из реакций, в которой участвует форма  $i$ , присутствуют формы с номерами  $k$ ,  $l$ , и  $A_i^{kl} = 0$  в ином случае. Если не вводить форму  $\Phi$ , то  $1 \leq k \leq l \leq M$  и размерность тензора по индексам  $k$  и  $l$  уменьшится на единицу, но появится линейное по вектору  $y_i$ ,  $i=1, \dots, M$  слагаемое вида  $\sum B_{ik} y_k$ , отвечающее реакциям распада, которые при обработке списка реакций придется выделять отдельно.

Члены – источники можно разделить на три слагаемых:

$$F_i = F_i^{\text{радиолиз}} + F_i^{\text{атмосфера}} + F_i^{\text{стенка}} \quad (3.16)$$

Здесь  $F_i^{\text{рад}}$  отлична от нуля лишь для тех форм  $i$ , радиационный выход которых будет учитываться в описываемой модели и имеет вид:

$$F_i^{\text{рад}} = (G_i / 100 N_A) D, \quad (3.17)$$

где  $G_i$  – радиационный выход (молекул/100 эВ),  $N_A$  – число Авогадро,  $D$  – мощность дозы.

Само  $F_i^{\text{рад}}$ , также как и остальные слагаемые в  $F$  и само  $F$ , имеет размерность моль/л·с или кГр·моль/л·с.

$F_A^{\text{атм}}$  – отлично от нуля, если  $A$  – одна из четырёх летучих йодных форм или  $H_2$  и  $O_2$ , и имеет вид, уравнения межфазного переноса:

$$F_A^{\text{атм}} = k_t \cdot (S_{aq}/V_g) \cdot (C_{aq} - H \cdot y_A). \quad (3.18)$$

Наконец, третье слагаемое –  $F^{\text{стенка}}$  – учитывает стекание водной пленки с примесями со стен помещения в водную фазу. На начальном этапе разработки йодного модуля можно считать, что это слагаемое равно нулю для всех компонентов, кроме компоненты, отвечающей  $I_2$ .

Блок покрытий в водном объеме считаем пока незадействованным в члене-источнике  $F$ , системы (3.16). Задача Коши для системы (3.16) на выбранном временном интервале должна решаться при значении  $[H^+] = y_{H+}$ , вычисленном в блоке  $pH$  на предыдущем временном интервале. Поскольку среди выбранного набора реакций нет очень быстрой реакции диссоциации воды и обратной к ней, то фиксация  $y_{H+}$  фиксирует одновременно  $y_{OH^-}$  и эти две переменные следует считать постоянными (на данном интервале).

ле) параметрами в системе (3.16) и не писать для них ни дифференциальных, ни алгебраических уравнений.

Задача Коши, таким образом, для измененной системы (3.16) будет представлять собой максимально «механистический» подход к задаче описания динамики химических форм в водном растворе приямка. В том случае, если этот подход столкнется с вычислительными трудностями, феноменологизировать все переменные возможно на следующем пути. Следует все переменные  $y_i$ , кроме  $H^+$  и  $OH^-$ , разбить на две группы: в первую группу отнести молекулярные формы, анионы кислот йода, бора и другие кислоты, катионы и т.п. За динамикой этих форм следует следить и для них следует оставить дифференциальные уравнения из системы (3.16). Оставшиеся радикалы попадают во вторую группу.

Основным для квазистационарного подхода является предположение, что скорость изменения концентраций радикалов столь мала, что ею можно пренебречь, т.е. равновесие по радикалам устанавливается за время много меньшее характерного времени молекулярных реакций и в дальнейшем зависимость концентрации радикалов от времени является чисто параметрической зависимостью от молекулярных форм. Если принять это предположение, то следует положить:  $dy_{\text{radical}}/dt=0$  и таким образом сделать все дифференциальные уравнения для  $y_{\text{radical}}$  алгебраическими. Этот прием сильно облегчает работу решателя смешанной (гибридной) системы алгебро-дифференциальных уравнений. Разумеется, указанное разбиение форм на две группы не абсолютно, возможен и другой выбор.

### ***3.1.2 Описание численных методов, использованных при программировании***

Основной задачей с точки зрения численных методов является решение задачи Коши (задачи с начальными условиями) для указанных выше систем обыкновенных дифференциальных уравнений (ОДУ). Наиболее трудными системами о.д.у. при нахождении численных решений являются нелинейные системы химической кинетики – типичный пример жесткой системы ОДУ. Ряд важных численных методов был предложен именно при исследовании задач химической кинетики.

Жесткой системой называется система, характеризуемая одновременным наличием для разных компонент решения (или линейных функций от компонент) различных вре-

менных масштабов, которые могут отличаться друг от друга на несколько порядков. Это определение зависит от временного интервала и рассматриваемого решения.

Ситуация с жесткой системой ОДУ возникает при решении задачи Коши – задачи с начальными условиями для системы:

$$\frac{dy_i}{dt} = f_i(t, y), \quad (y_i) \in R^N, \quad i=1, 2\dots N. \quad (3.19)$$

если вещественные части собственных значений матрицы Якоби:

$$J_{ik}(t) = \frac{\partial f_i(t, y(t))}{\partial y_k}, \quad i, k=1, 2\dots N, \quad (3.20)$$

отрицательны и хотя бы одно из них много больше других по модулю. В силу того, что якобиан зависит от времени, эта система может быть жесткой или нежесткой на разных временных интервалах.

Системы уравнений химической кинетики с квадратичными (чаще всего) нелинейностями, отвечающими парным столкновениям молекул, а также кубическими или иного вида нелинейностями, отвечающими тройным столкновениям или какой-либо «феноменологии», представляют характерный пример таких жестких систем. Это явление обусловлено разбросом в константах скоростей реакций, достигающим пять и более порядков, а также большим разбросом в величинах концентраций отдельных химических форм (компонент вектора  $y_i(t)$ ) от десятых и сотых долей мкмоля/л до десятых и сотых долей моля/л). Это приводит к очень критичному поведению траектории как функции начальных условий и к трудностям при обеспечении сходимости, т.е. гарантированной близости численного решения к штатной траектории. Если выбран правильный алгоритм, то он, по сути, относится к выбору шага интегрирования. Шаг интегрирования в решателях (т.е. в программах, реализующих алгоритмы интегрирования систем ОДУ), предназначенных для жестких систем, никогда не бывает задан заранее, а является адаптивным, т.е. определяется "на ходу", исходя из необходимости выдерживать заданную локальную точность, а также удовлетворять условию устойчивости.

Метод Гира многозначный, обычно – четырехзначный. Это означает, что приближение  $y_{n+1}$  к решению  $y(t)$  в точке  $t=t_{n+1}$  определяется значениями  $y_n$ ,  $y_{n-1}$  и  $y_{n-2}$  в точках  $t_n$ ,  $t_{n-1}$  и  $t_{n-2}$  и на каждом шаге необходимо решать нелинейное уравнение относительно  $y_{n+1}$ . Это эквивалентно трехшаговому неявному методу [71]. Метод Гира жестко устойчив. Грубо говоря, это означает, что при вычислении численного приближения к неосциллирующему решению гарантирована сходимость метода, т.е. при выполнении оче-

редного шага локальная ошибка не нарастает. Если же истинное решение осциллирует на данном временном интервале, то этот интервал следует разбить на подинтервалы, на которых решение меняется монотонно и искать численное приближение на этих подинтервалах. Это свойство относится именно к методу интегрирования, а не к уравнению. Метод Эйлера, например, при несоблюдении некоторых условий будет неустойчивым даже при численном интегрировании устойчивого уравнения, т.е. такого, для которого ошибки в начальных значениях в задаче Коши не нарастают со временем.

Более того, метод Гира абсолютно устойчив. Это означает, что множитель, пересчитывающий локальную ошибку с шага  $n$  на шаг  $n+1$ , меньше единицы по модулю при любом выборе шага. При этом снимается одно из ограничений на выбор шага интегрирования.

Однако трудности при интегрировании жестких систем не ограничиваются лишь большими затратами машинного времени. Более серьезной трудностью, приводящей к останову и выходу из программы по ошибке, является необходимость решать на каждом шаге нелинейное уравнение вида  $F(y)=0$  методом Ньютона, а этот метод может не сойтись, если якобиан  $\det F(y)$  близок к нулю или равен нулю в пределах машинной точности, и тогда уменьшение шага интегрирования ниже предельно допустимого в программе приводит к ошибке и выходу из программы до достижения конца временного интервала. Если при машинном интегрировании выбранной системы ОДУ эта ошибка будет повторяться систематически при каком-либо допустимом наборе начальных данных, то рекомендуется или пересмотреть саму систему или "феноменологизировать" ее. В первом случае пересмотреть следует фактически набор реакций, кинетику которых эта система описывает, добавить или убрать какие-либо реакции. Во втором случае – подход к системе уравнений более радикальный; при этом может измениться число неизвестных, уравнений и сами уравнения тоже. Здесь может оказаться полезным квазистационарный подход, и могут понадобиться данные по константам скоростей химических реакций.

### **3.1.3 Модернизированная структура программы расчета**

Йодный модуль описывает два типа поверхностей, которые находятся в трех состояниях. Все поверхности разделены на два вида – полимерные и стальные, и могут находиться в трех состояниях – сухая и влажная поверхности в газовой фазе и поверхность в жидкой фазе. Поверхности имеют температуру, равную температуре воздуха в поме-

щении. КУПОЛ-М использует в каждом помещении различное количество поверхностей с собственной температурой для каждой поверхности. В коде отсутствует деление на сухую и влажную поверхность в атмосфере ЗО, а так же прямое разделение поверхностей на полимерную и стальную. Однако их можно идентифицировать по коэффициенту теплопроводности, если при моделировании не пренебрегли этим коэффициентом для тонкого покрытия. Модернизация алгоритма, используемого в йодном модуле, и решения уравнений сорбции совместно с системой уравнений химической кинетики йода путем внедрения дополнительных уравнений сорбции не допустимо. Это вызвано тем, что за ранее не известно количество поверхностей в каждом помещении, которое зависит от нодализационной схемы. Вызов процедуры решения ОДУ емкий по времени, и занимает 70% от времени работы йодного модуля. Обращение к процедуре вычисления правых частей уравнения производится более  $10^4$  раз, точное количество зависит от шага и сложности системы. Следовательно, создание системы ОДУ для каждого помещения на каждом временном шаге при каждом вызове функции занимает много времени. В тоже время процесс сорбции на поверхностях является медленным. Следовательно, можно считать сорбцию на поверхностях квазистационарным процессом на временном шаге. Поэтому расчет сорбции производится отдельным блоком, независимо от решения уравнений химической кинетики.

Массообмен между газовой и водной фазами учитывает только формы, входящие в состав системы ОДУ. Таким образом, отсутствует массообмен таких форм как водород и кислород (см. Главу 2). Введение дополнительных газовых компонент ( $O_2$ ,  $CO_2$ ,  $N_2$  и тд.) приведет к увеличению количества ОДУ, а как следствие к увеличению времени расчета и возможному нестабильному процессу решения уравнений и неудовлетворительному результату. Поэтому целесообразно вынести массоперенос за пределы системы ОДУ, и решать отдельным блоком. Аналогично уравнениям сорбции, уравнения массообмена были вынесены за пределы системы ОДУ.

Преобразование так же необходимо в связи с большим количеством помещений, где отсутствует водный объем, но присутствуют поверхности. Модернизация блоков сорбции и массообмена, со своими условиями запуска, расширяет возможности модели.

Новая структура расчетной программы представляет собой комплекс из 4-х модулей: модуль водной химии, модуль газовой химии, модуль сорбции/десорбции на стенке и сорбции на шламе, модуль расчета  $pH$  (рисунок 3.1).



Рисунок 3.1 – Структура йодного модуля.

### 3.2 Взаимодействие йодного модуля с генеральным тяжелоаварийным кодом

#### 3.2.1 Описание кода КУПОЛ-М

Программное средство КУПОЛ-М разработано в ГНЦ РФ ФЭИ. Код КУПОЛ-М предназначен для расчета термодинамических параметров среды в объеме защитных оболочек полного давления для АЭС с ВВЭР с разрывом трубопроводов и течью носителя под ЗО. Рассчитываются следующие основные величины [72]:

- изменение во времени температуры и давления газа в помещениях ЗО;
- нестационарное распределение температуры в стенах оборудования;
- временные зависимости плотностей (концентраций) азота, кислорода, пара, водорода, окиси углерода, углекислого газа, гелия и произвольного инертного газа в помещениях ЗО;
- интенсивность конденсации пара на поверхностях стен и в объеме помещений ЗО;
- температура и масса воды в приямках;

- расходы компонентов газовой среды в проходках между помещениями.

При пересчете учитывается эффект стационарного тепломассопереноса газокапельной смеси в помещениях ЗО с учетом влияния естественной конвекции, объемной и поверхностной конденсации пара в присутствии неконденсирующихся газов, тепло- и массообмена атмосферы помещения с водной средой в приямках. Модель медленного горения водорода позволяет получить оценки температуры и давления газа в конкретных помещениях ЗО. Имитируется прямой нагрев стен и оборудования при осаждении продуктов деления на их поверхности.

Моделируется функционирование следующих систем безопасности:

- спринклерной системы;
- системы аварийного удаления водорода на основе использования каталитических рекамбинаторов;
- подачи воды из приямка в АЗ;
- предохранительных клапанов.

При нормальной эксплуатации АЭС моделируется работа вентиляционной системы.

Сборка исполняемого модуля производится в среде Microsoft Developer Studio Fortran Power Station 4.0

### **3.2.2 Алгоритм взаимодействия с кодом КУПОЛ-М**

Схематично алгоритм взаимодействия представлен на рисунке 3.2.

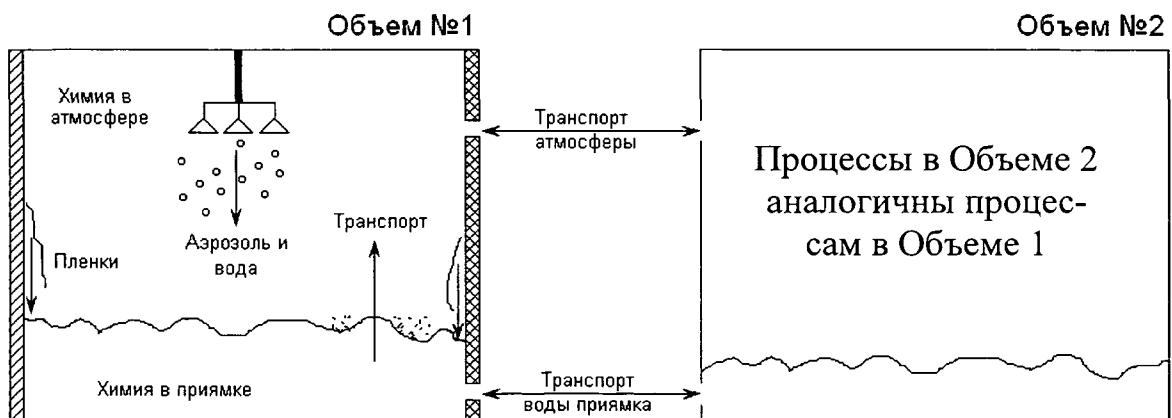


Рисунок 3.2 – Интерфейс взаимодействия КУПОЛ-М и йодного модуля (ИМ)

Все данные передаются из генерального кода в управляющий модуль. Это модуль осуществляет управление всей работой ИМ и обеспечивает интерфейс между генеральным кодом и самим ИМ. Запуск программы ИМ осуществляется управляющим блоком по сигналу из генерального кода, он также передает управление по очереди всем считающим блокам ИМ и после расчета передает результат в генеральный код для дальнейшего расчета. Этот блок также осуществляет внутренний интерфейс между блоками ИМ.

Блок расчета концентрации ионов водорода ( $pH$ ) - это единственный нединамический блок в ИМ. По данным о примесях в водном растворе, получаемым на каждом шаге из управляющего блока, то есть о составе и концентрациях кислот, оснований и аммиака, проводится статический расчет концентрации ионов водорода в водной среде контейнента. В данном варианте ИМ данные о составе примесей поступают динамически из генерального кода в управляющий блок ИМ. Учета примесей, образующихся в атмосфере, на поверхностях стен помещений и оборудования и кабельной изоляции осуществляется в помощь этого же блока. Состав примесей, поступающих в водный раствор приямка в соответствии со сценарием аварии (опорожнение баков САОЗ, ГЕ и др.), передается в блок  $pH$  из генерального кода.

Модуль водной химии вычисляет динамику водных форм йода и сопутствующих форм. В системе дифференциальных уравнений, интегрируемых в этом блоке, выбранным решателем, помимо химических реакций учитывается радиолиз, гидролиз йода, влияние примесей.

В модуле газовой химии вычисляется динамика трех основных йодных форм в газовой фазе контейнента. Для этой цели с помощью выбранного решателя интегрируется система дифференциальных уравнений для концентраций этих форм. Система дифференциальных уравнений учитывает химические реакции в атмосфере.

Связь между летучими формами в воде и атмосфере контейнента осуществляется с помощью процедуры массообмена.

В модуле сорбции/десорбции вычисляется динамика поверхностной плотности молекулярного йода на поверхностях, находящихся в атмосфере контейнента. Учитывается два типа поверхностей – со стальным покрытием и с полимерным покрытием. Учитываются явления сорбции-десорбции и хемосорбции, т.е. химического превращения молекулярного йода на полимерном покрытии. Так же в этом модуле вычисляется ди-

намика поверхностных плотностей молекулярного йода и йодид-иона на поверхностях, находящихся в водном объеме. В водном объеме учитываются сорбция-десорбция на поверхностях и хемосорбция, а также два типа поверхностей в водном объеме: поверхность нержавеющей стали и поверхность с полимерным покрытием.

После выполнения необходимых модулей (необязательно всех) данные передаются в генеральный код.

На основании структуры йодного модуля разработан алгоритм работы ИМ (рисунок 3.3):

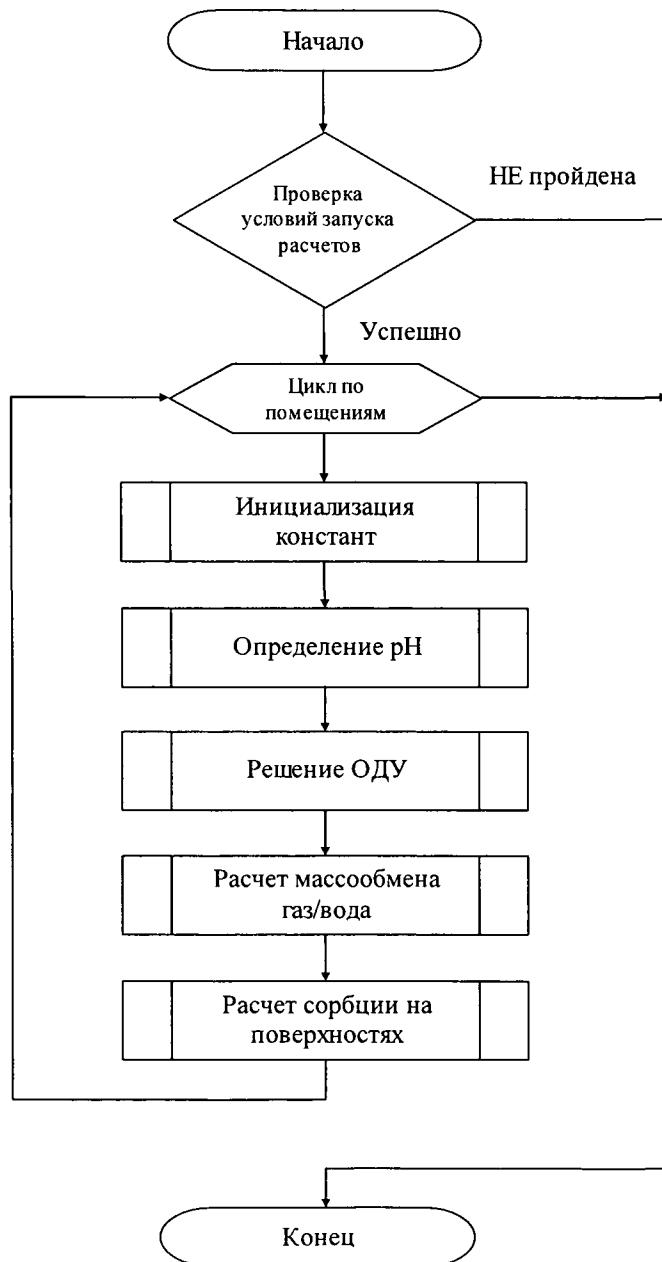


Рисунок 3.3 - Блок-схема алгоритма расчетов йодного кода

По команде запуска на расчет начинает работать блок инициализации и в процессе работы происходит присваивание начальных, то есть относящихся к моменту времени  $t_0$ , данных во всех блоках ИМ. Первым шагом является инициализация констант химических реакций необходимых для решения уравнений химических взаимодействий примесей и йодных форм при параметрах помещения (мощности дозы, температуры, давления). Производится вычисление констант скоростей сорбции и десорбции в газовой и водной средах на полимерных и стальных поверхностях. Инициализации коэффициентов массопереноса между фазами и трековых выходов продуктов радиолиза воды.

Затем производится расчет концентраций ионов водорода. pH водной среды в каждый расчетный момент определяется концентрациями следующих соединений:  $\text{H}_3\text{BO}_3$ ,  $\Sigma K_i$  (сумма концентраций катионов  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Cs}^+$ ,  $\text{Rb}^+$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ),  $\text{NH}_3$ ,  $\text{N}_2\text{H}_4$ ,  $\text{HNO}_3$  (образующаяся при окислении азота воздуха в атмосфере контейнента), кислотами  $\text{HCl}$ ,  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ,  $\text{HCOOH}$  (образующимися при радиолитическом разложении органических покрытий и других органических материалов), а также переносимыми в теплоноситель из активной зоны соединениями йода ( $\text{CsI}$ ,  $\text{HI}$ ).

Масса соединений, поступающих в водный объем помещения с теплоносителем (и растворами САОЗ), а именно -  $\text{H}_3\text{BO}_3$ ,  $\Sigma K_i$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{N}_2\text{H}_4$ ,  $\text{CsI}$ ,  $\text{HI}$  задаются сценарием аварии, т.е. для каждого расчетного момента выдаются генеральным кодом.

На следующем шаге производится подготовка параметров для решения системы уравнений химической кинетики. Переменные пересчитываются из размерностей используемых в коде КУПОЛ-М к размерностям переменных используемых в йодной модели. Выбираются параметры решателя, в случае если невозможно получить решение систему ОДУ производится уменьшение шага на три порядка. После расчета химических взаимодействий, системы дифференциальных уравнений, производится обратный перевод переменных к классам КУПОЛ-М. Результатом расчетов являются концентрации форм йода и примесей в водной и газовой фазах за счет химических превращений.

После определения концентраций йодных форм, производится расчет процесса массообмена для каждого помещения. Затем производится расчет процесса сорбции и десорбции на всех поверхностях в помещении.

По окончании работы последнего считающего блока ИМ и передачи вычисленных выходных переменных в блок вывода управляющий блок возвращает управление в ге-

неральный код. Результатом расчета йодного модуля является значения концентраций примесей и йода в газовой и водной средах для каждого помещения.

### ***3.2.3 Компьютерный код***

Стандартом компьютерного кода для расчетов является Fortran 77. Поэтому весь код был переписан на язык Fortran. Была проведена унификация констант, изменены способы передачи данных между блоками, обмены данными приведены к стандартам кода КУПОЛ-М.

Для решения системы ОДУ в связи с несовместимостью решателя из пакета MATLAB был выбран новый из свободной математической библиотеки SLATEC решатель для жестких систем DDASL. При интеграции было выявлено, что решатель и код КУПОЛ-М имеет программные конфликты. Для правильной совместной работы было модернизировано 26 функций кода DDASL.

Все выходные параметры и входные (по концентрациям в газовой фазе) параметры кода КУПОЛ-М согласованы по типу и размеру с йодным модулем. Водный объем в КУПОЛ-М реализован одним блоком без учета химического состава приемка, все источники и любой перенос осуществляется одним блоком, т.е. не учитывает собственный химический состав, а также изменение химического состава внесенного в помещение. Поэтому в код были внедрены дополнительные модели и блоки для учета переноса отдельных химических форм.

Блоки расчета газовой динамики были дополнены газовыми формами и массопереносом между газовой и жидккой фазами для корректного расчета совместно с йодным модулем.

В генеральном коде отсутствует разделение поверхностей в газовой фазе на влажные и сухие, модель сорбции очень чувствительна к виду модели.

Сборка исполняемого файла кода Купол-М с йодным модулем осуществляется с помощью компилятора, входящего в состав пакета Compaq Visual Fortran 6.

### ***3.2.4 Исходные данные для расчетов***

Исходными данными для расчета образования и массопереноса химических примесей в контейнменте в условиях аварийных и переходных режимов реакторов типа ВВЭР можно разделить на два класса. Первый класс – параметры не изменяемые внутри йод-

ногого модуля, которые используются как константы. Второй класс – выходные параметры, который необходимо пересчитывать в йодном модуле, и измененные значения передавать в генеральный код.

Входные параметры расчета и параметры сред, которые не претерпевают изменений в йодном модуле:

- расчетный шаг, с;
- значение температуры газовой фазы, температуры водной фазы и температуры поверхностей стен  $T, {}^{\circ}\text{C}$ ;
- объём водной фазы,  $\text{м}^3$ ;
- объём газовой фазы,  $\text{м}^3$ ;
- площадь разделения газовой и водной фазы (зеркало),  $\text{м}^2$ ;
- площадь покрытая полимерным покрытием в воде,  $\text{м}^2$ ;
- площадь покрытая полимерным покрытием в газе,  $\text{м}^2$ ;
- площадь стальной поверхности в воде,  $\text{м}^2$ ;
- площадь стальной поверхности в газе,  $\text{м}^2$ ;
- масса кабельной изоляции, кг;
- мощность поглощенной дозы в воде,  $\text{kГр/ч}$ ;
- мощность поглощенной дозы в газе,  $\text{kГр/ч}$ ;
- мощность поглощенной дозы на стене,  $\text{kГр/ч}$

Входные параметры рассчитываются, изменяются, и затем передаются обратно в генеральный код. К таким параметрам относятся концентрации [моль/дм<sup>3</sup>] следующих веществ:

- газовые компоненты:
  - $\text{O}_2, \text{H}_2, \text{CO}, \text{N}_2, \text{CH}_4$
  - $\text{I}_2; \text{CH}_3\text{I}; \text{I}; \text{O}_3; \text{HOI}; \text{HI}$ ;
- компоненты в водной фазе:
  - продукты радиолиза воды:  $\text{e}_{\text{aq}}^-; \text{H}_2\text{O}_2; \text{OH}; \text{O}_2^-; \text{H}; \text{HO}_2; \text{HO}_2^-$ ;
  - продукты радиолиза и гидролиза йода:  $\text{I}_2; \text{I}^-; \text{I}; \text{I}_2^-; \text{I}_2\text{OH}^-; \text{HOI}; \text{HOI}^-; \text{IO}_2^-; \text{IO}_3^-; \text{CH}_3\text{I}; \text{IO}^-; \text{I}_3^-$ ;
  - продукты химических примесей:  $\text{H}_3\text{BO}_3; \text{NH}_3; \text{NH}_4^+; \text{NH}_2; \text{NHOH}; \text{Fe}^{3+}; \text{Fe}^{2+}; \text{CH}_3; \text{H}_4\text{BO}_4^+$ ;

- компоненты на поверхностях:  $[I_2]_{aq\_st}$ ;  $[I_2]_{aq\_po}$ ;  $[I^-]_{aq\_po}$ ;  $[I_2]_{g\_st}$ ;  $[I_2]_{g\_po}$ ;
- $[I^-]_{int}$ ,

где:  $[I^-]_{int}$  – йод, сорбирующийся на шламе, а индексы для остальных йодных форм обозначают:  $aq\_st$  – в воде на стали;  $g\_st$  – в газе на стали;  $aq\_po$  – в воде на полимере;  $g\_po$  – в газе на полимере.

Эти концентрации являются начальными данными при решении системы обыкновенных дифференциальных уравнений (ОДУ).

## 4 ТЕСТОВЫЕ РАСЧЕТЫ РАЗРАБОТАННОГО МОДУЛЯ

### 4.1 Тестовые расчеты концентрации ионов водорода

#### 4.1.1 Статическая модель

Для приготовления рабочих растворов были приготовлены исходные растворы более высокой концентрации: кислоты ( $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ,  $\text{HCOOH}$ ) – 0,100 моль/кг;  $\text{K}^+(\text{KOH})$  – 0,600 моль/кг;  $\text{NH}_3$  – 0,600 моль/кг; гидразин – 0,044 моль/кг;  $\text{KI}$  – 0,100 моль/кг.

Рабочие растворы приготавляли перед началом определения  $pH$  путем отбора рассчитанных объемов исходных растворов в один объем и разбавления до необходимого уровня. Из приготовленного рабочего раствора отбирали три пробы раствора, в которых проводили определения  $pH$  (три параллельных определения). В стакан со 100 мл раствора помещали стеклянный электрод и электрод сравнения, выдерживали 3...5 минут до стабилизации показаний, замеряли  $pH$  и температуру. Замеры производились последовательно в трех пробах одного и того же раствора, результаты усреднялись. Измерения производились сразу после приготовления раствора, затем – через 2, 4, 6 и 24 часа. Для каждой серии измерений использовали новые порции рабочего раствора.

Для определения  $pH$  растворов при 60 и 90 °C стаканы с исследуемыми растворами помещали в термостат, поддерживающий температуру с точностью до 1,5 °C (при 20...25 °C точность поддержания температуры 0,6 °C). Измерения  $pH$  проводили после установления температуры на постоянном уровне (~10 мин.) и стабилизации показаний. Для компенсации температурных изменений использовали встроенный в  $\text{pH}$ -метр термокомпенсатор. Измерение  $pH$  проводили на приборе  $\text{pH}$ -метр-милливольтметр лабораторного типа  $\text{pH}-673\text{M}$  по стандартной методике определения  $pH$  водных растворов. В качестве электрода сравнения использовали вспомогательный хлорсеребряный электрод ЭВЛ-1М3. В качестве измерительного электрода при комнатных температурах использовали стеклянный электрод ЭСЛ-43-07, при 60...90 °C – высокотемпературный стеклянный электрод ЭСЛ-63-07. Точность измерений  $pH = \pm 0,05$  ( $\pm 11\% [\text{H}^+]$ ). Периодически проводили контроль работы  $\text{pH}$ -метра и калибровку стеклянных электродов по буферным растворам. Использовали фосфатный буфер с  $pH=6,86\dots6,84$  в интервале температур 25...80 °C. Измерения  $pH$  в тестах №8,9 проводили с помощью прибора  $\text{pH}$ -

метр/иономер "Мультитест ИПЛ-113. Все используемые приборы метрологически аттестованы.

В ходе работы отмечена нестойкость растворов KI (окисление до  $I_2$  – пожелтение) и гидразина (снижение концентрации ~ в 1,5 раза за 2...3 недели хранения). Кроме того, при измерении  $pH$  при 90 °C разложение гидразина заметно ускоряется. Поэтому гидразин вводился в раствор непосредственно перед определением. Возможно также испарение  $NH_3$  из открытого сосуда при 60 и 90 °C.

Результаты экспериментального определения значений  $pH$  модельных растворов приведены в таблице 4.1.

Таблица 4.1 - Экспериментальные и расчетные значения  $pH$  модельных растворов

№ теста	$H_3BO_3$	$\frac{+}{N} \frac{+}{K} \frac{+}{Zn}$	Примеси	$T, ^\circ C$	$\overline{pH}$ эксп.	$\sigma_{n-1}$ эксп.	$pH$ расч	$pa_{H^+}$ расч
	Концентрация, моль/кг							
1	0,010	0,001	$3,6 \cdot 10^{-5}$	21,5	8,40	0,025	8,29	8,30
				25	-	-	8,24	8,25
				60	8,096	0,09	8,05	8,065
				90	8,03	0,018	7,96	7,97
2	0,300	0,060	$1,02 \cdot 10^{-2}$	23	7,95	0,014	7,50	7,576
				25	-	-	7,50	7,57
				60	8,04	0,006	7,59	7,67
				90	7,97	0,038	7,67	7,76
3	0,300	0,060	$9,2 \cdot 10^{-3}$	24	7,95	0,014	7,51	7,58
				25	-	-	7,506	7,58
				60	8,06	0,00	7,60	7,68
				90	7,97	0,022	7,68	7,76
4	0,300	0,060	$1,0 \cdot 10^{-3}$	22	7,93	0,006	7,50	7,58
				25	-	-	7,50	7,57
				60	8,07	0,007	7,59	7,67
				90	7,87	0,008	7,67	7,75
5	0,000	0,000	$1,1 \cdot 10^{-3}$	22	3,16	0,022	3,00	3,01
				60	3,08	0,014	3,00	3,01
				90	3,13	0,008	3,00	3,01

№ теста	H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	$\Sigma K^+ + Na^+ + Li^+$	Примеси	T, °C	$\bar{pH}$ эксп.	$\sigma_{n-1}$ эксп.	$pH$ расч	$pa_{H^+}$ расч
	Концентрация, моль/кг							
6	0,000	0,000	$1,7 \cdot 10^{-3}$	22-	3,095	0,023	2,99	3,00
				25	-	-	2,99	3,00
				60	3,08	0,014	2,99	3,00
				90	3,11	0,008	2,99	3,00
7	0,192	0,0046	$1,1 \cdot 10^{-5}$	30	8,43	0,008	8,656	8,72
7a	0,256	$8,7 \cdot 10^{-4}$	$2,7 \cdot 10^{-3}$	90	7,24	0,013	7,61	7,68
8	0,32	0,0685	$2,0 \cdot 10^{-3}$	23-	8,13	0,001	8,13	8,19
				25			-	-
				115			8,16	8,23
				125			8,17	8,24
9	0,32	0,045	$2,0 \cdot 10^{-5}$	23- 25	7,785	0,010	7,73	7,79

В таблице 4.1 представлены сравнительные результаты экспериментального и расчетного определения  $pH$  модельных растворов. Экспериментальные результаты даны в форме средне-арифметического серии измерений при среднем значении температуры, расчетные результаты - в виде значений  $pH$  и  $pa_{H^+}$  (относительно водородного электрода).

Стандартное отклонение и относительное стандартное отклонение рассчитывались по уравнениям:

$$\sigma_{n-1}^2 = \frac{1}{n-1} \sum_1^n (x_j - \bar{x})^2 ; \sqrt{\sigma_{n-1}^2} = \sigma_{n-1}, \quad (4.1)$$

$$\varepsilon_{cm} = \frac{\sigma_{n-1}}{\bar{x}} . \quad (4.2)$$

где  $n$  - число значений выборочной совокупности,  $x_j$  - отдельное значение.

Усредненное значение стандартного отклонения экспериментального значения  $pH$  модельных растворов составляет  $\pm 0,020$ , относительная стандартная ошибка экспериментального измерения  $pH$  одной пробы в течение 24 ч составляет 0,26%. Абсолютное отклонение экспериментальных значений от теоретических составляет в среднем  $\pm 0,113$  (при  $pH \approx 3,0$ ), что превышает заявленную погрешность определения  $pH = \pm 0,05$ . Относительная погрешность определения  $pH$  равна 3,6%.

По результатам измерений  $pH$  с другой измерительной техникой (заявленная точность измерения  $\pm 0,02 \text{ pH}$ ) получено значение  $pH = 3,050$ , абсолютное отклонение составляет  $\pm 0,035$ , относительное – 1,15%. Таким образом, в результатах экспериментальных измерений значений  $pH$  ( $ra_{\text{H}^+}$ ) может присутствовать, очевидно, систематическая ошибка, равная  $\sim 0,08 \text{ pH}$  (возможная относительная погрешность определения  $pH$  – 2,6%).

#### **4.1.2 Динамическая модель**

Модуль динамики  $pH$  рассчитывает концентрацию ионов водорода в аварийном бассейне в каждом помещении на момент времени  $t + \Delta t$ . В качестве входных данных используются значения концентрации компонентов раствора на момент времени  $t$ . Модуль  $pH$  рассчитывает изменение концентрации химических соединений, влияющих на  $pH$ , за шаг  $\Delta t$  и определяет значение  $pH$  на момент  $t + \Delta t$ .

Принцип стандартизации значений  $pH$  для каждой температуры предусматривает отдельную шкалу  $pH$  и определяемое значение  $pH_T$  соотносит с  $pH_{\text{нейтр}}$  для данной температуры.  $pH_{\text{нейтр}}$  трактуется как значение концентрации  $\text{H}^+$  в нейтральной точке в соответствии со значением константы ионизации воды при данной температуре, аналогично значению  $pH_{\text{нейтр}}=7,0$  при  $25^\circ\text{C}$ . Например, значение  $pH_T = 6,92$  при  $157^\circ\text{C}$  относительно нейтральной точки при этой температуре, по сравнению с нейтральной точкой при  $25^\circ\text{C}$  соответствует  $pH_{25}=8,3$ .

В результате рассмотрения нескольких вариантов сценариев аварий в качестве основного для проведения расчетов выбран сценарий типа "большая течь (Ду346) при разрыве дыхательного трубопровода КД с отказом активной части САОЗ". Для этого сценария заданы мощность доза и параметры состояния среды ЗО, а также геометрические параметры ЗО.

Предварительный расчет динамики изменений  $pH$  водной среды аварийного бассейна в интервале температур  $115\ldots125^\circ\text{C}$  выполнен на основе стационарной модели расчета  $pH$  водной среды ЗО, дополненной учетом изменения концентрации компонентов и параметров водной среды и атмосферы ЗО во времени. В начале этого раздела приведены данные, характеризующие физико-химические параметры атмосферы и аварийного бассейна (таблицы 4.2-4.3, рисунок 4.1).

Таблица 4.2 Мощность дозы и интегральная доза в атмосфере контейнмента

Время, ч	Мощность дозы в воздухе контейнмента*, мР/ч	Интегральная доза в воздухе контейнмента, мР	Время, ч	Мощность дозы в воздухе контейнмента, мР/ч	Интегральная доза в воздухе контейнмента, мР
0	$6,69 \cdot 10^9$	-	240	$3,06 \cdot 10^7$	$5,12 \cdot 10^{10}$
1	$5,47 \cdot 10^9$	$6,0 \cdot 10^9$	720	$1,29 \cdot 10^7$	$6,16 \cdot 10^{10}$
10	$3,85 \cdot 10^8$	$3,24 \cdot 10^{10}$	1440	$8,69 \cdot 10^6$	$6,94 \cdot 10^{10}$
24	$1,49 \cdot 10^8$	$3,62 \cdot 10^{10}$	3600	$7,37 \cdot 10^6$	$8,67 \cdot 10^{10}$
72	$8,22 \cdot 10^7$	$4,17 \cdot 10^{10}$	7200	$6,58 \cdot 10^6$	$1,12 \cdot 10^{11}$

Таблица 4.3. Мощность дозы и интегральная доза в воде приемника

Время, ч	Мощность дозы на дне приемника*, мР/ч	Интегральная доза на дне приемника, мР	Время, ч	Мощность дозы на дне приемника, мР/ч	Интегральная доза на дне приемника, мР
0	$6,69 \cdot 10^9$	-	240	$2,74 \cdot 10^7$	$4,88 \cdot 10^{10}$
1	$5,47 \cdot 10^9$	$6,08 \cdot 10^9$	720	$1,35 \cdot 10^7$	$5,87 \cdot 10^{10}$
10	$3,53 \cdot 10^8$	$3,23 \cdot 10^{10}$	1440	$9,34 \cdot 10^6$	$6,69 \cdot 10^{10}$
24	$2,21 \cdot 10^8$	$3,63 \cdot 10^{10}$	3600	$7,87 \cdot 10^6$	$8,55 \cdot 10^{10}$
72	$4,53 \cdot 10^7$	$4,27 \cdot 10^{10}$	7200	$7,00 \cdot 10^6$	$1,12 \cdot 10^{11}$

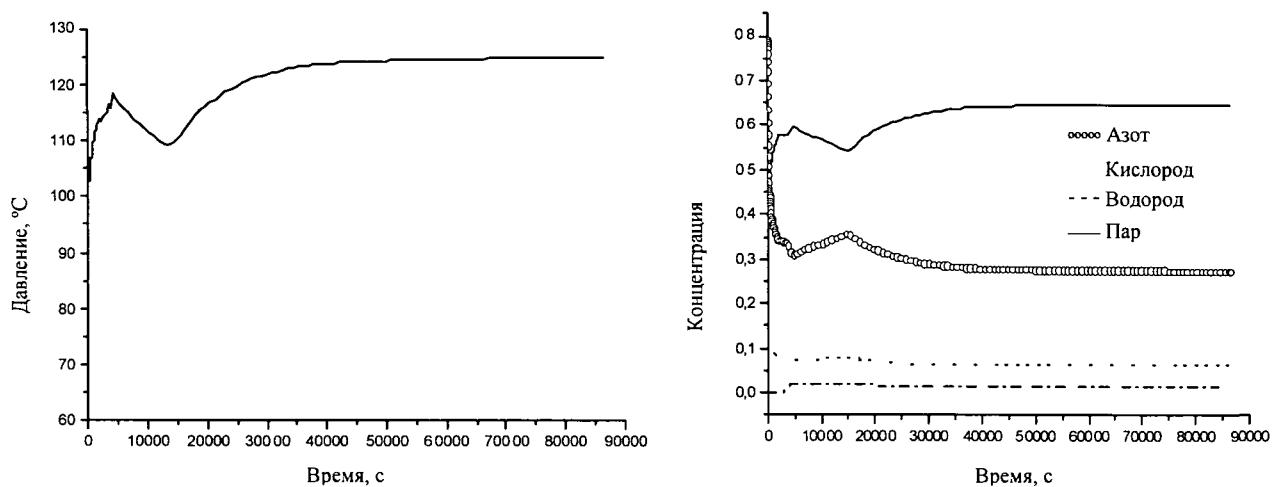


Рисунок 4.1 Динамика температуры и состава атмосферы при ЗПА

Геометрические параметры ЗО:

- объем ЗО –  $68391 \text{ м}^3$

— площадь поверхностей – 53932,17 м<sup>2</sup> (как наиболее консервативный вариант при расчете pH принимаем допущение, что все поверхности покрыты полимерными покрытиями)

- объем аварийного бассейна – 2771,78 м<sup>3</sup>
- площадь зеркала аварийного бассейна – 1425,00 м<sup>3</sup>

Расчет концентраций неорганических (азотная, соляная) и органических (уксусная, муравьиная) кислот, аммиака и гидразина, образующихся/разлагающихся в результате радиолиза и термолиза, производится по специальным подпрограммам блока расчета динамики pH.

Таблица 4.4 - Расчет динамики pH воды аварийного бассейна при 115...125 °C (концентрации даны в моль/м<sup>3</sup>, числа представлены в машинном формате)

time,s	t(gr.C)	H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	SumKAT	HNO <sub>3</sub>	HCL	HI	Ac	Hform	NH <sub>3</sub>	N <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	pH
30	115	3,20E+02	68,346	3,62E-04	7,98E-03	0,00E+00	8,59E-04	4,07E-04	0,034	0,1427	7,976
60	115	3,20E+02	68,346	3,69E-04	1,09E-03	0,00E+00	1,69E-03	8,03E-04	0,0351	0,1407	7,976
600	115	3,20E+02	68,346	5,23E-04	1,40E-06	0,00E+00	1,28E-02	6,22E-03	0,0525	0,1088	7,976
1200	115	3,20E+02	68,346	7,50E-04	1,42E-06	0,00E+00	1,90E-02	9,47E-03	0,0665	0,0818	7,975
1800	115	3,20E+02	68,346	1,01E-03	1,45E-06	0,00E+00	2,14E-02	1,09E-02	0,0763	0,0614	7,975
2700	115	3,20E+02	68,346	1,45E-03	1,48E-06	0,00E+00	2,14E-02	1,13E-02	0,0856	0,0400	7,975
3600	115	3,20E+02	68,346	1,90E-03	1,52E-06	0,00E+00	1,96E-02	1,07E-02	0,0904	0,0261	7,975
5400	115	3,20E+02	68,346	2,79E-03	1,59E-06	0,00E+00	1,47E-02	8,47E-03	0,0926	0,0111	7,975
10800	115	3,20E+02	68,346	5,07E-03	1,75E-06	0,00E+00	5,41E-03	3,52E-03	0,0818	0,0008	7,975
36000	115,1	3,20E+02	68,346	9,13E-03	2,86E-06	0,00E+00	1,01E-03	6,71E-04	0,0526	0	7,976
86400	115,3	3,20E+02	68,346	9,97E-03	6,11E-06	0,00E+00	1,61E-03	9,75E-04	0,0465	0	7,976
180000	115,7	3,20E+02	68,346	1,07E-02	1,13E-05	0,00E+00	2,71E-03	1,58E-03	0,0411	0	7,978
432000	116,7	3,20E+02	68,346	1,13E-02	2,48E-05	0,00E+00	5,53E-03	3,16E-03	0,037	0	7,981
864000	118,3	3,20E+02	68,346	1,18E-02	4,55E-05	0,00E+00	9,46E-03	5,36E-03	0,0332	0	7,985
1728000	121,7	3,20E+02	68,346	1,24E-02	8,13E-05	0,00E+00	1,51E-02	8,48E-03	0,0286	0	7,994
2590000	125	3,20E+02	68,346	1,28E-02	1,13E-04	0,00E+00	1,92E-02	1,07E-02	0,0258	0	8,001

Таблица 4.5 - Расчет динамики pH воды аварийного бассейна при 25 °C (концентрации даны в моль/м<sup>3</sup>, числа представлены в машинном формате)

time,s	t(gr.C)	H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	SumKAT	HNO <sub>3</sub>	HCL	HI	Ac	Hform	NH <sub>3</sub>	N <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	pH
30	25	3,20E+02	68,346	3,62E-04	7,98E-03	0,00E+00	8,59E-04	4,07E-04	0,034	0,1427	7,672
60	25	3,20E+02	68,346	3,69E-04	1,09E-03	0,00E+00	1,69E-03	8,03E-04	0,0351	0,1407	7,672
600	25	3,20E+02	68,346	5,23E-04	1,40E-06	0,00E+00	1,28E-02	6,22E-03	0,0525	0,1088	7,672
1200	25	3,20E+02	68,346	7,50E-04	1,42E-06	0,00E+00	1,90E-02	9,47E-03	0,0665	0,0818	7,672
1800	25	3,20E+02	68,346	1,01E-03	1,45E-06	0,00E+00	2,14E-02	1,09E-02	0,0763	0,0614	7,672

time,s	t(gr.C)	H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	SumKAT	HNO <sub>3</sub>	HCL	HI	Ac	Hform	NH <sub>3</sub>	N <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	pH
2700	25	3,20E+02	68,346	1,45E-03	1,48E-06	0,00E+00	2,14E-02	1,13E-02	0,0856	0,04	7,672
3600	25	3,20E+02	68,346	1,90E-03	1,52E-06	0,00E+00	1,96E-02	1,07E-02	0,0904	0,0261	7,672
5400	25	3,20E+02	68,346	2,79E-03	1,59E-06	0,00E+00	1,47E-02	8,47E-03	0,0926	0,0111	7,672
10800	25	3,20E+02	68,346	5,07E-03	1,75E-06	0,00E+00	5,41E-03	3,52E-03	0,0818	0,0008	7,672
36000	25	3,20E+02	68,346	9,13E-03	2,86E-06	0,00E+00	1,01E-03	6,71E-04	0,0526	0	7,671
86400	25	3,20E+02	68,346	9,97E-03	6,11E-06	0,00E+00	1,61E-03	9,75E-04	0,0465	0	7,671
180000	25	3,20E+02	68,346	1,07E-02	1,13E-05	0,00E+00	2,71E-03	1,58E-03	0,0411	0	7,671
432000	25	3,20E+02	68,346	1,13E-02	2,48E-05	0,00E+00	5,53E-03	3,16E-03	0,037	0	7,671
864000	25	3,20E+02	68,346	1,18E-02	4,55E-05	0,00E+00	9,46E-03	5,36E-03	0,0332	0	7,671
1728000	25	3,20E+02	68,346	1,24E-02	8,13E-05	0,00E+00	1,51E-02	8,48E-03	0,0286	0	7,671
2590000	25	3,20E+02	68,346	1,28E-02	1,13E-04	0,00E+00	1,92E-02	1,07E-02	0,0258	0	7,671

Для экспериментального определения *pH* выбран раствор состава, близкого к аварийным, и раствор с содержанием щелочных катионов в 1,52 раза ниже. Растворы приготавливались взвешиванием необходимых навесок борной кислоты и NaOH на аналитических весах и растворением в дистиллированной воде. Навески переносили в мерные колбы, добавляли дистиллат и определенный объем 0,002 моль/кг раствора азотной кислоты (1 см<sup>3</sup> на 100 см<sup>3</sup> приготовляемого раствора). После растворения реагентов растворы выдерживали 12 ч и затем производили измерения *pH*.

Измерения *pH* проводили с помощью прибора pH-метр/иономер "Мультитест ИПЛ-113". Калибровка прибора осуществлялась при помощи буферных растворов с *pH* = 6,86 и 9,18. Измеряли *pH* в 2-х пробах каждого из приготовленных растворов в течение 1 часа с периодическим контролем показаний прибора. Для одной из проб измерения производили также на другом pH-метре такого же типа. Все измерения *pH* произведены при температуре раствора 23,2...23,4 °C с применением термокомпенсатора. Результаты даны в таблицах 4.6 и 4.7.

Таблица 4.6 - Составы растворов для определения *pH*

№ п/п	Реагент	Концентрация, г/кг	Концентрация, моль/кг
1	Борная кислота	19,783	0,3200
	NaOH	2,739	0,068475
	HNO <sub>3</sub>	0,00126	2·10 <sup>-5</sup>
2	Борная кислота	19,782	0,3200
	NaOH	1,803	0,045075
	HNO <sub>3</sub>	0,00126	2·10 <sup>-5</sup>

Таблица 4.7 - Результаты определения  $pH$ 

№ раствора	Измеренное значение $pH$ (25 °C)					
	5 мин.	10 мин.	15 мин.	30 мин.	1 час	$pH$ (среднее)
1а	8,129	8,130	8,129	8,127	8,126	8,128±0,0014
1б	8,126	8,127	8,128	8,127	8,127	8,127±0,0004
2а	7,787	7,787	7,786	7,782	7,779	7,787-7,779
2б	7,80	7,81	-	-	-	7,805±0,01 (другой $pH$ -метр)

Раствор первого состава, показал значение  $pH_{25}=8,1$ , отличающееся от расчетного значения (7,6) на 0,5 единиц  $pH$ . Экспериментальное значение  $pH$  этого раствора, превышающее рекомендуемое значение на 0,33...0,13 единиц, указывает на наличие небольшого избытка щелочи в растворе.

Для верификации полученных расчетных значений  $pH$  необходимо выполнить экспериментальное определение  $pH$  водных растворов аналогичного состава, либо изыскать соответствующие экспериментальные данные в доступных опубликованных материалах.

Выбор экспериментальных данных для верификации программного модуля расчета динамики  $pH$  в аварийном бассейне ограничен, систематические данные по изменению значений  $pH$  в функции от изменения состава раствора и температуры практически отсутствуют. Доступные данные по динамике  $pH$  в основном получены на стенде RTF (Radioiodine Test Facility), имеют отрывочный характер и представлены графически. В описании выполненных тестов в большинстве случаев отсутствует необходимый для расчетов объем исходных данных по концентрации компонентов раствора. Целью большинства тестов является не прогнозирование динамики  $pH$  водной среды, а изучение поведения йода при контролировании уровня  $pH$  водной среды или отсутствии контроля.

Установка RTF представляет собой стальной сосуд объемом 340 литров, который частично можно заполнить водой, а так же внутрь сосуда можно поместить ионизирующий источник излучения. Для проведения тестов по влиянию различных материалов (изоляции, защитных покрытий и т.п.) предусмотрена установка образцов свидетелей. При помощи электрических нагревателей контролируется температура воды (до 90 °C) и

стен (до 110 °C). Сосуд полностью герметичен и способен выдерживать давление. Сосуд подключен к нескольким пробоотборным линиям для проведения измерений онлайн. Отбор проб возможен как из газовой, так и жидкой фазы. Петли специально спроектированы для данной установки с учетом особенности проведения экспериментов с йодом (уменьшено влияния линий на конденсацию йода на поверхностях и др.). На данной установке проведено более 50 интегральных тестов и более 100 по изучению отдельных явлений [8].

На рисунке 4.2 представлена общая схема установки RTF.

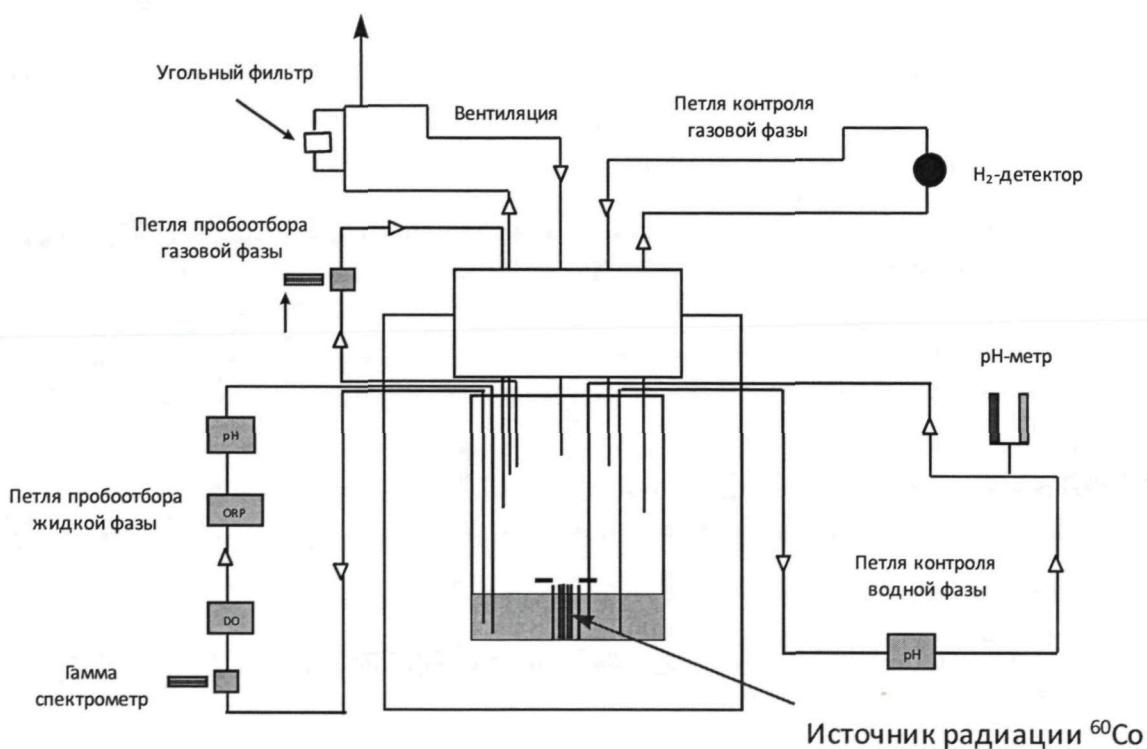


Рисунок 4.2 – Схема установки RTF

Исходные данные нескольких тестов, более подробно описанных, представлены в таблице 4.8. Длительность экспериментов – в основном 80...350 ч; изменение pH – 5...10 и 4,5...5,2. Тест RTF5 выполнен в условиях конденсации пара. В тестах параллельно определяли содержание йода в газовой и водной фазах. Данные по изменению значения pH представлены в используемой публикации графически.

Изложим более подробно описанные условия эксперимента одного из тестов RTF [16]. В цилиндрический сосуд из оцинкованной углеродистой стали помещен источник  $\gamma$  – излучения-  $^{60}\text{Co}$ . На внутреннюю поверхность цилиндра нанесено тонкое виниловое покрытие (поливинилхлорид, полимеризованный с 13% винилацетата - тип

Amercoat 99R). Фактически в установке RTF основные условия проведения опытов – статические, при этом измерения параметров водной и газовой фаз осуществлялись с помощью циркуляционных петель. В начале измерений газовая фаза - это атмосферный воздух, а водная - это специально приготовленный раствор; температура 25 °С и давление (в закрытом сосуде) атмосферное. Длительность эксперимента 650 ч, в течение которых периодически измерялись концентрации всех форм йода в обеих фазах, кислорода в газовой фазе и значения *pH* в водной. На разных стадиях эксперимента исследовались влияние газовой циркуляции, а также добавок (в раствор) органических материалов, гидразина и гидроксида лития. Динамика интересующей нас величины *pH* наблюдалась в течение первых 20 ч измерений и затем значение *pH* стабилизировалось.

Таблица 4.8 - Исходные данные тестов RTF с контролем динамики *pH*, используемых для верификации программного модуля расчета динамики концентрации ионов водорода в аварийном бассейне

Шифр теста	Объем раствора, л	<i>T</i> , °C	Мощность дозы, кГр/ч	Наличие покрытия*	Концентр. $\text{H}_3\text{BO}_3$ , моль/л	Исходный <i>pH</i> водной среды
P0T2	25	25	1,35	нет	нет	10
Phebus RTF2A	30	90	0,9	+	нет	9
Phebus RTF2B	30	90	0,9	+	0,30	4,5
Phebus RTF5	30	90	0,7	+	0,30	4,5

Примечание: \*) В водную среду помещены 8 купонов площадью 19 см<sup>2</sup> с эпоксидным покрытием 901 Ripolin (белый)

Итак, из множества экспериментов по тестам RTF, для сравнения с расчетом, был выбран один в силу того, что данных по этому эксперименту приведено несколько больше, чем по остальным, в которых исходные данные и результаты представлены скорее в описательной и графической форме, а не виде, который можно использовать для расчетов.

Геометрические параметры установки:

Общий объем сосуда	340 дм <sup>3</sup>
Объем водной фазы	$V_{aq} = 25 \text{ дм}^3$
Объем газовой фазы	$V_g = 315 \text{ дм}^3$

Диаметр	$d \cong 70 \text{ см}$
Высота	$h \cong 85 \text{ см}$
Площадь "зеркала" бассейна	$S_{aq} = 0,385 \text{ м}^2$
Общая площадь покрытия	$S_{\Pi} = 2,25 \text{ м}^2$
Площадь контакта водной фазы с покрытием	$S_{\Pi_{aq}} = 0,509 \text{ м}^2$

Таким образом, доля площади покрытия, находящейся в воде, по отношению ко всей площади покрытия:

$$r_{aq} = S_{\Pi_{aq}} / S_{\Pi} \cong 0,226. \quad (4.3)$$

Следует отметить, что в оценках объемов и площадей не были учтены объемы и площади измерительных петель. Они считаются пренебрежимо малыми по сравнению с параметрами сосуда (хотя это может быть неверно).

Поверхностная плотность хлорсодержащего покрытия  $\rho_{\Pi} = 100 \text{ г/м}^2$

Интервал поверхностных радиационных выходов (принято, что в воде и газе они равны)  $G^{\text{пов}}(\text{HCl}) = 0,001 \dots 0,01 \text{ моль}/(\text{м}^2 \cdot \text{kГр})$

Удельный массовый выход вещества  $G^{\text{масс}}(\text{HCl}) = 0,002 \dots 2,4 \text{ мкмоль/Дж}$

Массовая доля хлора в веществе покрытия  $K_{\text{Cl}} = 0,0005 \dots 0,005$

Коэффициент Генри для кислоты HCl  $H_{\text{HCl}} = C_g / C_{\text{aq}} \cong 4,64 \cdot 10^{-6}$

Мощность поглощенной дозы  $\gamma$  - излучения в воде и газе, создаваемой кобальтовым источником, постоянная во времени  $D_{aq} = 2 \text{ кГр/ч}$   
 $D_g = D_{aq} = 1,75 \text{ кГр/ч}$

Долю образующейся в газовой фазе кислоты, переносимой в водный объем по аэрозольному и капельному механизму, а также при стекании пленки, можно приблизенно оценить (на основе расчетов по коду КУПОЛ-М):

$$\lambda_{\text{HCl}} \cong 0,8 \quad (4.4)$$

Исходные концентрации компонентов раствора таковы:  $[\text{B(OH)}_3]_o = 0$  (раствор незабуферен),  $[\text{HCl}]_o = 0$ ,  $[\text{CsI}]_o = 1 \cdot 10^{-5} \text{ моль/дм}^3$

Тест RTF5 выполнен в условиях конденсации пара. В тестах параллельно определяли содержание йода в газовой и водной фазах.

Сравнительные данные по значениям  $pH$ , экспериментально измеренным и рассчитанным, представлены на рисунке 4.3.

Отклонение расчетных данных от экспериментальных в начальный период теста (до 12 ч) достигает 0,4...0,5 единиц  $pH$ ; по достижении стационарного состояния (20 ч) – 0,10...0,17 единиц. Относительное отклонение расчетных данных не превышает в среднем 5% в неравновесных начальных условиях и 2,5% в условиях стационарного равновесия.

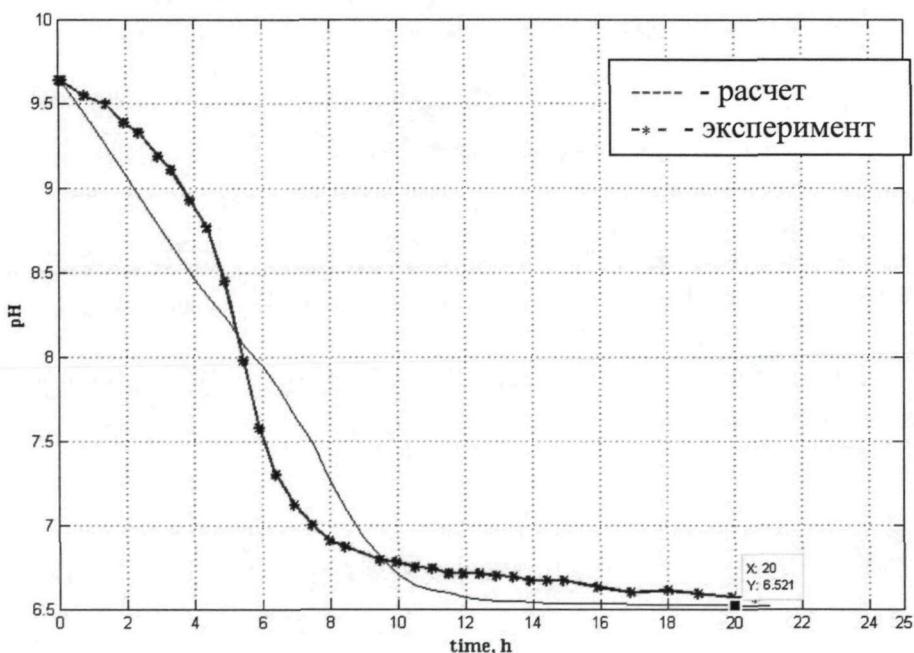


Рисунок 4.3 Сравнение экспериментальных и рассчитанных значений  $pH$

Следует отметить, что в этом тесте изменение  $pH$  незабуференной водной среды обусловлено в основном радиолитическим разложением винилового покрытия и поступлением в водную среду органических кислот (возможно и HCl). В буферных растворах изменение  $pH$  за счет радиолиза органических материалов незначительно.

Расхождение расчетных и экспериментальных данных обусловлена рядом причин:

- принятыми в расчетной модели допущениями и приближениями;
- неопределенностью и недостаточностью объема исходных данных;
- точностью определения констант диссоциации (гидролиза) слабых электролитов и воды и их зависимости от температуры;

- некоторой неопределенностью (или неучетом) используемых в расчетах значений коэффициентов активности ионов компонентов растворов.

Все допущения и приближения, принятые в расчетной модели и методиках, не должны приводить к относительному отклонению расчетных данных более  $\pm 5\%$ .

Неопределенность исходных данных обусловлена возможностью развития аварии по различным сценариям, отклонением фактических концентраций компонентов охлаждающих растворов от нормируемых; часто объем публикуемых данных явно недостаточен для расчета  $pH$  по программе.

В базе данных программного средства используются опубликованные термодинамические значения констант диссоциации (гидролиза) слабых электролитов. Правильность определения констант диссоциации слабых электролитов колеблется в пределах 5...10%. Правильность (или точность) – это отклонение от "абсолютного" (истинного) значения определяемой величины. В целом, консервативно принимаем, что относительное отклонение (точность) значение констант диссоциации (гидролиза) слабых электролитов составляет 10%. В любом случае результат не будет более точным (правильным), чем используемые значения констант и исходные данные. Обычно относительный разброс экспериментальных данных в исследованиях летучести йода в зависимости от  $pH$  водной среды превышает 10% и в основном составляет 30...50%.

Поэтому относительное отклонение расчетных значений  $pH$  от экспериментальных в пределах 3...5% характеризует модель и расчетную программу как достаточно точные для расчета динамики  $pH$  аварийного бассейна.

#### **4.2 Тестовые расчеты сорбции на шламе**

Для верификации модели сорбции на шламе, представленной в разделе 2.2.3 Главы 2 данной работы, была выполнена серия экспериментов.

Одна часть экспериментов выполнялась при облучении и при высоких температурах. Запаянные ампулы помещали в облучающую установку и после извлекались для измерения.

Ампулы для облучения при 50...100 °C изготовлены из нержавеющей стали. Они представляют собой цилиндрические сосуды с герметично уплотняющейся крышкой, снабженной двумя отводами с игольчатыми клапанами для отбора проб газовой и жид-

кой фаз и имеют объем  $75 \text{ см}^3$ . Объем водной фазы в экспериментах с облучением составляет  $25 \text{ см}^3$ , газовой фазы –  $50 \text{ см}^3$  (рисунок 4.4).

При  $120\ldots150^\circ\text{C}$  облучение производится в ампулах из нержавеющей стали объемом  $360 \text{ см}^3$  (объем водной фазы -  $100 \text{ см}^3$ , газовой -  $260 \text{ см}^3$ ). Ампула заключена в нагревательный кожух со спиралью для поддержания необходимой температуры при облучении и имеет отводы с игольчатыми клапанами.

Облучение производится на установках для гамма-облучения РХМ-гамма-20. Мощность поглощенной дозы составляет  $0,928\ldots0,980 \text{ кГр/ч}$ . Источником гаммаизлучения является  $^{60}\text{Co}$  (рисунок 4.5).

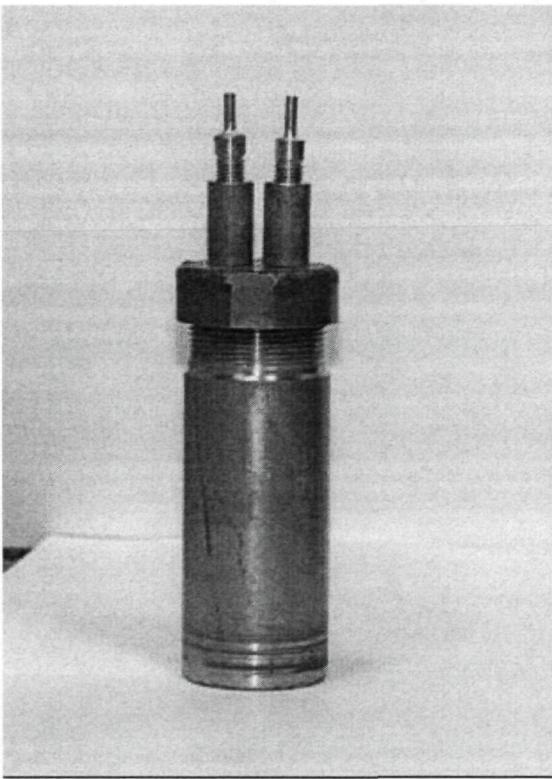


Рисунок 4.4 - Ампула для гамма-облучения исследуемых водно-газовых систем

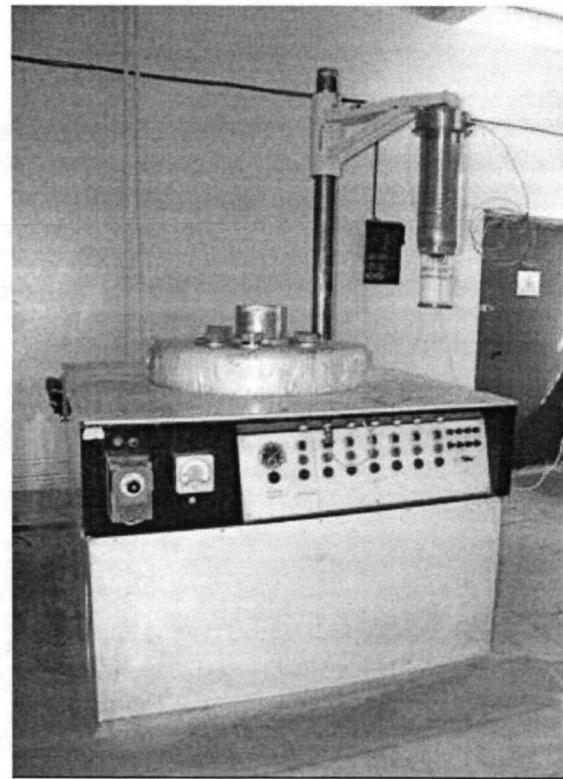


Рисунок 4.5 - Внешний вид установки для гамма-облучения РХМ-гамма-20

Для проведения опытов без облучения используется автоклавная установка, представленная на рисунке 4.6, и схематически – на рисунке 4.7. Установка предназначена для исследований межфазного распределения, летучести и сорбции форм йода и параметров среды в режимах on-line и с отбором проб до и после опыта.

Автоклав представляет собой цилиндрический сосуд из фторопласта объемом 2,0 дм<sup>3</sup>. В герметично устанавливаемую крышку вставлены и уплотнены вводы электродов: стеклянного, платинового, йодид-селективного, вспомогательного; термометра, электронагревателя (кольцевая кварцевая трубка со спиралью), трубы для отбора проб водной и газовой сред. Все коммуникации выполнены из фторопласта. Любой из вмонтированных элементов может быть удален, отверстие закрывается герметичной пробкой. В автоклав помещается магнитная мешалка, сам автоклав устанавливается на магнитное устройство, а также может быть помещен в нагреваемый термостат или шкаф. Все эксперименты проводились с постоянным или периодическим перемешиванием водной фазы.

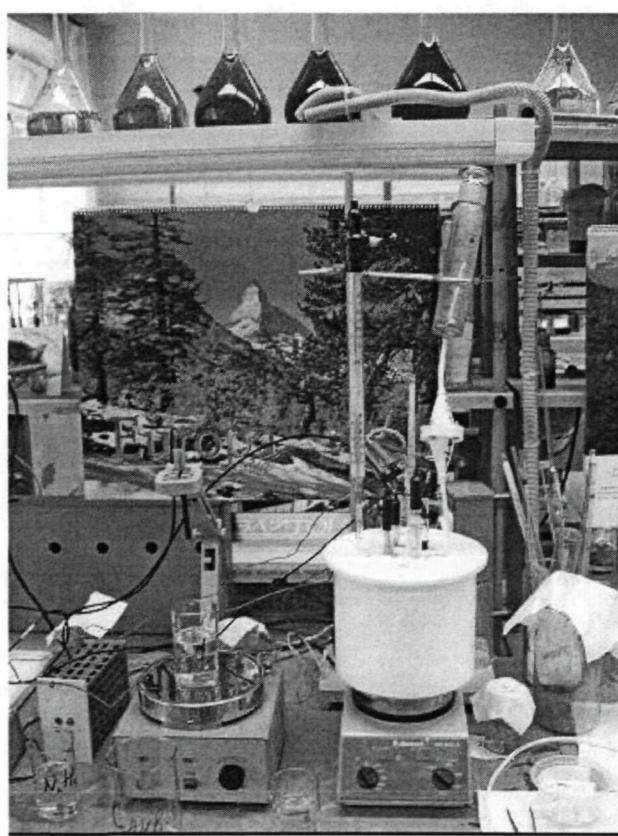


Рисунок 4.6 - Внешний вид автоклава из фторопласта для исследования термального поведения йода

Соотношение объемов водной и газовой фаз может варьировать от 1,5 дм<sup>3</sup>/0,5 дм<sup>3</sup> до 0,5 дм<sup>3</sup>/1,5 дм<sup>3</sup>. Все коммуникации выполнены из фторопласта. Автоклав может работать в интервале температур 20...100 °C.

Электроды подсоединенны к измерительному прибору pH-метру/иономеру Анион 4110.

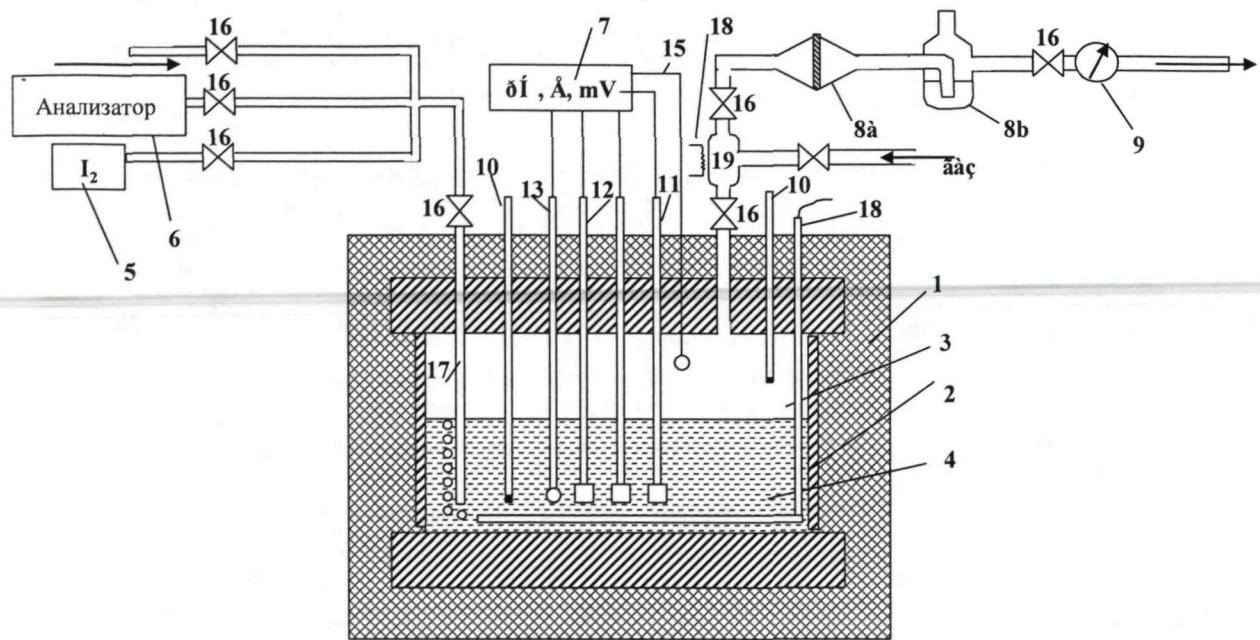


Рисунок 4.7 - Автоклавная установка для исследования распределения форм йода между водной и газовой фазами

1 - термостат ( $20\ldots150^{\circ}\text{C}$ ); 2 – автоклав (тэфлон); 3 - газовая фаза; 4 - водный раствор ( $\Gamma^-$ ); 5 – источник йода; 6 - анализатор концентрации и форм йода в водной фазе; 7 - прибор измерения  $pH$ ,  $pI$  и потенциала; 8 – разделение форм йода в пробах газа; 8 $a$  – сорбирующие фильтры; 8 $b$  – барботер с раствором; 9 – водоструйный насос; 10 - термопара; 11 - платиновый электрод; 12 - электрод сравнения; 13 - стеклянный электрод; 14-йод-селективный электрод; 15 – йодный сенсор; 16 – запорный кран; 17 - линия отбора проб раствора или подачи паров  $I_2$  (газа); 18 – нагреватели; 19 – мерный газовый сосуд

Процедура проведения экспериментов при облучении включала следующие операции:

- введение в ампулу определенного объема исходного раствора борной кислоты  $10 \text{ г/дм}^3$  с заданными концентрацией CsI и значением  $pH$  (измерение исходных значений  $pH$ ,  $Eh$ );
- при проведении тестов осуществлялось продувание аргоном содержимого ампулы (после введения шлама FeOOH проводится повторная продувка аргоном);

в опытах со шламом:

- введение в ампулу навески шлама; ампулу встряхивают в течение  $3\ldots5$  мин., затем герметизируют, помещают в термостат, нагревают до нужной температуры и далее производят  $\gamma$ -облучение в течение заданного времени;

- после облучения ампулу извлекают и через 10...30 мин. отбирают на анализ пробы газовой фазы, затем водной фазы.
- пробы водной среды анализируют на содержание  $\Gamma(I_3^-)$ ,  $IO_3^-$ , определяют  $pH$  и  $Eh$ ; пробы газовой фазы – на содержание  $I_2$  и др. летучих форм йода. Пробы водных растворов анализируют ионной хроматографией, газовой фазы – методом IMS.

При температуре 80...90 °С и выше газовая фаза содержит водяной пар в количествах, недопустимых для прямого введения газовой пробы в спектрометр подвижности ионов. В этом случае отбор пробы парогазовой фазы производится в сосуд определенного объема, в котором предварительно создается небольшое разрежение; далее из этого сосуда отбирают пробу газа и анализируют методом IMS.

Процедура проведения опытов в отсутствии облучения заключается в следующем. Подготавливают 1 дм<sup>3</sup> раствора KI, содержащего 10 г/дм<sup>3</sup> борной кислоты, с заданным значением  $pH$ . Помещают раствор (0,9 дм<sup>3</sup>) в автоклав и перемешивают в течение 10...15 мин., отбирают 100 см<sup>3</sup> раствора и измеряют исходное значение  $pH$ ,  $Eh$  и концентрации йодида (кинетическим методом и с йодид-селективным электродом). Затем автоклав герметично закрывают, включают нагреватель или помещают в шкаф-термостат. Нагревание до необходимой температуры (60 °С, 90 °С) происходит в течение 15...20 мин. Затем автоклав с раствором выдерживают при заданной температуре в течение 24 ч. Пробы газовой фазы отбирают через 5 ч и в конце опыта (24 ч). При исследовании кинетики изменения концентрации летучих форм йода в газовой фазе отбор проб производится через 2...2,5 ч, 5 ч, 7...8 ч и 24 ч. Объем отбираемой газовой пробы – 100 см<sup>3</sup>, что составляет 5% от общего объема газовой фазы. В опытах по влиянию шлама на летучесть йода навеску FeOOH вводят в раствор до первоначального отбора пробы раствора на анализ.

По истечении 24 ч отбирают пробу раствора, в которой измеряют  $pH$ ,  $Eh$ , концентрацию йодид-иона и, в случае необходимости, концентрацию ионов железа. Оседание взвеси шлама FeOOH в растворе по окончании опыта происходит за 10...15 мин., пробу отбирают из осветленного раствора.

В процессе выполнения экспериментов обнаружено, что за 24 ч  $pH$  водной среды практически не изменяется (отклонение не превышает 7...8%), также как и концентрация йодид-иона (отклонение от среднего не более 15%, но в основном – 4...6%). Поэтому

му периодическое измерение (или on-line) этих параметров не представляется целесообразным. Редокс потенциал водной среды может изменяться в большей степени (отклонение до 20%), особенно при введении в раствор ред-окс агентов ( $\text{N}_2\text{H}_4$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$  и т.п.). Но этот параметр в большинстве опытов находится в пределах +420...+550 мВ.

Отбор проб газа производят шприцем объемом 50...100 см<sup>3</sup>, с протягиванием отбираемого объема через фильтродержатель с одним аэрозольным фильтром и двумя слоями фильтров из углеволокнистого материала. Скорость откачки газовой (парогазовой) среды рассчитывается, исходя из необходимого времени контакта с сорбентом, равного 0,15...20 с. Далее анализируют содержание йода в фильтрах и в растворах - смывках с поверхностей газовых коммуникаций и фильтродержателя. Предварительно была проверена возможность адсорбции форм йода из водной среды на поверхностях автоклава в течение опыта и установлено, что сорбция практически отсутствует.

В экспериментах по термальному окислению йода все растворы приготавливались на деионизованной (обессоленной) воде с электропроводимостью 0,4...0,9 мкСм/см. В экспериментах с гамма-облучением использовалась вода, специально очищенная для ионной хроматографии (обессоливание - две ступени, очистка от органических примесей на активированном угле). Все использованные реагенты имели степень чистоты "хч". Исходный  $pH$  растворов устанавливался с помощью KOH и азотной кислоты. При проведении экспериментов в воздушной атмосфере водная фаза содержит  $\text{CO}_2$ .

Результаты выполненных экспериментов были использованы для верификации разработанного расчетного кода.

С этой целью во входной файл программы вводились начальные параметры каждого опыта, а именно:

- объемы жидкой и газовой фаз, поверхности зеркала и стенок автоклава;
- температура проведения опыта;
- мощность дозы  $\gamma$ -излучения;
- масса гидроокисного шлама, введенного в водный раствор;
- начальное значение  $pH$  водной фазы;
- начальные концентрации компонентов водной ( $\text{H}_3\text{BO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{I}_2$ ) и газовой ( $\text{I}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2$ ) фаз;
- время облучения.
- Значения  $\alpha$ ,  $Kd$ ,  $\lambda$  приняты такими же, как в претестовых расчетах.

В итоге расчета по программе определялись в зависимости от времени:

- суммарная концентрация всех йодных форм в водной фазе;

то же – в газовой фазе:

- поверхностная концентрация йода на стенках автоклава;
- концентрация сорбированного йодид-иона на единицу массы гидроокисного шлама.

Коэффициент распределения йода, определяемый как

$$KP = \frac{\text{сумма концентраций иодных форм в воде}}{\text{сумма концентраций иодных форм в газе}}, \frac{\text{моль/дм}^3}{\text{моль/дм}^3}. \quad (4.5)$$

Полученные зависимости для опытов № 1, 4, 5 даны на рисунках 4.8-4.10 (условия опытов даны в таблицы 4.9, 4.10). Зависимости для других опытов имеют аналогичный вид.

На основании полученных зависимостей в момент времени, соответствующий окончанию опыта определялись: суммарная концентрация йода в водной фазе, газовой фазе, а также коэффициент распределения йода.

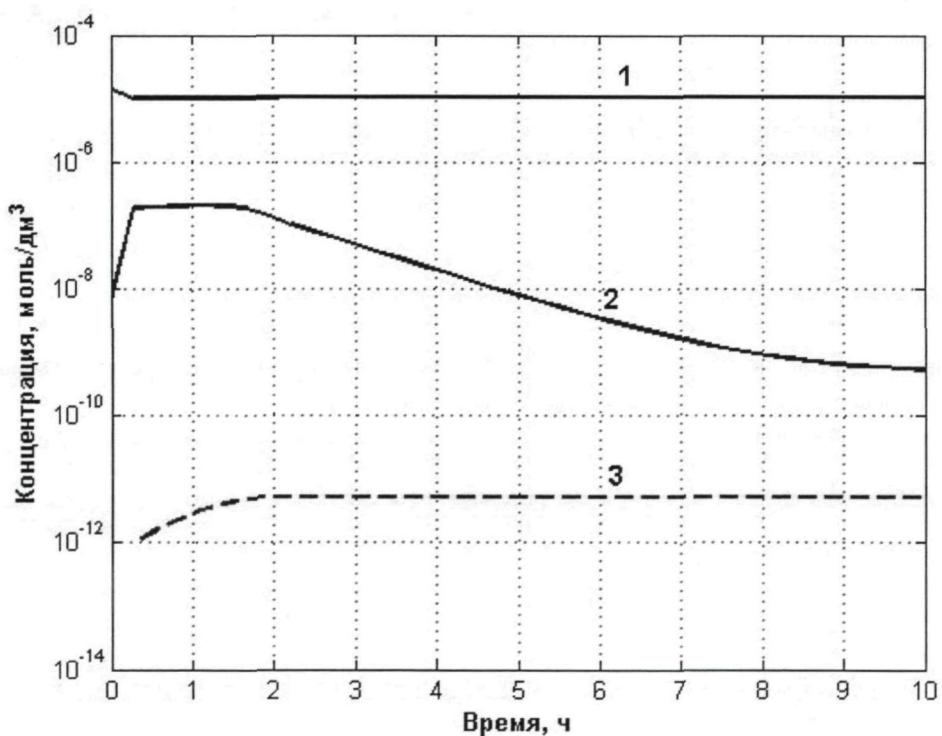


Рисунок 4.8 – Суммарные концентрации йодных форм в опыте №1  
(120 °C, при облучении): 1 – в воде, 2 – в газе, 3 – на стенке

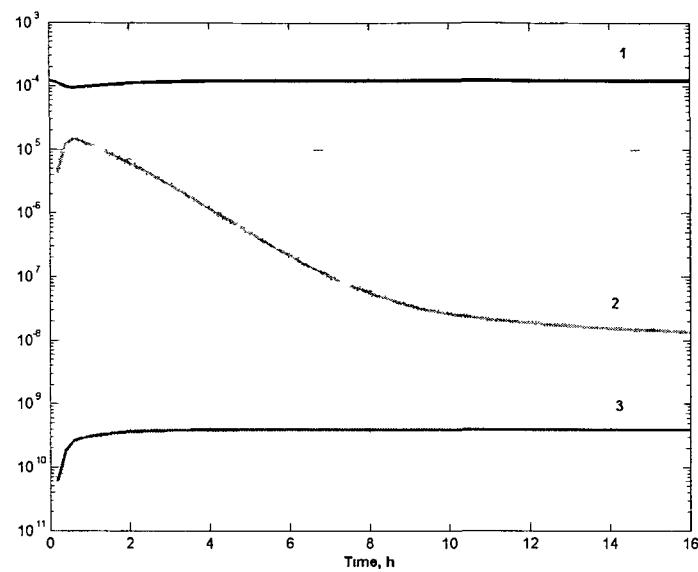


Рисунок 4.9 – Суммарные концентрации йодных форм в опыте №4 (95 °C, без FeOOH): 1 – в воде, 2 – в газе, 3 – на стенке

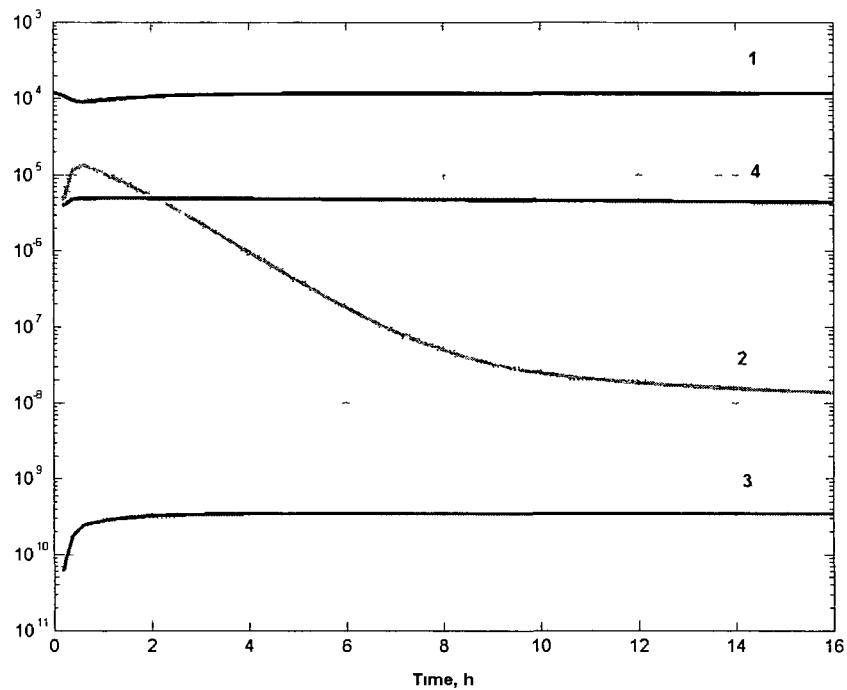


Рисунок 4.10 – Суммарные концентрации йодных форм в опыте №5 (95 °C, с FeOOH):  
1 – в воде, 2 – в газе, 3 – на гидроокисном шламе, 4 – на стенке

Расчетные значения сравнивались с экспериментальными данными, представленными в таблице 4.9. Результаты сравнения приведены в столбцах 10 и 11 таблицы 4.9. экспериментальные значения получены в автоклавах из нержавеющей стали при  $\gamma$ -облучении.

Таблица 4.9 – Выход летучих форм йода в газовую фазу при облучении (эксперимент)

№ опыта	T, °C	Масса FeOOH, г/дм <sup>3</sup>	рН (нач.)	Мощность дозы, кГр/ч	Время опыта, ч	Концентрация йода ( $I^-$ ) в воде, моль/дм <sup>3</sup>		Концентрация йода ( $I_2$ ) в газе, моль/дм <sup>3</sup> конечная	Коэффициент распределения (КР)	
						начальн.	конечн.		экспл.	расч.
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
1	120	0	5,50	0,98	2,1	$1,45 \cdot 10^{-5}$	$1,26 \cdot 10^{-5}$	$3,3 \cdot 10^{-7}$	28	256
2	120	1,0	5,70	0,98	2,1	$1,13 \cdot 10^{-5}$	$1,02 \cdot 10^{-5}$	$1,5 \cdot 10^{-7}$	52,5	191
3	120	0	6,40	0	5,0	$1,15 \cdot 10^{-5}$	$1,05 \cdot 10^{-5}$	$1,9 \cdot 10^{-7}$	34	$5,23 \cdot 10^3$
4	95	0	4,95	0,928	4,0	$1,20 \cdot 10^{-4}$	$1,14 \cdot 10^{-4}$	$1,85 \cdot 10^{-6}$ $4,5 \cdot 10^{-8}$	32/ 1,3·10 <sup>3</sup>	103/ $8,5 \cdot 10^3$
5	95	1,0	5,00	0,928	4,0	$1,20 \cdot 10^{-4}$	$0,93 \cdot 10^{-4}$	$4,5 \cdot 10^{-9}$	8/ 1,3·10 <sup>4</sup>	118/ $8,1 \cdot 10^3$
6	60	0	4,90	0,928	4,0	$1,20 \cdot 10^{-4}$	$1,02 \cdot 10^{-4}$	$4,2 \cdot 10^{-9}$ $9 \cdot 10^{-9}$	12/ 5,7·10 <sup>3</sup>	22/ $3,3 \cdot 10^3$
7	60	1,0	4,90	0,928	4,0	$1,20 \cdot 10^{-4}$	$1,03 \cdot 10^{-4}$	$4,2 \cdot 10^{-6}$ $8,0 \cdot 10^{-9}$	13/ $6,4 \cdot 10^3$	20,6/ $2,8 \cdot 10^3$
8	60	0	4,90	0,928	15,0	$1,17 \cdot 10^{-4}$	$3,00 \cdot 10^{-5}$	$2,2 \cdot 10^{-5}$ $< 9 \cdot 10^{-10}$	20/ $> 8 \cdot 10^4$	$1,8 \cdot 10^4$ / $1,8 \cdot 10^4$
9	60	1,0	5,00	0,928	15,0	$1,65 \cdot 10^{-4}$	$1,26 \cdot 10^{-4}$	$9,7 \cdot 10^{-6}$ $< 9 \cdot 10^{-10}$	7,5/ $> 8 \cdot 10^4$	$3,5 \cdot 10^4$ / $3,5 \cdot 10^4$

Как следует из данных таблицы 4.9, приведенные расчетные значения коэффициента распределения (КР) сильно различаются между собой в зависимости от момента определения йода в газовой фазе. Расчетные значения в числителе получены для момента времени, соответствующему окончанию опыта. Расчетные значения в знаменателе (опыты 4...7, 10) отвечают установлению равновесного распределения йода. Экспериментальные значения, полученные при облучении, к сожалению, неоднозначны. Короткое время экспозиции не гарантирует достижения равновесия, а в более длительных

опытах возможны и побочные процессы. Концентрация  $I_2$  в газе определялась по разности концентрации  $I^-$  в водной фазе (первый метод) до и после опыта, или, после охлаждения ампулы методом спектрометрии подвижности ионов (IMS). Экспериментальные значения, полученные по первому методу (числитель) согласуются в пределах порядка с расчетными значениями КР на момент окончания опыта (исключая опыт 3 при нулевой дозе). Значения, полученные по IMS методу (знаменатель) более близки к расчетным равновесным КР.

Согласно расчету, равновесие достигается лишь в опытах 8, 9, поэтому совпадение (в порядке величины) экспериментальных значений (второй метод) с расчетными в других опытах пока не нашло объяснения.

Расчет предсказывает рост КР в отсутствии облучения, тогда как экспериментальное значение, полученное в данной серии опытов при  $pH > 6$  этого не подтвердило (опыт 3). Поэтому была проведена серия экспериментов в отсутствии облучения.

В остальном можно констатировать удовлетворительное согласие расчетных и экспериментальных (первая методика) значений (в пределах порядка величины).

Данные второй серии экспериментов (в отсутствии облучения) и расчетов приведены в таблице 4.10.

Таблица 4.10 – Выход летучих форм йода в газовую фазу в отсутствии облучения (эксперимент и расчет)

№ опыта	$T, ^\circ C$	Масса FeOOH, г/дм <sup>3</sup>	$pH$ (нач.)	Время опыта, ч	Концентрация йода ( $I^-$ ) в воде, моль/дм <sup>3</sup>		Концентрация йода ( $I_2$ ) в газе, моль/дм <sup>3</sup> конечная	Коэффициент распределения (КР)	
					начальн.	конечн.		эксп.	расч.
1	2	3	4	6	7	8	9	10	11
1	30	0	4,85	24	$1,22 \cdot 10^{-4}$	$1,17 \cdot 10^{-4}$	$2,26 \cdot 10^{-7}$	270	320
2	30	0	6,25	5	$1,2 \cdot 10^{-4}$	$1,1 \cdot 10^{-4}$	$7,64 \cdot 10^{-8}$	760	319
3	30	0	7,24	24	$1,1 \cdot 10^{-5}$	$1,05 \cdot 10^{-5}$	$4,5 \cdot 10^{-8}$	115	515
4	60	0	4,83	24	$1,14 \cdot 10^{-4}$	$1,05 \cdot 10^{-4}$	$1,12 \cdot 10^{-7}$	470	321
5	60	1	4,83	5	$1,25 \cdot 10^{-4}$	$1,06 \cdot 10^{-4}$	$4,55 \cdot 10^{-8}$	$1,3 \cdot 10^3$	326
			4,83	24	$1,25 \cdot 10^{-4}$	$1,05 \cdot 10^{-4}$	$9,84 \cdot 10^{-8}$	540	326
6	60	0	5,08	24	$1,08 \cdot 10^{-4}$	$1,0 \cdot 10^{-4}$	$1,02 \cdot 10^{-7}$	490	318
7	60	0	5,42	24	$1,61 \cdot 10^{-4}$	$1,535 \cdot 10^{-4}$	$2,08 \cdot 10^{-7}$	370	325
8	60	1	6,73	5	$1,1 \cdot 10^{-4}$	$1,06 \cdot 10^{-4}$	$4,38 \cdot 10^{-8}$	$1,23 \cdot 10^3$	252

№ опыта	$T, ^\circ\text{C}$	Масса FeOOH, г/дм <sup>3</sup>	$pH$ (нач.)	Время опыта, ч	Концентрация йода ( $\Gamma$ ) в воде, моль/дм <sup>3</sup>		Концентрация йода ( $I_2$ ) в газе, моль/дм <sup>3</sup> конечная	Коэффициент распределения (КР)	
					начальн.	конечн.		эксп.	расч.
1	2	3	4	6	7	8	9	10	11
			6,73	24	$1,1 \cdot 10^{-4}$	$1,05 \cdot 10^{-4}$	$2,4 \cdot 10^{-7}$	220	104
9	60	0	6,78	24	$1,15 \cdot 10^{-4}$	$1,08 \cdot 10^{-4}$	$4,3 \cdot 10^{-8}$	$1,34 \cdot 10^3$	373
10	90	0	4,79	5	$1,3 \cdot 10^{-4}$	$1,24 \cdot 10^{-4}$	$1,46 \cdot 10^{-7}$	445	325
11	90	0	6,82	5	$1,02 \cdot 10^{-4}$	$0,975 \cdot 10^{-4}$	$1,76 \cdot 10^{-7}$	277	404
12	90	0	6,77	24	$1,2 \cdot 10^{-4}$	$1,05 \cdot 10^{-4}$	$1,65 \cdot 10^{-7}$	296	607

Эта серия экспериментов была проведена в автоклаве из фторопласта. Сорбция йодид-иона на поверхности фторопласта экспериментально не обнаружена, поэтому при расчете в уравнениях модели соответствующие члены были приравнены нулю. В этой серии опытов отбор проб газовой фазы производился из автоклава on-line. Молекулярный йод из газа улавливался фильтрами, затем десорбировался из них и далее определялся кинетическим методом.

Как следует из сравнения данных столбцов 10 и 11 таблицы 4.10, расчетные значения, как и ранее, согласуются с экспериментальными данными в пределах порядка величины для большинства опытов.

Анализ данных таблиц 4.9 и 4.10 позволяет сделать следующие выводы.

Без облучения:

- при одинаковых начальных условиях (температура, начальная концентрация йодид-иона в воде) расчет демонстрирует рост коэффициента распределения йода с увеличением  $pH$ . При  $pH$  в диапазоне 4...6 эта тенденция выражена слабо (таблица 4.9, опыты 1, 2, 3 при  $T=30^\circ\text{C}$ ; опыты 4, 6, 7, 9 при  $T=60^\circ\text{C}$ ), но становится очевидней при  $pH > 6$  (опыты 10...12), в эксперименте такая зависимость явно не прослеживается из-за недостатка данных;
- добавление в исходный раствор железо-гидроокисного шлама (при заданной температуре и близких  $pH$ ) может вызвать как незначительное увеличение коэффициента распределения йода (таблица 4.10, опыты 4, 5), так и его заметное падение (таблица 4.10, опыты 8, 9) – если исходить из данных эксперимента. Расчет предсказывает в обоих случаях падение КР. Возможно, что при  $pH \geq 6 \dots 7$  и температуре  $\geq 60^\circ\text{C}$  протекает гетерогенное окисление йодид-иона трехвалентным железом.

При облучении:

- коэффициент распределения йода при одинаковых  $pH$ , температуре и моменте отбора проб падает на порядок величины относительно опытов без облучения;
- изменение коэффициента распределения с  $pH$  не прослеживается так как опыты проведены в интервале  $pH 4,9\dots6,4$ ,  $60^{\circ}\text{C}$ ;
- с введением гидроокисного шлама в исходный раствор при одинаковых температуре и  $pH 5$  увеличение коэффициента распределения йода не прослеживается (опыты 6 и 7, 8 и 9); по-видимому, влияние шлама в данных условиях облучения (мощность дозы, длительность) незначительно. При  $95^{\circ}\text{C}$  и  $120^{\circ}\text{C}$  в присутствии шлама КР возрастает в 2...10 раз.

Таким образом, проведенная верификация подтвердила работоспособность разработанного расчетного кода и удовлетворительное совпадение расчетных и экспериментальных данных (с точностью до порядка величины).

#### 4.3 Тестовые расчеты распределения йода

В дополнение к расчетам экспериментов распределения йода без облучения, выполненных выше, были проведены расчеты гидролиза йода в чистой воде без облучения при постоянной температуре, в условиях отсутствия сорбции йода на стенках. Данные получены из имеющихся в открытом доступе литературных источников.

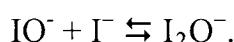
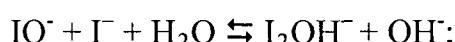
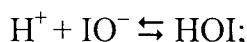
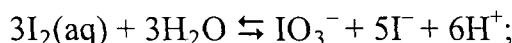
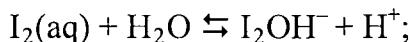
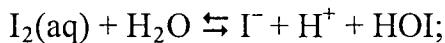
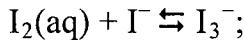
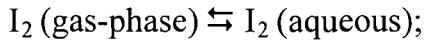
Для расчета коэффициента межфазного распределения йода, при заданных выше условиях, была выбрана модель [73] гидролиза йода. Данная модель рассчитывает равновесный коэффициент межфазного распределения йода из констант равновесия йодных форм. Коэффициент распределения является важным фактором в изучении летучести йода, он определяется [73] как отношение суммы концентраций йода в водной фазе к сумме концентраций йода в газовой фазе (формула 4.5).

Диффей (1965) нашел, что для герметизированной системы скорость переноса йода эффективно определяется коэффициентом распределения. Гриффитс (1963) доказал, что для систем распылением раствора значения КР является также доминирующим фактором для распределения йода, хотя кинетические факторы играют немаловажную роль.

Литературные данные по значению коэффициента распределения имеют большой разброс. Тейлор (1959) определил значение КР = 115 при  $20^{\circ}\text{C}$  и концентраций йода в пределах  $1\cdot10^{-1}\dots1\cdot10^{-2} \text{ г}/\text{дм}^3$ . Ватсон, Банкрофт и Холке (1960) определили значения 120

для концентрации йода  $1 \cdot 10^{-2}$  г/дм<sup>3</sup>, Де Брайн - КР = 40, в то время как Кеелер (1957) -  $5 \cdot 10^4$ .

В модели гидролиза Игглтона [73] учтены следующие реакции:



Результатом расчета является установление зависимости коэффициента распределения от начальных концентраций йода при различных рН.

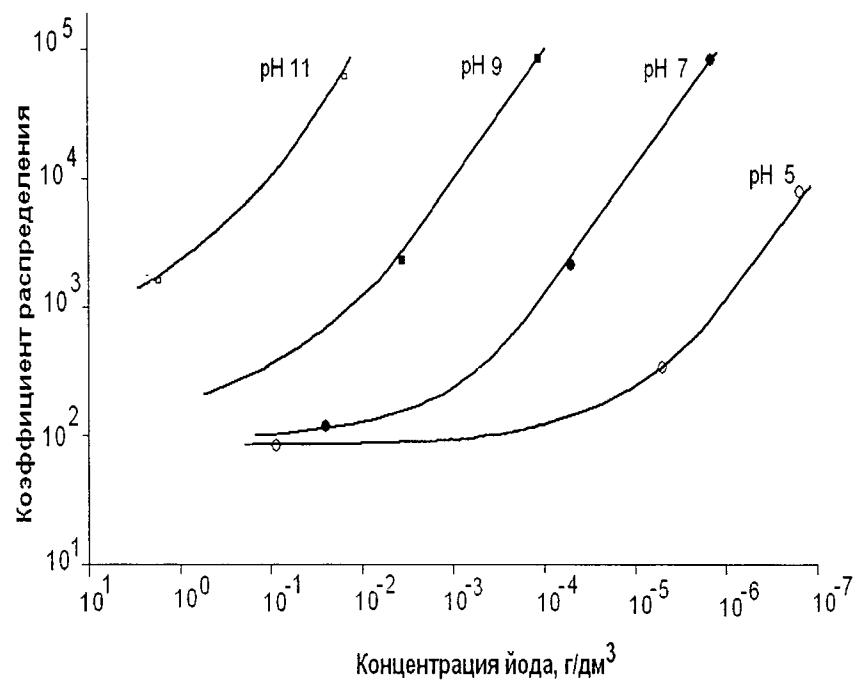
Начальные данные для моделирования:

Таблица 4.11 – Начальные данные

Мощность поглощенной дозы, кГр/ч	0
Температура, °C	25
Геометрические параметры	неизвестно
Концентрация йода, г/л	от 0,1 до $10^{-7}$

Коэффициенты распределения показали хорошую сходимость при 25 °C – см. рисунок 4.11. Для проверки работоспособности компьютерного расчетного кода на более широком интервале температур, был произведен расчет равновесных коэффициентов распределения йода при 100 °C, результаты расчетов сопоставленные с данными [73] приведены на рисунке 4.11. Сходимость расчетных и экспериментальных данных, также была хорошей.

а)



б)

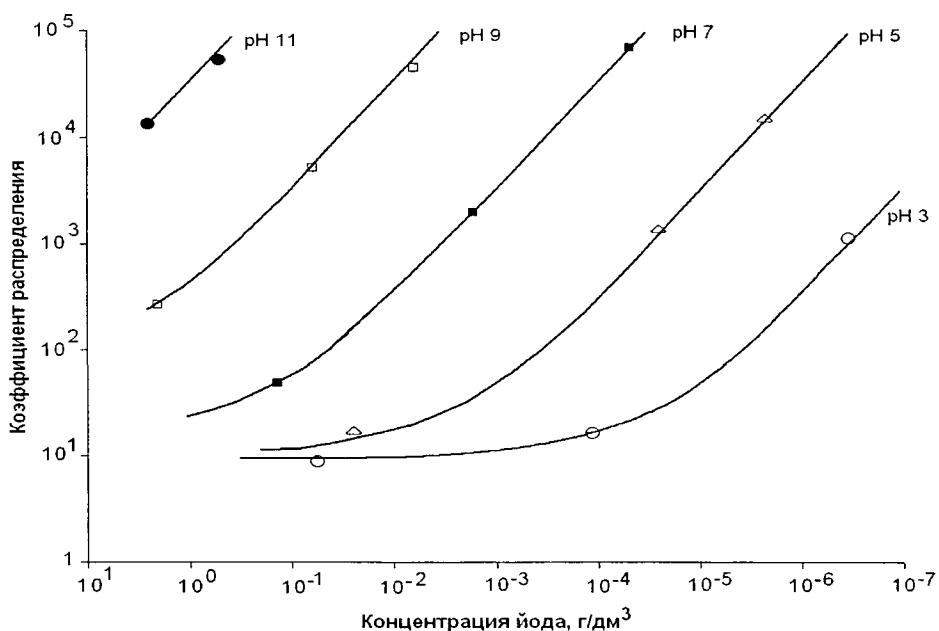


Рисунок 4.11 – График зависимости коэффициента распределения от исходной концентрации йода при а)  $25^{\circ}\text{C}$ , б)  $100^{\circ}\text{C}$   
 (— - результаты расчета по статической модели;  
 ●, □, ■, Δ, ○ — рассчитанные по кинетической модели).

Для дальнейшей верификации модели использованы данные, полученные в эксперименте по кинетике гидролиза йода [74].

В названном источнике измерялись концентрации отдельных йодных форм, начиная с  $\sim 3$  часов от начала опыта. Эти значения были взяты в качестве начальных условий при расчете по нашей модели. Расчетное изменение концентраций стало достаточно адекватно описывать реальное поведение йодных форм (расхождение расчетного значения с экспериментальным 5...35%). Для сравнения: модель INSPECT недооценивала концентрацию йода на три порядка. Наша кинетическая модель рассчитывает концентрацию йода с погрешностью 35%, экспериментальная погрешность составляет 15%. Начальные значений концентрация и кривые зависимостей были получены методом оцифровки графиков с печатных носителей, табличные данные отсутствуют.

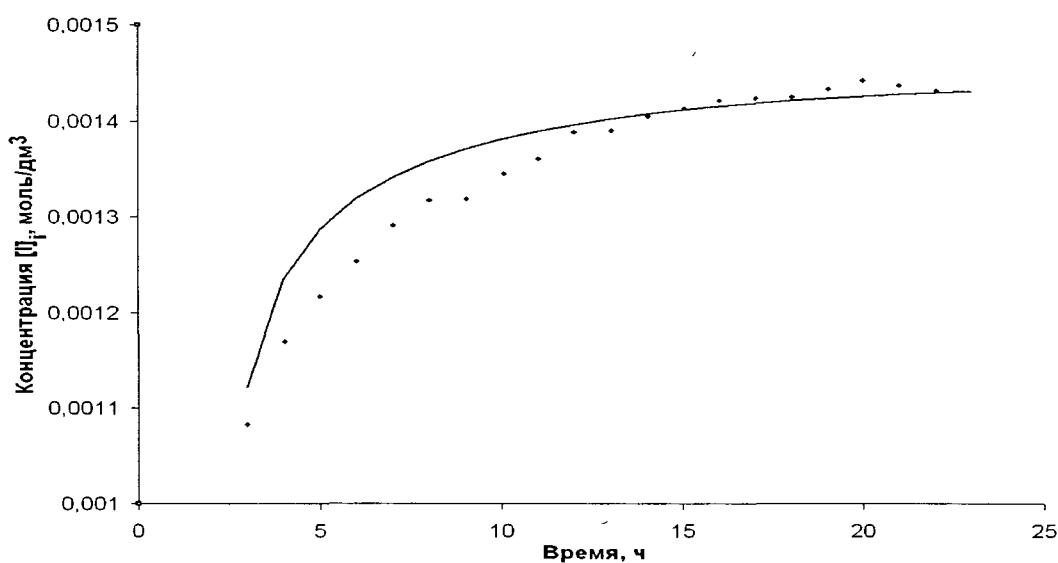


Рисунок 4.12 – График изменения концентраций  $I$  во времени  
(— расчет, … эксперимент).

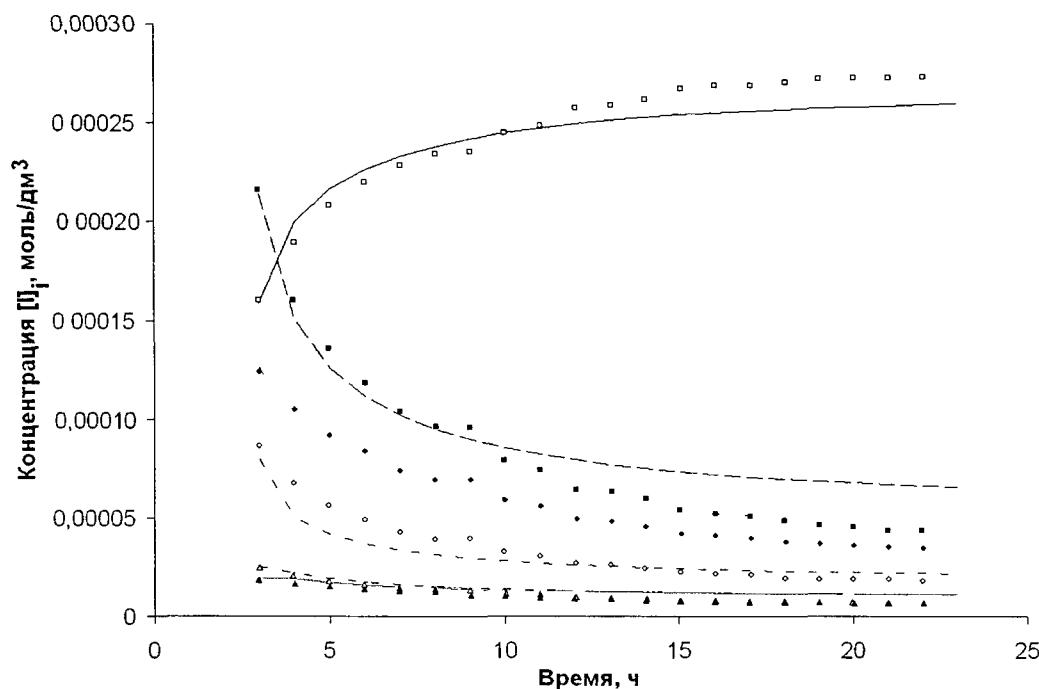


Рисунок 4.13 – График изменения концентраций форм йода во времени  
 (—,  $\square \text{IO}_3^-$ ; ---, ■  $\text{HOI}$ ; ····, ◆  $\text{I}_2\text{OH}^-$ ; ----,  $\diamond \text{IO}_-$ ; -·-,  $\Delta \text{I}_2$ ; —, ▲  $\text{I}_3^-$  - кри-  
 вые расчетные значения, точки экспериментальные).

В итоге проведенных расчетов можно заключить, что предложенная кинетическая модель адекватно описывает гидролиз йода в температурном диапазоне 25...120 °C, и интервале  $pH$  3...11, а также при начальных концентрациях йода  $10^{-1}\dots10^{-7}$  г/дм<sup>3</sup>.

Следующим этапом был проведен анализ модели радиолиза воды. Для верификации блока радиолиза воды - см. Главу 2 - были использованы данные по гаммарадиолизу воды, содержащей кислород, водород, и перекись водорода, приведенные в [75]. Анализ машинного времени расчета показал, что при изменении количества реакций (и как следствие сложности дифференциальных уравнений) с 11 до 54 для эксперимента продолжительностью 5000с. время счета увеличилось на 0,023 с. Время расчета аварии для 55 помещений продолжительностью 720 часов может увеличиться не более чем на 12 с. Такое увеличение можно считать несущественным. Все расчеты с участием радиолиза воды были проведены по модели радиолиза [75], состоящей из 54 уравнений (см. Приложение А).

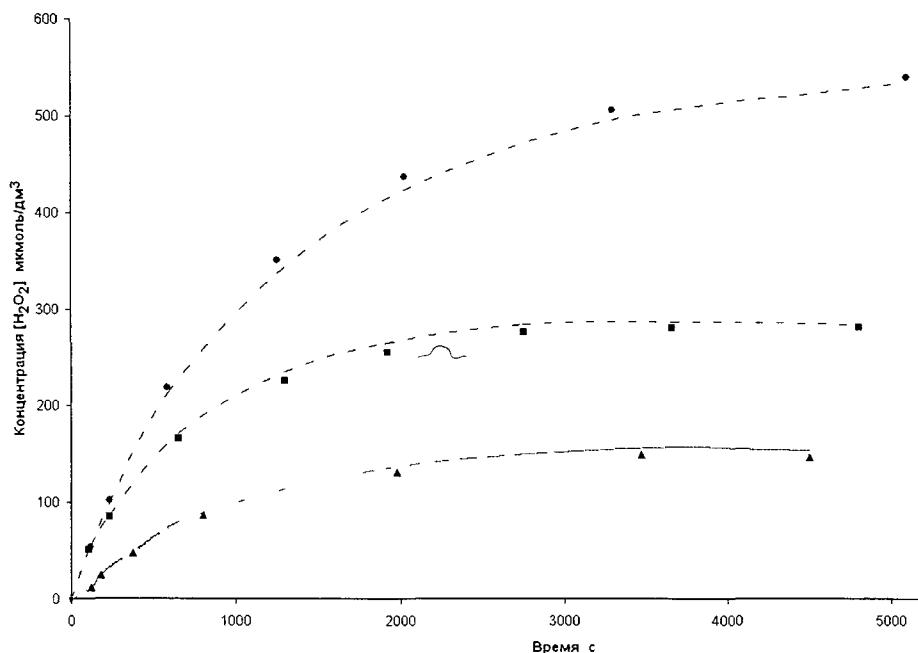


Рисунок 4.14 – График зависимости концентрации перекиси водорода от времени облучения при 25°C (—, —, — расчетные; ●, ■, ▲ – экспериментальные; для 1 -  $[H_2] = 442$ ,  $[O_2] = 548$ ; 2 -  $[H_2] = 733$ ,  $[O_2] = 76$ ; 3 -  $[H_2] = 0$ ,  $[O_2] = 452$  моль/дм<sup>3</sup>).

Экспериментальных данных по радиолизу воды в течении 720 часов нет, максимальное время эксперимента составляет 1,5 часа. Как видно из графика (рисунок 4.14), на 3000-й секунде концентрация перекиси водорода выходит на равновесие. Концентрации радикалов выходят на равновесие гораздо раньше (не более 200с.). Расхождение расчетных значений с экспериментальными составляет 10%. Модель радиолиза воды можно считать адекватной, и описывающий процессы радиолиза в достаточном объеме для йодного модуля.

На этапе верификации модели радиолиза йода сравнение расчетов проведено с экспериментальными данными, полученными на стенде RTF (Канада) [8].

Экспериментальные результаты в открытой печати недоступны. Один эксперимент по изучению радиолизу йода [76] и пять по изучению влияния полимерных покрытий на летучесть йода [76] опубликованы в достаточном объеме для возможности моделирования. Однако для оценки совместимости отечественных и зарубежных полимерных покрытий необходимо провести специальные эксперименты.

Для тестовых расчетов были выбраны эксперименты ISP-41 Stage1 и Stage2. В этих экспериментах под облучением происходила сорбция на стальных поверхностях, так что соответствующие уравнения модели учтены при расчете.

Таблица 4.12 – Условия опыта

Параметр	Значение
Материал	316 нержавеющая сталь
Мощность дозы	~1,36 кГр/ч
Температуры	25°C
Начальная концентрация*	9·10 <sup>6</sup> моль/дм <sup>3</sup> CsI
Геометрические параметры	См. раздел 4.1.2
Начальный pH	~10 ( $\pm 0.3\%$ )

Примечание: \*начальные концентрации  $I^-$  – 99,88%,  $IO_3^-$  – 0,11%, 0,01 –  $CH_3I$ .

В ходе эксперимента изменялся pH согласно данным таблицы 4.13 для Stage1 и Stage2:

Таблица 4.13 – Изменение значения pH во времени

Опыт	Время (ч)	Значение параметров
Stage 1	0	Доведение - pH 10
	23,6	pH контролируется на уровне 9
	96,5	pH контролируется на уровне 8,5
	164,7	Незапланированное pH снижение до 7,8
	166,7	pH контролируется на уровне 8,5
	181,7	Незапланированное pH снижение до 7,8
	190,7	pH контролируется на уровне 8,5
	195,5	pH контролируется на уровне 8,2
	264	pH контролируется на уровне 7,9
	312	pH контролируется на уровне 7,6
	339	pH контролируется на уровне 7,4
Stage 2	363,4	Промывка сосуда
	0	Доведение - pH 10
	23	pH контролируется на уровне 8,5
	45	pH контролируется на уровне 7,9

118	pH контролируется на уровне 6,5
168	pH контролируется на уровне 5,5
192	pH контролируется на уровне 10
285	Промывка сосуда

За два дня до начала эксперимента сосуд заполняли дистиллированной водой. Источник ионизирующего излучения помещался в сосуд за день до начала опыта. За два часа до начала эксперимента сосуд промывали дистиллированной водой, до тех пор пока хроматографический анализ не показывал отсутствие органических примесей. Затем наполняли сосуд  $25 \text{ дм}^3$  свежей дистиллированной водой и при помощи LiOH доводили pH до заданного. Емкость продувалась чистым воздухом очищенным от CO<sub>2</sub>. Водный раствор CsI добавлялся в водную фазу через петлю пробоотбора, пока концентрация внутри сосуда не достигла  $9 \cdot 10^{-5}$  моль/дм<sup>3</sup>.

Результаты экспериментов Stag1 и Stage2, а также результаты расчетов приведены на рисунке 4.15 - 4.18. Расчет по нашей модели показывал заниженные концентрации молекулярного йода в воде, а также отличную от эксперимента зависимость от pH. Поэтому был отдельно верифицирован блок радиолиза воды.

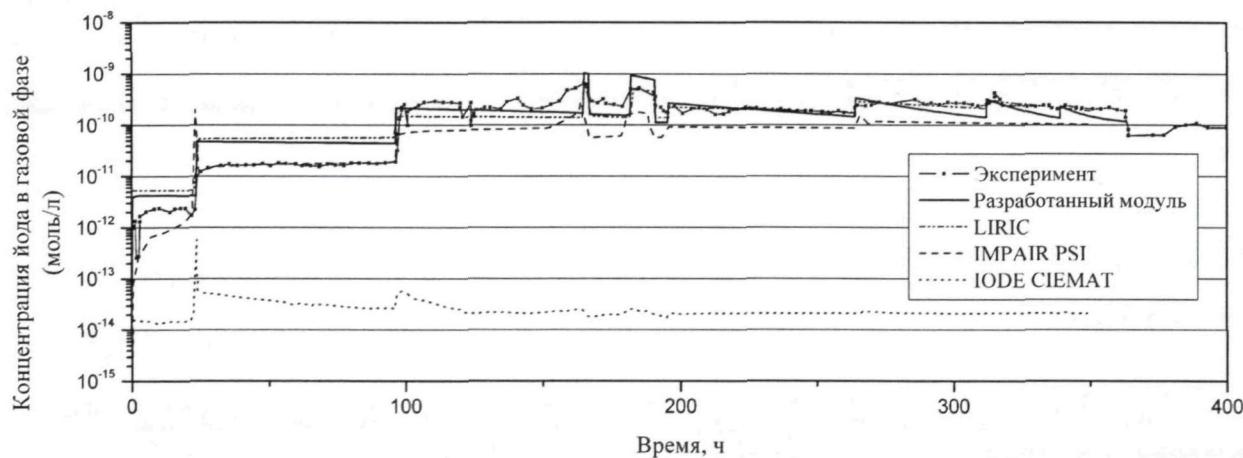


Рисунок 4.15 – График зависимости концентрации йода от времени облучения в газовой фазе при 25°C для Stage1

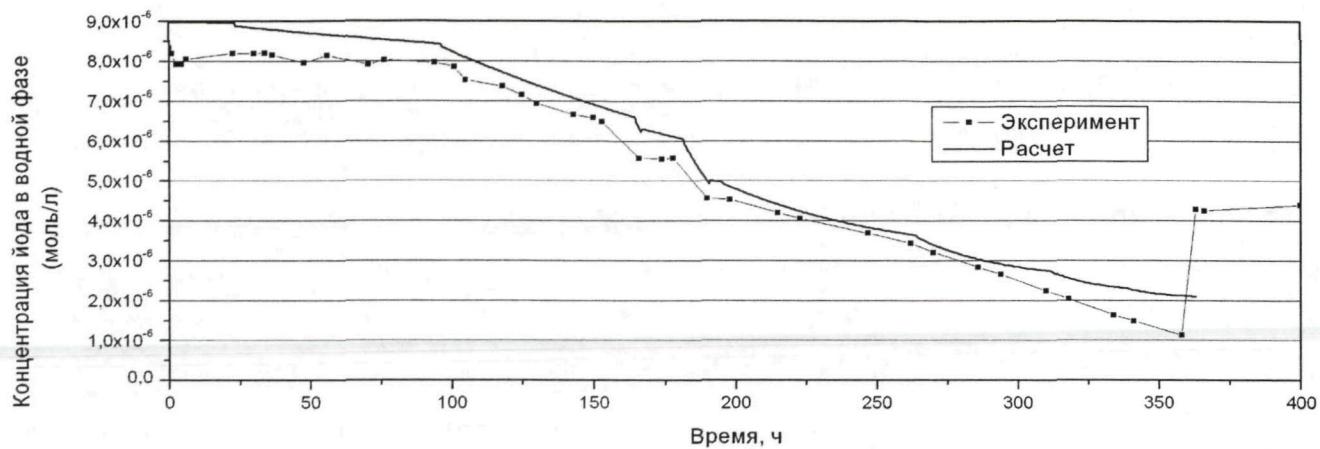


Рисунок 4.16 – График зависимости концентрации йода от времени облучения  
в водной фазе при 25°C для Stage1

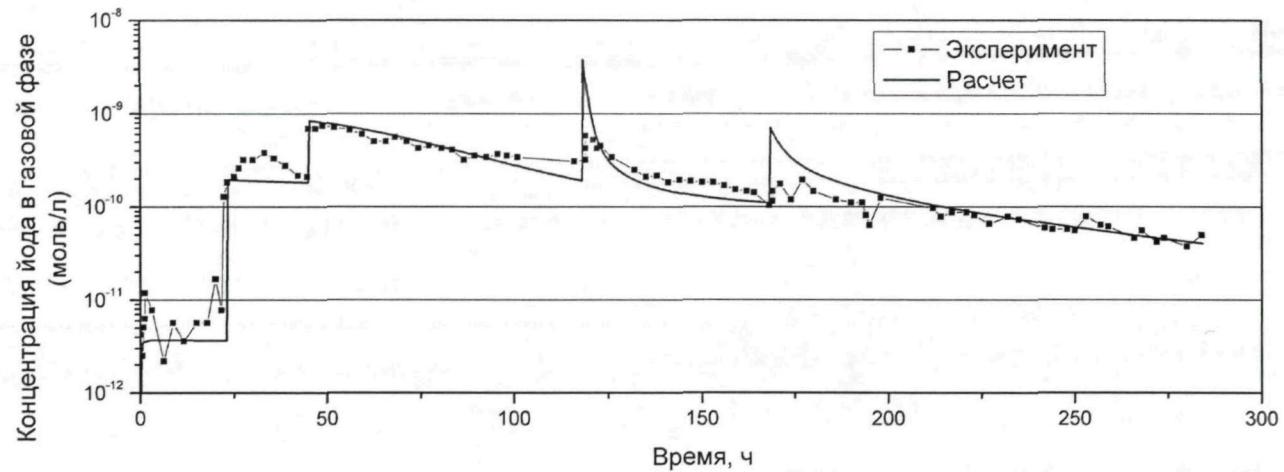


Рисунок 4.17 – График зависимости концентрации йода от времени облучения  
в газовой фазе при 25°C для Stage2

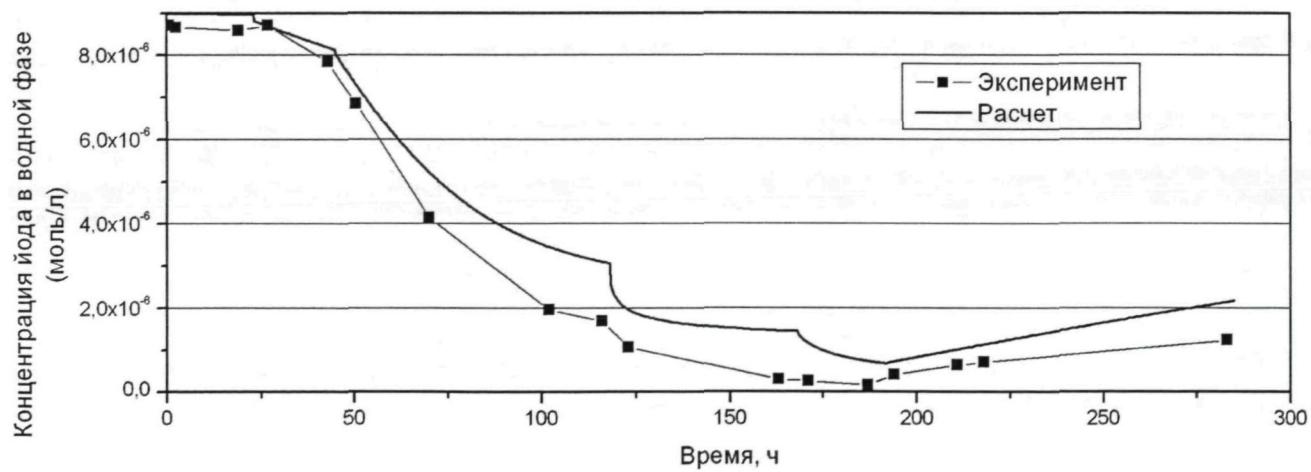


Рисунок 4.18 – График зависимости концентрации йода от времени облучения  
в водной фазе при 25°C для Stage2

Как следует из графиков 4.15 - 4.18, модель радиолиза йода показала хорошую сходимость расчетных и экспериментальных данных по концентрациям форм йода в водной фазе и газовой фазе. Динамика изменения концентраций летучих форм йода полностью коррелируют с динамикой изменения  $pH$ . Увеличение концентрации летучих форм йода в газовой фазе при уменьшении  $pH$  полностью соответствуют теории и предположениям используемым при анализе аварий. Расхождение экспериментальных значений (RTF) с расчетными значениями составляет не более одного порядка при достаточно хорошем воспроизведении хода кинетической кривой. Для сравнения можно указать, что первые версии кода IMPAIR занижали концентрацию летучих форм йода в 500...1000 раз. Код IODE, до выполнения экспериментов ISP-41, занижал результаты по модели радиолиза йода на 4 порядка (см. рисунок 4.15).

Разработанный расчетный модуль был использован при разработке системы поддержания  $pH$  в контейнере с целью ограничения образования летучих форм йода в атмосфере и, как следствие, снижению аварийного выброса в окружающую среду на начальном этапе тяжелой аварии на энергоблоке с ВВЭР-1000 (рисунок 4.19).

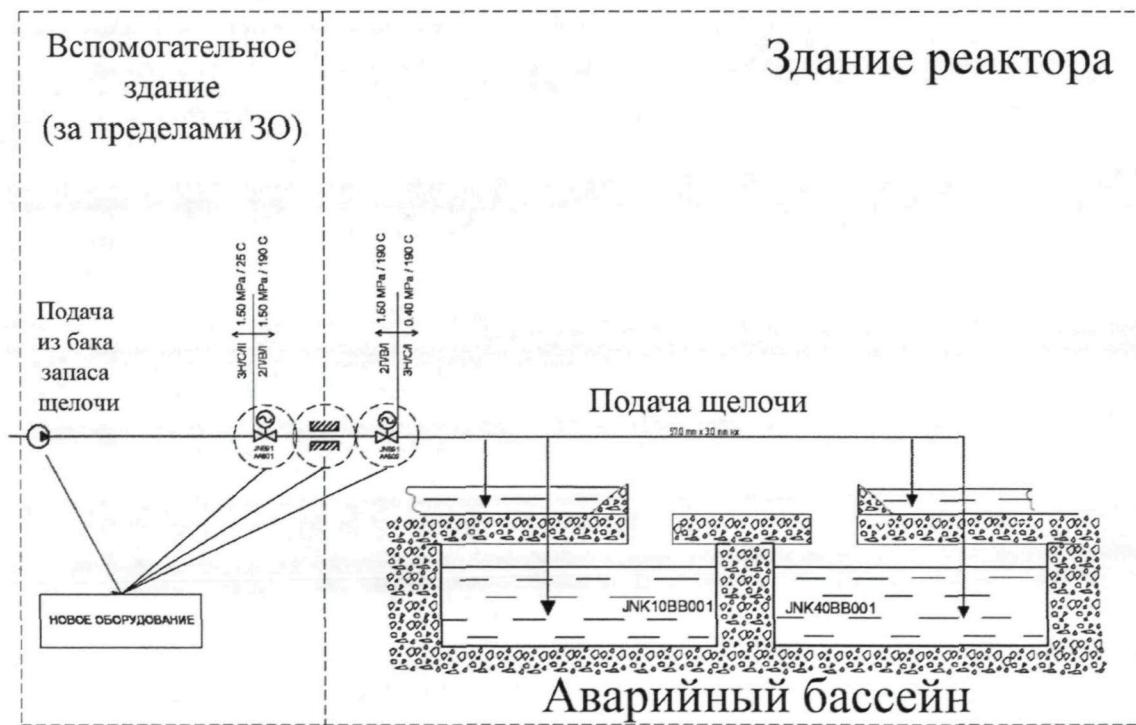


Рисунок 4.19 – Система аварийного ввода щелочи ЛАЭС-2

«Йодная» проблема решена путем поддержания и контроля  $pH$  в контейнере выше 8 в течение первых суток за счет пролива 30 % раствора  $\text{NaOH}$  в аварийный при-

ямок (проект Тяньваньской АЭС) и в баки аварийного запаса борной кислоты (проект АЭС-2006 ЛАЭС-2, БтАЭС). Пролив осуществляется оператором с БПУ/РПУ по показаниям датчиков о начале плавления топлива. На последующих фазах аварии при восстановлении энергоснабжения на энергоблоке, как показали оценки, не ожидается существенного снижения уровня pH. Уровень pH по-прежнему контролируется на уровне не менее 8, что обеспечивается за счет пролива 15...30 м<sup>3</sup> щелочного раствора из баков химических реагентов спринклерной системы.

Данное решение обеспечивает поддержание содержания летучих форм йода в контейнере и аварийном выбросе, связанном с утечками в окружающую среду через неплотности, на низком уровне. Надежно подтверждены приемочные критерии радиационной безопасности для населения при тяжелых запроектных авариях на энергоблоке (таблица 4.14).

Таблица 4.14 – Предотвращаемая защитными мероприятиями в начальный период аварии доза (за первые десять суток), Гр

Расстояние, км	Критический орган - щитовидная железа Критическая группа населения - ребенок	
	без использования системы подавления йода	с использованием системы подавления йода
Критерий вмешательства – $5,0 \cdot 10^{-1}$		
1,0	$1,7 \cdot 10^1$	$5,1 \cdot 10^{-1}$
5,0	$3,2 \cdot 10^0$	$9,5 \cdot 10^{-2}$
15,0	$2,9 \cdot 10^{-1}$	$8,4 \cdot 10^{-3}$

Примечание – представлен начальный уровень вмешательства, требующий введения обязательной (экстренной) эвакуация населения, согласно требований НД

Разработанная модель принята как первая версия программы расчета концентраций йодных форм в газовой и водной фазах, а также расчета коэффициентов распределения йода в двухфазной системе. Эта версия учитывает влияние примесей (аммиака и его продуктов радиолиза, борной кислоты, ионов железа и др.), а также сорбцию/десорбцию йода полимерным покрытием и сорбцию на железооксидном шламе.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Основные результаты работы сводятся к следующему.

1. Установлено, что для описания распределения йода на АЭС с ВВЭР и проведения сквозных расчетов тяжелых аварий с выходом ПД за пределы защитной оболочки, необходимо разработать модель оценки распределения йода между атмосферой и аварийным приямком. Показаны отличия АЭС с ВВЭР от PWR в части водно-химических параметров систем аварийной защиты, использования органосиликатных и эпоксидных покрытий (ОС-51-03, ЭП-525, ЭП-569 и т. д.), применения УЛР, влияющего на состав поступающих в контейнмент аэрозолей.

2. Предложена кинетическая модель для расчета концентраций йода в водной и газовой фазах, учитывающая 250 химических реакций в водной фазе и 25 реакций в газовой фазе; впервые для подобных кодов предложена модель сорбции йодид-иона на железооксидном шламе; предложен рациональный алгоритм решения системы дифференциальных уравнений с 5 % точностью в интервале изменения начальной концентраций йода  $10^{-1} \dots 10^{-6}$  г/дм<sup>3</sup>; предложена модель расчета концентраций ионов водорода с учетом NH<sub>3</sub>, N<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, NaOH и др.

3. Создан компьютерный расчетный код, который внедрен в теплогидравлический контейнерный код КУПОЛ-М; код КУПОЛ-М дополнен переносом химических примесей между помещениями, в нем увеличено число учитываемых газовых компонент (I<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>I, CO<sub>2</sub>, Cl<sub>2</sub> и др.). Программный продукт позволяет проводить сквозные расчеты экспериментов и тяжелых аварий на АЭС.

4. Экспериментально установлено, что при наличии в растворе железооксидного шлама в диапазоне температуры 95..120 °C наблюдается увеличение образования летучих форм йода в 2...10 раз. На основе лабораторных экспериментов верифицирована модель расчета кислотного показателя среды для растворов, соответствующих аварийным, при температурах 25..125°C; отклонение расчетных значений pH от экспериментальных составляет 10%; проведена верификация молей гидролиза и радиолиза йода с использованием результатов автоклавных экспериментов и экспериментов ISP-41 в диапазоне температуры 25..120 °C, pH 3..10 и гамма-облучения 0,5..5 кГр/ч, сходимость расчетных и экспериментальных данных составила не более порядка.

5. Разработанный расчетный модуль использован при разработке системы под-

держания  $pH$  в контейнере с целью ограничения образования летучих форм йода в атмосфере и, как следствие, снижению аварийного выброса в окружающую среду на начальном этапе тяжелой аварии на энергоблоке с ВВЭР (проекты АЭС с ВВЭР-1000 Тяньваньская АЭС первой и второй очереди, Ленинградская АЭС-2, Балтийская АЭС).

6. Дальнейшее развитие моделей и разработка расчетных модулей связана с проведением локальных и крупномасштабных экспериментов по распределению йода с учетом особенностей проекта АЭС с ВВЭР (например, тип покрытий, компоновка контейнера, системы локализации, параметры среды в контейнере). Длительность экспериментов должна соответствовать времени протекания отдаленных фаз аварии (более 30 суток).

**СПИСОК ОСНОВНЫХ СОКРАЩЕНИЙ**

АЗ	– активная зона;
АЭС	– атомная электростанция;
ВВЭР	– водо-водянной энергетический реактор;
ВКУ	– внутри корпусные устройства;
ВХР	– водно-химический режим;
ГЕ	– гидроемкость;
ГНЦ	– главный циркуляционный насос;
ЗО	– защитная оболочка;
ЗПА	– запроектная авария;
ИМ	– йодный модуль;
ОДУ	– обыкновенные дифференциальные уравнения;
ПГ	– парогенератор;
ПД	– продукты деления;
САОЗ	– система аварийного охлаждения зоны;
СПОТ ЗО	– система пассивного отвода тепла от защитной оболочки;
СУЗ	– система управления и защиты;
УЛР	– устройство удержания расплава.

## СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

- 1 Руководство по безопасности РБ-020-01 «Методика оценки выбросов соединений йода в атмосферу при авариях на АЭС с реактором ВВЭР». Госатомнадзор России. – М.: НТЦ ЯРБ, 2001. – 33с.
- 2 Eggleton A.E.J. A Theoretical Examination of Iodine-Water Partition Coefficient. AERE-R4887
- 3 Impact of short-term severe accident management actions in a long-term perspective. NEA/CSNI/R (2000)8, 2000. – 16p.
- 4 European Utility Requirements for LWR nuclear power plants (rev.C).
- 5 D. Jacquemain, “ESCADRE mod 1.2 – IODE code version 4.2 – reference report: analysis of iodine behaviour in a reactor containment in the event of a severe accident”, IPSN Note Technique SEMAR 98/58.
- 6 Poletiko C., Hueber C., Fabre B. Parametric studies of radiolytic oxidation of iodide solution with and without point. In: The chemistry of Iodine in Reactor Safety (Proceed. of the Fourth CSNI Workshop, Wurenlingen, Switzerland, 1996). NEA/CSNI/R(96)6. – p. 457-470.
- 7 Bardelay J. Present status of iodine research at IPSN and its application to reactor safety. In: The Chemistry of Iodine in Reactor Safety. Proceed. of the Fourth CSNI Workshop, Würenlingen, Switzerland. 1996. NEA /CSNI/ R (96) 6. – p. 41-53.
- 8 International Standard Problem (ISP) No.41. Containment iodine computer code exercise based on RTF experiment. NEA/CSNI/R (2000)6/vol.2, OECD/OCDE, Paris, 2000. – p. 51-63.
- 9 Rydle A. Simulation of ISP-41. Experiment with modified IODE code. In: International Standard Problem (ISP) No.41. Containment iodine computer code exercise based on RTF experiment. NEA/CSNI/R (2000)6/vol.2 OECD/OCDE, Paris, 2000. – p. 23-47.
- 10 Cripps R. C., Güntay S. Further assessment of the chemical modelling of iodine in IMPAIR3 CODE using ACE/RTF data. – In: The Chemistry of Iodine in Reactor Safety. Proceed. of the Fourth CSNI Workshop, Würenlingen, Switzerland. 1996. NEA /CSNI/ R (96) 6. – p. 437-455.
- 11 Zeh P., Funke F. IMPAIR calculation to ISP 41. Simulation of ISP-41. Experiment with modified IODE code. In: International Standard Problem (ISP) No.41. Containment

iodine computer code exercise based on RTF experiment. NEA/CSNI/R (2000)6/vol.2 OECD/OCDE, Paris, 2000. – p. 9-22.

12 Funce F., Zeh P., Hellmann S. Radiolytic oxidation of Molecular Iodine in the Containment Atmosphere. In: Iodine Aspects of Severe Accident Management Workshop Proceed. Vantaa, 1999. NEA/CSNI/R(99)7. – p.79-90.

13 Ewig F., Schwarz S., Weber G. et all/ Multi-Compartment Iodine Calculations with FIPLOC/IMPAIR. In: Iodine Aspects of Severe Accident Management Workshop Proceed. Vantaa, 1999. NEA/CSNI/R(99)6. – p.587-614.

14 Wren J.C., Ball J.M., Modeling Iodine Behavior using LIRIC 3.0. In: The Chemistry of Iodine in Reactor Safety. Proceed. of the Fourth CSNI Workshop, Würenlingen, Switzerland. 1996. NEA /CSNI/ R (96) 6. – p.507-530.

15 Wren J.C., Ball J.M., LIRIC 3.2 an updated model for iodine behavior in the presence of organic impurities. In: Radiation Physics and Chemistry, Volume 60, Issue 6, March 2001. – p. 577-596

16 Wren J.C., Glowa G.A., Ball J.M., A Simplified Model for Containment Iodine Chemistry and Transport In: Iodine Aspects of Severe Accident Management Workshop Proceed. Vantaa, 1999. NEA/CSNI/R(99)7. – p.327-342.

17 Dickinson S., Sims H.E. Modification to the INSPECT model. In The Chemistry of Iodine in Reactor Safety. Proceed. of the Fourth CSNI Workshop, Würenlingen, Switzerland. 1996. NEA/CSNI/R(96)6. – p.487-500.

18 Burns W.G., Sims H.E. The use of the FACSIMILE program in the specification of Iodine in a PWR Reactor Containment following a LOSS of coolant accident. In Proceed. Of the Third CSNI workshop on Iodine Chemistry in Reactor Safety. Tokai-mura, Japan, 1991. – p.197-215

19 Бугаренко В.Л., Бяков В.М. Количественная модель радиолиза жидкой воды и разбавленных водных растворов водорода, кислорода и перекиси водорода. VI. Влияние перераспределения водорода и кислорода через поверхность раздела фаз газ-жидкость на протекание процесса радиолиза. -М.: Препринт. ИТЭФ, 1994. № 13. – 20 с.

20 Крицкий В.Г., Бобров Б.Г., Васильев В.Н. и др. Особенности радиолиза теплоносителя 1-ого контура реактора ВВЭР-440. Доклад на II Всеросийской научнотехнической конференции «Обеспечение безопасности АЭС с ВВЭР», М. 2001.

- 21 Установка реакторная В-428. Нормы водно-химического режима первого контура. 428Д16. ОКБ "Гидропресс", 2001.
22. Крицкий В.Г., Ампелогова Н.И., Бобров Ю.Г. и др. Отчет ФГУП "ГИ "ВНИПИЭТ", инв.№3286, 2002.
23. Крицкий В.Г., Ампелогова Н.И., Бобров Ю.Г. и др. Отчет ФГУП "ГИ "ВНИПИЭТ", инв.№3307, 2002.
- 24 Sjovall H., Routamo T., Tuomisto H. Iodine management in the Finnish NPPs. In Iodine Aspects of Severe Accident Management. Workshop Proceed. Vantaa, May 1999. NEA/CSNI/R(99)7. – p.391-400.
- 25 Wren J.C., Ball J.M., Glowa G.A. Studies on the Effects of Organic-Painted Surfaces on pH and Organic Iodide Formation. In: Iodine Aspects of Severe Accident Management Workshop Proceed. Vantaa, 1999. NEA/CSNI/R(99)7. – p.181-196.
- 26 Lepine L., Gilbert R. Characterization and thermal degradation of natural organic matter in steam-condensate cycles of CANDU-PHWR plants. In: Physical Chemistry of aqueous systems. Proceed of the 12<sup>th</sup> Intern. Conf. On the Properties of Water and Steam. N-Y-Wallingford (UK), Begell House, 1995. – p.824-831.
- 27 Робинсон Р., Стокс Р. Растворы электролитов. М., ИИЛ, 1963.
- 28 Батлер Дж. М. Ионные равновесия (математическое описание). Л., Химия, 1973.
- 29 Измайлов А.Н. Электрохимия растворов. М., Химия, 1966.
- 30 Николаева Н.М. Химические равновесия в водных растворах при повышенных температурах. "Наука" СО , Новосибирск, 1982.
- 31 Baes Ch., Mesmer R. The hydrolysis of cations. N-Y., L., Wiley-Intersc. Publ., 1976.
- 32 Мелвин-Хьюз Е.А. Равновесие и кинетика реакций в растворах. М., Химия, 1975.
- 33 Mesmer R.E., Baes C.F., Sweeton F.H. Acidity Measurements at Elevated Temperatures. VI. Boric Acid Equilibria. Juorg.Chem. V.11, №3, 1972. – p.430-438.
- 34 Антропов Л.И. Теоретическая электрохимия. М., Высшая школа, 1975.
- 35 Физическая химия / Под ред.Б.П.Никольского. Л., Химия, 1987.
- 36 Медведев П.И. Физическая и коллоидная химия. М., 1954.
- 37 Šipalo-Žuljević J., Wolf R.H. Sorption of La(III), Co(II) and Iodide Ions at Tracer Concentrations on Ferric Hydroxide/ Mikrochim. Acta.- 1973.- N.2. – p.315-318.

- 38 Kepak F. Contribution to the study of the sorption of radionuclides on hydrated oxides / Journ.Radioanalyt.Chem. -V.51. -No.2. -1979. – p.307-314.
- 39 Herranz L., Vela-Garcia M., Fontanet J. Predictability of iodine chemistry in the containment of a NPP under hypothetical severe accident conditions / Proceed. of ICAPP 2007. –Nice, France. – May
- 40 Лузанова Л.М., Дубков А.П., Павленко В.И. Сорбция йода и йодистого водорода на поверхностях конструкционных материалов. Отчет РНЦ КИ, ИЯР, инв.№32/17780, 1980.
- 41 Herrero B., Verduras E. Iodine behaviour calculations for a TMLB sequence. In Iodine Aspects of Severe Accident Management. Workshop Proceed. Vantaa, May 1999. NEA/CSNI/R(99)7. – p.359-374.
- 42 Marchand C., Petit M. Small scale experiments on organic iodide production from iodine – painted surface interaction. In Iodine Aspects of Severe Accident Management. Workshop Proceed. Vantaa, May 1999. NEA/CSNI/R(99)7. – p.135-150.
- 43 Hellman S., Funke F., Greger G., e.a. The reaction between iodine and organic coatings under severe PWR accident conditions. In. The Chemistry of Iodine in Reactor Safety. Proceed. of the Fourth CSNI Workshop, Würehlingen, Switzerland. 1996. NEA /CSNI/ R (96) 6. –345p.
- 44 Belval-Haltier E. Study of molecular iodine-epoxy paint mass transfer. In: The Chemistry of Iodine in Reactor Safety. Proceed. of the Fourth CSNI Workshop, Würehlingen, Switzerland. 1996. NEA /CSNI/ R (96) 6. –367p.
- 45 Funke F. Data analysis and modeling of organic iodide production at painted surfaces. In: Proceed of OECD Workshop on iodine aspects of severe accident management. Vantaa, Finland, 1999. NEA/CSNI/R(99)7. – 151p.
- 46 Beahm E.C., Weber C.F., Kress T.S. at all. Iodine Chemical Form's in LWR Severe Accidents. NUREG/CR-5732, 1992.
- 47 Бяков В.М., Ничипоров Ф.Г. Радиолиз воды в ядерных реакторах. М., Энергоатомиздат, 1990.
- 48 Пшежецкий С.Я. Механизм радиационно-химических реакций. М., Издат. химич. лит-ры, 1962.

- 49 Takahashi M., Nukatsuka S., Hashimoto T. at all. A study of the effects of radiation in a containment. In Iodine Aspects of Severe Accident Management. Workshop Proceed. Vantaa, May 1999. NEA/CSNI/R(99)7. – p.297-310.
- 50 Karasawa H., Eudo M. Effect of nitrogen and oxygen on radiolysis of iodine solutions. In The Chemistry of Iodine in Reactor Safety. Proceed. of the Fourth CSNI Workshop, Wurenlingen, Switzerland, 1996, NEA/CSNI/R(96)6. – p.123-130.
- 51 Dutton L.M., Grindon E., Handy B.Y. at all. Iodine behaviour in severe accidents. In The Chemistry of Iodine in Reactor Safety. Proceed. of the Fourth CSNI Workshop, Wurenlingen, Switzerland, 1996, NEA/CSNI/R(96)6. – p.615-633.
52. Radio Nuclide Package Reference Manual (MELCOR). – Rev.2. NUREG/CR-6119.
53. Dickinson S., Sims H., Jacquemain D. at all. Kinetics of the up take of aqueous iodine on silver surfaces. In Iodine Aspects of Severe Accident Management. Workshop Proceed. Vantaa, May 1999. NEA/CSNI/R(99)7. – p.209-222.
54. Sjovall H., Rontamo T., Tuomisto H. Iodine management in the Finnisch NPPs. In Iodine Aspects of Severe Accident Management. Workshop Proceed. Vantaa, May 1999. NEA/CSNI/R(99)7. – p.391-400.
- 55 Evans G.J., Taghipour F., Nugraha T. at all. Iodine studies at the University of Toronto. In Iodine Aspects of Severe Accident Management. Workshop Proceed. Vantaa, May 1999. NEA/CSNI/R(99)7. – p. 41-56.
- 56 Auvinen A., Jokiniemi J., Zilliacus R. Chlorine release by pyrolysis from Hypalon cable insulation material and its effect on iodine speciation in the containment. In Iodine Aspects of Severe Accident Management. Workshop Proceed. Vantaa, May 1999. NEA/CSNI/R(99)7, p.91-102.
- 57 Karjunen T., Zilliacus R. Organic iodide formation in BWR accidents. In Iodine Aspects of Severe Accident Management. Workshop Proceed. Vantaa, May 1999. NEA/CSNI/R(99)7. – p.169-180.
- 58 Vikis A.C., Macfarlane R. Reaction of iodine with ozone in the gas phase. J.Chem.Phys., V.89. – 812p.
59. Nouveau tuaite de Chimie Mineral. Publ. P.Pascal. Paris Masson, T.13, 1960.
60. Лунин В.В., Попович М.П., Ткаченко С.Н. Физическая химия озона. М., Изд.МГУ, 1998.

- 61 Защита от коррозии, старения и биоповреждений машин, оборудования и сооружений. Под ред. А.А. Герасименко. Справочник. М., Машиностроение, Т.2, 1987. – с.247-290.
- 62 Кухтевич И.В., Безлепкин В.В., Голиков Ю.А. и др. Анализ водородной ситуации в контейнере АЭС с ВВЭР-1000 при запроектных авариях. Вопросы безопасности АЭС с ВВЭР. Труды семинара, СПбАЭП, СПб, 2000. – с.347-370.
- 63 Книпович О.М., Филиппов Ю.В., Лунин В.В. Влияние оксидов азота на синтез озона в барьерном разряде. Исследования по химии озона. Тезисы докл. М., МГУ, 2000, с.26.
- 64 Frost A.A., Pearson R.G. Kinetics and mechanism. N.-Y., J.Wiley, 1961.
- 65 Beahm E.C., Shockley W.E., Culberson O.L. Organic iodide formation following Nuclear Reactor Accidents. Rep. NUREG/CR-4327 Oak Ridge Nat.Lab., 1985.
- 66 Ono S., Fujita N., Fujiwara K. at all Radiochemical effect on the formation of inorganic and organic iodine species. In Water Chemistry for Nuclear reactor Systems. 4. BNES, L, 1986. – p.177-182.
- 67 Beahm E.C., Shockley W.E., Weber C.F. Chemistry and transport of iodine in the containment. Nucl.Technol. V.78, 1987. – 34p.
- 68 Parsly L. Chemistry of methyl iodide. Review ORNL-NSJC-82 (EPRI 369-99).
- 69 Таблицы констант скорости элементарных реакций в газовой и жидкой фазах. Институт химической физики. РАН РФ. 1970-1991.
- 70 Денисов Е.Т. Константы скорости гомолитических жидкофазных реакций. М., Наука, 1971.
- 71 Каханер Д., Моулер К., Нэш С. Численные методы и программное обеспечение. М., Мир, 2001
- 72 Код КУПОЛ-М. Версия 1.1. Описание применения. Отчет ГУП ТФЦ ФИ инв. № 85.005/5-2, Обнинск, 2001.
- 73 Eggleton A.E.J. A theoretical examination of iodine-water partition coefficients. Report AERE – R 4887, Health Physics and Medical Division, Atomic Energy Research Establishment, Harwell, Berkshire. 1967. – 15p.
74. Palmer D.A. Lyons L.J., 1989. Kinetics of iodine hydrolysis in unbuffered solution. In: Vikis A.C. (Ed.), Proceedings of the Second CSNI Workshop on Iodine Chemistry in

Reactor Safety. Atomic Energy of Canada Limited Report, AECL – 9923/CSNI-149, Toronto, Canada, 1988. – 11p.

75. Бугаренко В.Л., Бяков В.М. Количественная модель радиолиза жидкой воды и разбавленных водных растворов водорода, кислорода и перекиси водорода. VI. Влияние перераспределения водорода и кислорода через поверхность раздела фаз газ-жидкость на протекание процесса радиолиза. -М.: Препринт. ИТЭФ, 1994. № 13. – 20 с.

76 Behaviour of Iodine Project. Final Summary Report. NEA/CSNI/R (2011)111, OECD/OCDE, 2012. – 52p.

77 Ксензенко В.И., Стасиневич Д.С. Химия и технология брома и иода и их соединений. Химия, М., 1995.

## ПРИЛОЖЕНИЕ А

(справочное)

## База констант и уравнений для расчетов

Таблица А.1 – Радиационные выходы  
продуктов радиолиза [19]

Продукт	$G$ (молекул/100 эВ)*
$e^-$	2,7
$H^+$	3,42
H	0,61
$O_2^-$	0,02
OH	2,71
$OH^-$	0,70
$H_2$	0,43
$H_2O_2$	0,70
Примечание: * Принято, что $G_i$ не зависит от температуры	

Таблица А.2 – Реакции радиолиза воды

№ п/п	Реакции	Константа скорости $k_{298}$ (л/моль·с)	Энергия активации $E_a$ (кДж/моль)
1	$2e^-_{aq} \rightarrow H_2 + 2OH^-$	$4,97 \cdot 10^9$	20,5
2	$e^-_{aq} + H \rightarrow H_2 + OH^-$	$1,89 \cdot 10^{10}$	12,6
3	$e^-_{aq} + OH \rightarrow OH^-$	$3 \cdot 10^{10}$	12,6
4	$e^-_a + O^- \rightarrow 2 OH^-$	$2,2 \cdot 10^{10}$	12,6
5	$e^-_{aq} + HO \rightarrow OH_2^-$	$2 \cdot 10^{10}$	12,6
6	$e^-_{aq} + O^- \rightarrow OH^- + OH_2^-$	$1,3 \cdot 10^{10}$	18,8
7	$H_2O_2 + e^-_{aq} \rightarrow OH^- + OH^-$	$1,2 \cdot 10^{10}$	15,1
8	$e^-_{aq} + HO_2^- \rightarrow OH^- + O^-$	$3,5 \cdot 10^{10}$	12,6
9	$O_2 + e^-_{aq} \rightarrow O^-$	$1,8 \cdot 10^{10}$	13,0

№ п/п	Реакции	Константа скорости $k_{298}$ (л/моль·с)	Энергия активации $E_a$ (кДж/моль)
10	$\text{H}^+ + \text{e}_{\text{aq}}^- \rightarrow \text{H}^2$	$2,3 \cdot 10^{10}$	12,2
11	$\text{e}_{\text{aq}}^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{OH}^- + \text{H}$	19	18,8
12	$2 \text{ H} \rightarrow \text{H}_2$	$7,8 \cdot 10^9$	12,6
13	$\text{H} + \text{HO} \rightarrow \text{H}_2\text{O}$	$2,5 \cdot 10^{10}$	12,6
14	$\text{H} + \text{HO}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$	$2 \cdot 10^{10}$	12,6
15	$\text{H} + \text{O}_2^- \rightarrow \text{HO}_2^-$	$2 \cdot 10^{10}$	12,6
16	$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{H} \rightarrow \text{OH} + \text{H}_2\text{O}$	$8,42 \cdot 10^6$	13,6
17	$\text{O}_2 + \text{H} \rightarrow \text{HO}_2$	$2,1 \cdot 10^{10}$	12,6
18	$\text{OH}^- + \text{H} \rightarrow \text{e}_{\text{aq}}^- + \text{H}_2\text{O}$	$2,2 \cdot 10^7$	26,0
19	$2 \text{ OH} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$	$5,5 \cdot 10^9$	8,0
20	$\text{OH} + \text{O}^- \rightarrow \text{HO}^-$	$2 \cdot 10^{10}$	12,6
21	$\text{OH} + \text{HO}_2 \rightarrow \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$	$6,3 \cdot 10^9$	12,6
22	$\text{OH} + \text{O}_2 \rightarrow \text{O}_2 + \text{OH}^-$	$8,2 \cdot 10^9$	12,6
23	$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{OH} \rightarrow \text{OH}_2^- + \text{H}_2\text{O}$	$4,06 \cdot 10^7$	14,0
24	$\text{OH} + \text{HO}^- \rightarrow \text{OH}^- + \text{HO}_2$	$7,5 \cdot 10^9$	12,6
25	$\text{H}_2 + \text{OH} \rightarrow \text{H} + \text{H}_2\text{O}$	$3,81 \cdot 10^7$	19,0
26	$\text{OH}^- + \text{OH} \rightarrow \text{O}^- + \text{H}_2\text{O}$	$1,2 \cdot 10^{10}$	12,6
27	$2 \text{ O}^- \rightarrow \text{OH}^- + \text{HO}_2^-$	$1 \cdot 10^9$	12,6
28	$\text{O}_2^- + \text{O}^- \rightarrow \text{O}_2 + 2 \text{ OH}^-$	$6 \cdot 10^8$	12,6
29	$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{OH}_2^- + \text{H}_2\text{O}$	$5 \cdot 10^8$	12,6
30	$\text{O}^- + \text{HO}_2^- \rightarrow \text{OH}^- + \text{O}_2^-$	$4 \cdot 10^8$	12,6
31	$\text{H}_2 + \text{O}^- \rightarrow \text{OH}^- + \text{H}$	$8 \cdot 10^7$	12,6
32	$\text{O}^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{OH}^- + \text{OH}$	$1,75 \cdot 10^6$	18,8
33	$2 \text{ HO}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2$	$8,3 \cdot 10^5$	24,4
34	$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{HO}_2 \rightarrow \text{O}_2 + \text{OH}^- + \text{H}_2\text{O}$	0,2	20,0
35	$\text{O}_2^- + \text{HO}_2 \rightarrow \text{O}_2 + \text{OH}_2^-$	$9,7 \cdot 10^7$	8,8
36	$\text{HO}_2 \rightarrow \text{H}^+ + \text{O}_2^-$	$7,5 \cdot 10^5$	12,6
37	$2 \text{ O}_2^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2 + 2 \text{ OH}^-$	0,3	12,6

№ п/п	Реакции	Константа скорости $k_{298}$ (л/моль·с)	Энергия активации $E_a$ (кДж/моль)
38	$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}^-_2 \rightarrow \text{O}_2 + \text{OH}^- + \text{OH}$	0,13	20,6
39	$\text{O}^-_2 + \cdot + \text{HO}_2^- \rightarrow \text{O}_2 + \text{OH}^- + \text{O}^-$	0,13	20,6
40	$\text{H}^+ + \text{O}^-_2 \rightarrow \text{HO}_2$	$5,1 \cdot 10^{10}$	12,6
41	$\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow 2 \text{ OH}$	$1,33 \cdot 10^{-7}$	71,2
42	$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{OH}^- \rightarrow \text{OH} + \text{H}_2\text{O}$	$1 \cdot 10^{10}$	12,6
43	$\text{HO}_2^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{OH}^-$	$1,13 \cdot 10^6$	12,6
44	$\text{H}^+ + \text{HO}_2^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$	$2 \cdot 10^{10}$	12,6
45	$\text{H}^+ + \text{HO}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$	$1,4 \cdot 10^{11}$	12,6
46	$\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}^+ + \text{OH}^-$	$2,52 \cdot 10^{-5}$	45,4
47	$\text{O}_2 + \text{O}^- \rightarrow \text{O}^-_3$	$3 \cdot 10^9$	-
48	$\text{O}^- + \text{O}^-_3 \rightarrow 2 \text{ O}^-_2$	$7 \cdot 10^8$	-
49	$\text{H}_2\text{O}_2^- + \text{O}^-_3 \rightarrow \text{O}_2 + \text{O}^-_2 + \text{H}_2\text{O}$	$1,6 \cdot 10^6$	-
50	$\text{HO}_2^- + \text{O}^-_3 \rightarrow \text{O}_2 + \text{OH}^- + \text{O}^-_2$	$8,9 \cdot 10^5$	-
51	$\text{O}^-_3 \rightarrow \text{O}_2 + \text{O}^-$	300	-
52	$\text{H}_2 + \text{O}^-_3 \rightarrow \text{O}_2 + \text{OH}^- + \text{H}$	$2,5 \cdot 10^5$	-
53	$\text{H}^+ \text{ O}^- \rightarrow \text{OH}$	$1 \cdot 10^{10}$	-
54	$\text{HO}^- + \text{HO}_2 \rightarrow \text{O}_2^- + \text{H}_2\text{O}$	$1 \cdot 10^{10}$	-

Примечание: принята Аррениусовская зависимость констант скорости реакций от температуры, т.е.  $k_i = A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}}$ , где  $A=\text{const}(T)$  – предэкспоненциальный фактор,  $E_a$  – энергия активации

Таблица А.3 – Константы скоростей реакций используемые в модели химии йода в жидкой фазе

№ п/п	Реакции	Константа скорости $k_{298}$ (л/моль·с)
1	$\text{I} + \text{e}^- \rightarrow \text{I}^-$	$2,4 \cdot 10^{10}$
2	$\text{I}_{2(\text{aq})} + \text{e}^- \rightarrow \text{I}_2^-$	$5,1 \cdot 10^{10}$
3	$\text{IO}_3^- + \text{e}^- \rightarrow \text{IO}_3^{2-}$	$7,8 \cdot 10^9$
4	$\text{I}_2^- + \text{e}^- \rightarrow 2^*\text{I}^-$	$1,3 \cdot 10^{10}$

№ п/п	Реакции	Константа скорости $k_{298}$ (л/моль·с)
5	$I_3^- + e^- \rightarrow I^- + I_2^-$	$3,5 \cdot 10^{10}$
6	$IO_3 + e^- \rightarrow IO_3^-$	$3,5 \cdot 10^{10}$
7	$IO_2^- + e^- \rightarrow IO^- + O^-$	$1 \cdot 10^{10}$
8	$IO^- + e^- \rightarrow I^- + O^-$	$2,9 \cdot 10^{10}$
9	$IO + e^- \rightarrow IO^-$	$1 \cdot 10^{10}$
10	$HOI^- + e^- \rightarrow I^-$	$1,9 \cdot 10^{10}$
11	$I + H \rightarrow I^-$	$2,7 \cdot 10^{10}$
12	$I_{2(aq)} + H \rightarrow I_2^-$	$3,5 \cdot 10^{10}$
13	$I_2^- + H \rightarrow 2*I^-$	$1,8 \cdot 10^7$
14	$I_3^- + H \rightarrow I^- + I_2^-$	$8 \cdot 10^9$
15	$I^- + H \rightarrow HI^-$	$5,3 \cdot 10^6$
16	$HOI^- + H \rightarrow I^-$	$4,4 \cdot 10^{10}$
17	$HOI + H \rightarrow I$	$1 \cdot 10^9$
18	$IO_2^- + O_2^- \rightarrow IO$	$1 \cdot 10^7$
19	$I_{2(aq)} + O_2^- \rightarrow I_2^-$	$1 \cdot 10^9$
20	$HOI + O_2^- \rightarrow I$	$1 \cdot 10^6$
21	$I_3^- + O_2^- \rightarrow I_2^- + I^-$	$2,5 \cdot 10^8$
22	$I_2^- + O_2^- \rightarrow 2*I^-$	$7,5 \cdot 10^9$
23	$IO + O_2^- \rightarrow IO^-$	$8 \cdot 10^7$
24	$IO_3^- + O_2^- \rightarrow IO_3^{2-}$	$8 \cdot 10^9$
25	$I_2^- + HO_2 \rightarrow I_{2(aq)} + HO_2^-$	$1 \cdot 10^{10}$
26	$HOI + HO_2 \rightarrow I$	$1 \cdot 10^5$
27	$IO_2^- + HO_2 \rightarrow IO$	$1 \cdot 10^7$
28	$I_{2(aq)} + HO_2 \rightarrow I_2^-$	$1,8 \cdot 10^7$
29	$I + OH \rightarrow HOI$	$1,6 \cdot 10^{10}$
30	$HOI + OH \rightarrow IO$	$7 \cdot 10^9$
31	$IO + OH \rightarrow HIO_2$	$1 \cdot 10^{10}$

№ п/п	Реакции	Константа скорости $k_{298}$ (л/моль·с)
32	$\text{IO}_2 + \text{OH} \rightarrow \text{IO}_3^-$	$1 \cdot 10^{10}$
33	$\text{I}^- + \text{OH} \rightarrow \text{HOI}^-$	$1,8 \cdot 10^{10}$
34	$\text{I}_{2(\text{aq})} + \text{OH} \rightarrow \text{HOI} + \text{I}$	$1,1 \cdot 10^{10}$
35	$\text{IO}_3^- + \text{OH} \rightarrow \text{IO}_3$	$1 \cdot 10^6$
36	$\text{HOI}^- + \text{OH} \rightarrow \text{HOI}$	$2,7 \cdot 10^{10}$
37	$\text{I}_2^- + \text{OH} \rightarrow \text{I}_{2(\text{aq})}$	$3,8 \cdot 10^{10}$
38	$\text{I}_3^- + \text{OH} \rightarrow \text{I}_{2(\text{aq})} + \text{I}$	$2 \cdot 10^{10}$
39	$\text{I}^- + \text{O}^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{I} + 2\text{OH}^-$	$2,6 \cdot 10^9 / 55,55$
40	$\text{IO}^- + \text{O}^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{IO} + 2\text{OH}^-$	$6,0 \cdot 10^9 / 55,55$
41	$\text{IO}_3^- + \text{O}^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{IO}_3 + 2\text{OH}^-$	$2,9 \cdot 10^8 / 55,55$
42	$\text{I}^- + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{IO}^- + \text{H}_2\text{O}$	0,014
43	$\text{IO}^- + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{I}^- + \text{O}_{2(\text{aq})} + \text{H}_2\text{O}$	$1,4 \cdot 10^7$
44	$\text{HOI} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{I}^- + \text{O}_{2(\text{aq})} + \text{H}^+$	37
45	$\text{IO}_3 + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{IO}_3^- + \text{HO}_2$	$1 \cdot 10^9$
46	$\text{I} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{I}^- + \text{HO}_2$	3000
47	$\text{HIO}_2 \rightarrow \text{IO}_2^-$	$1 \cdot 10^{10}$
48	$\text{I} + \text{I}^- \rightarrow \text{I}_2^-$	$1,1 \cdot 10^{10}$
49	$\text{HOI}^- \rightarrow \text{I}^- + \text{OH}$	$2,25 \cdot 10^6$
50	$\text{I}^- + \text{HOI}^- \rightarrow \text{I}_2^-$	$2,5 \cdot 10^4$
51	$\text{HOI}^- \rightarrow \text{I}$	$1,2 \cdot 10^8$
52	$2 * \text{I}_2^- \rightarrow \text{I}_3^- + \text{I}^-$	$4,5 \cdot 10^9$
53	$\text{I}_2^- + \text{O}_{2(\text{aq})} + \text{H}^+ \rightarrow \text{HO}_2 + \text{I}_{2(\text{aq})}$	$6 \cdot 10^5$
54	$\text{I}_2^- + \text{I} \rightarrow \text{I}_3^-$	$4,5 \cdot 10^9$
55	$2 * \text{I} \rightarrow \text{I}_{2(\text{aq})}$	$1 \cdot 10^{10}$
56	$\text{I}_2^- + \text{HOI} \rightarrow \text{IO} + 2 * \text{I}^-$	$1 \cdot 10^5$
57	$\text{IO}_3^{2-} \rightarrow \text{HIO}_3^-$	$1 \cdot 10^8$
58	$\text{IO}_3 + \text{I}^- \rightarrow \text{IO}_2^- + \text{IO}$	$1 \cdot 10^6$

№ п/п	Реакции	Константа скорости $k_{298}$ (л/моль·с)
59	$\text{IO}_2 + \text{I}^- \rightarrow \text{I}_{2(\text{aq})} + \text{O}_2^-$	$1 \cdot 10^{10}$
60	$\text{HI}^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{I} + \text{H}_{2(\text{aq})} + \text{OH}^-$	1000/55,55
61	$\text{HI}^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{I}$	$1 \cdot 10^{10}$
62	$\text{I}_2^- + \text{HOI}^- \rightarrow \text{I}_3^-$	$1,8 \cdot 10^{10}$
63	$\text{HOI}^- + \text{I} \rightarrow \text{I}_{2(\text{aq})}$	$2,3 \cdot 10^{10}$
64	$2^*\text{HOI}^- \rightarrow \text{I}_{2(\text{aq})}$	$2 \cdot 10^{10}$
65	$\text{HOI} + \text{e}^- \rightarrow \text{HOI}^-$	$2 \cdot 10^{10}$
66	$\text{HOI} + \text{O}_2^- \rightarrow \text{HOI}^-$	$1 \cdot 10^9$
67	$2^*\text{IO} \rightarrow \text{I}_2\text{O}_2$	$1,5 \cdot 10^9$
68	$\text{I}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{IO}_2^- + \text{HOI}$	1000
69	$\text{IO} + \text{IO}_2^- \rightarrow \text{IO}_2 + \text{IO}^-$	$1 \cdot 10^{10}$
70	$\text{IO}_2 \rightarrow \text{HIO}_3^-$	1000
71	$2^*\text{HIO}_3^- \rightarrow \text{IO}_3^- + \text{IO}_2^-$	$5,2 \cdot 10^9$
72	$\text{IO}_3 + \text{HIO}_3^- \rightarrow 2\text{IO}_3^-$	$1 \cdot 10^{10}$
73	$\text{IO}_3 + \text{IO}_{32}^- \rightarrow 2^*\text{IO}_3^-$	$1 \cdot 10^{10}$
74	$\text{IO}_2^- + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{IO}^-$	$1 \cdot 10^8$
75	$\text{I}_{2(\text{aq})} \rightarrow \text{I}_2\text{OH}^-$	54
76	$\text{I}_2\text{OH}^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{I}_{2(\text{aq})}$	$1 \cdot 10^{10}$
77	$\text{I}_{2(\text{aq})} + \text{OH}^- \rightarrow \text{I}_2\text{OH}^-$	$1 \cdot 10^{10}$
78	$\text{I}_2\text{OH}^- \rightarrow \text{I}_{2(\text{aq})}$	$3 \cdot 10^5$
79	$\text{I}_2\text{OH}^- \rightarrow \text{I}^- + \text{HOI}$	963
80	$\text{I}^- + \text{HOI} \rightarrow \text{I}_2\text{OH}^-$	$1,3 \cdot 10^8$
81	$\text{IO}^- + \text{I}_2\text{OH}^- \rightarrow \text{IO}_2^- + 2^*\text{I}^-$	6
82	$\text{IO}_2^- + \text{I}_2\text{OH}^- \rightarrow \text{IO}_3^- + 2^*\text{I}^-$	26
83	$2^*\text{HOI} \rightarrow \text{IO}_2^- + \text{I}^-$	16,7
84	$\text{HOI} + \text{IO}_2^- \rightarrow \text{IO}_3^- + \text{I}^-$	$1 \cdot 10^7$
85	$\text{HOI} + \text{OH}^- \rightarrow \text{IO}^-$	$1 \cdot 10^9$

№ п/п	Реакции	Константа скорости $k_{298}$ (л/моль·с)
86	$\text{IO}^- \rightarrow \text{HOI} + \text{OH}^-$	750
87	$2*\text{I}^- \rightarrow \text{I}_{2(\text{aq})}$	347
88	$\text{I}_{2(\text{aq})} \rightarrow 2*\text{I}^-$	$1 \cdot 10^{-15}$
89	$\text{I}_{2(\text{aq})} + \text{I}^- \rightarrow \text{I}_3^-$	$6,2 \cdot 10^9$
90	$\text{I}_3^- \rightarrow \text{I}_{2(\text{aq})} + \text{I}^-$	$7,5 \cdot 10^6$
91	$\text{I}^- + \text{IO}_2^- + 2*\text{H}^+ \rightarrow 2*\text{HOI}$	$3,2 \cdot 10^{-5}$
92	$\text{IO}_3^- + 2*\text{I}^- + 2*\text{H}^+ \rightarrow \text{H}_2\text{I}_3\text{O}_3^-$	$6,72 \cdot 10^8$
93	$\text{H}_2\text{I}_3\text{O}_3^- + 3*\text{I}^- + 4*\text{H}^+ \rightarrow 3*\text{I}_{2(\text{aq})}$	$3 \cdot 10^{10}$
94	$\text{I}_2^- \rightarrow \text{I} + \text{I}^-$	$1,1 \cdot 10^5$
95	$\text{HOOI} + \text{I}^- \rightarrow \text{I}_{2(\text{aq})} + \text{HO}_2^-$	$3 \cdot 10^{10}$
96	$\text{I}_{2(\text{aq})} + \text{HO}_2^- \rightarrow \text{HOOI} + \text{I}^-$	$1 \cdot 10^9$
97	$\text{HOI} + \text{HO}_2 \rightarrow \text{HOOI} + \text{OH}$	$2,1 \cdot 10^9$
98	$\text{HOOI} + \text{OH}^- \rightarrow \text{I}^-$	$1 \cdot 10^{10}$
99	$\text{HOI} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{HOOI}$	$1 \cdot 10^9$
100	$\text{HOOI} \rightarrow \text{I}^-$	1

Таблица А.4 – Константы скоростей реакций железа с продуктами радиолиза

№ п/п	Реакции	Константа скорости $k_{298}$ (л/моль·с)
1	$\text{Fe}^{2+} + \text{O}_2(\text{aq}) \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{O}_2^-$	$4,7 \cdot 10^5$
2	$\text{Fe}^{3+} + \text{H}_2\text{O}^2 \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{HO}_2$	$1,8 \cdot 10^{-3}$
3	$\text{Fe}^{3+} + \text{HO}_2^- \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{HO}_2$	$2,8 \cdot 10^3$
4	$\text{Fe}^{3+} + \text{H}_{2(\text{aq})} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$	$3 \cdot 10^5$
5	$\text{Fe}^{3+} + \text{O}_2^- \rightarrow \text{Fe}^{2+}$	$1,2 \cdot 10^8$
6	$\text{Fe}^{3+} + \text{e}^- \rightarrow \text{Fe}^{2+}$	$2,3 \cdot 10^{10}$
7	$\text{Fe}^{3+} + \text{H} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$	$9,6 \cdot 10^7$
8	$\text{Fe}^{2+} + \text{H} + \text{H}^+ \rightarrow \text{Fe}^{3+}$	$7,5 \cdot 10^6$

9	$\text{Fe}^{3+} + \text{OH} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O}_2$	1,5
10	$\text{Fe}^{2+} + \text{O}^- \rightarrow \text{Fe}^{3+}$	$3,8 \cdot 10^9$
11	$\text{Fe}^{2+} + \text{OH} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$	$3 \cdot 10^8$
12	$\text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{OH}$	77
13	$\text{Fe}^{2+} + \text{HO}_2 \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{HO}_2^-$	$3 \cdot 10^7$
14	$\text{Fe}^{2+} + \text{HO}_2^- \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{O}^-$	770
15	$\text{Fe}^{2+} + \text{O}_2^- \rightarrow \text{Fe}^{3+} + 2*\text{O}^-$	$7,2 \cdot 10^6$
16	$\text{Fe}^{3+} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{O}_2^-$	$2,2 \cdot 10^{-4}$
17	$\text{Fe}^{3+} + \text{HO}_2^- \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{O}_2^-$	346
18	$\text{Fe}^{3+} + \text{OH} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{HO}_2^-$	$4,5 \cdot 10^5$

Таблица А.5 – Константы скоростей реакций используемые в модели химии йода в жидкой фазе (органическая составляющая)

№ п/п	Реакции	Константа скорости $k_{298}$ (л/моль·с)
1	$\text{CH}_{4(\text{aq})} + \text{OH} \rightarrow \text{CH}_3$	$1,21 \cdot 10^8$
2	$\text{CH}_{4(\text{aq})} + \text{I}_{2(\text{aq})} \rightarrow \text{CH}_3\text{I}_{(\text{aq})} + \text{I}^-$	$1,3 \cdot 10^7$
3	$\text{CH}_{4(\text{aq})} + \text{IO}^- \rightarrow \text{CH}_3\text{I}_{(\text{aq})} + \text{I}^-$	$2,1 \cdot 10^9$
4	$\text{CH}_{4(\text{aq})} + \text{HOI} \rightarrow \text{CH}_3\text{I}_{(\text{aq})}$	37
5	$2*\text{CH}_3 \rightarrow \text{products}$	$2 \cdot 10^9$
6	$\text{CH}_3 + \text{OH} \rightarrow \text{CH}_3\text{OH}$	$1 \cdot 10^8$
7	$\text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{OH}$	0,2
8	$\text{CH}_3 + \text{O}_{2(\text{aq})} \rightarrow \text{products}$	$4,9 \cdot 10^9$
9	$\text{CH}_3 + \text{HOI} \rightarrow \text{CH}_3\text{I}_{(\text{aq})} + \text{OH}$	$1 \cdot 10^9$
10	$\text{CH}_3 + \text{e}^- \rightarrow \text{CH}_{4(\text{aq})}$	$1 \cdot 10^{10}$
11	$\text{CH}_3 + \text{H} \rightarrow \text{CH}_{4(\text{aq})}$	$1 \cdot 10^{10}$
12	$\text{CH}_3 + \text{I} \rightarrow \text{CH}_3\text{I}_{(\text{aq})}$	$1 \cdot 10^{10}$
13	$\text{CH}_3 + \text{IO}_3 \rightarrow \text{CH}_2\text{O} + \text{HIO}_2$	$1 \cdot 10^8$
14	$\text{CH}_3 + \text{IO}_2 \rightarrow \text{CH}_2\text{O} + \text{HOI}$	$1 \cdot 10^8$

15	$\text{CH}_3 + \text{IO} \rightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{HOI}$	$1 \cdot 10^8$
16	$\text{CH}_3 + \text{HOI} \rightarrow \text{I} + \text{CH}_3\text{OH}$	$1 \cdot 10^8$
17	$\text{CH}_3 + \text{I}_{2(\text{aq})} \rightarrow \text{CH}_3\text{I}_{(\text{aq})} + \text{I}$	$6 \cdot 10^9$
18	$\text{CH}_3 + \text{HIO}_3^- \rightarrow \text{CH}_2\text{O} + \text{HOI}$	$1 \cdot 10^8$
19	$\text{CH}_3\text{I} + \text{OH} \rightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{I}$	$1 \cdot 10^8$
20	$\text{CH}_3\text{I} \rightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{I}^-$	1,9
21	$\text{CH}_3\text{I} + \text{OH}^- \rightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{I}^-$	$6,5 \cdot 10^{-5}$
22	$\text{CH}_3\text{I} + \text{e}^- \rightarrow \text{CH}_3 + \text{I}^-$	$1,6 \cdot 10^{10}$
23	$\text{CH}_3\text{I} + \text{H} \rightarrow \text{CH}_3 + \text{I}^-$	$1 \cdot 10^{10}$
24	$\text{CH}_3\text{I} + \text{OH} \rightarrow \text{CH}_4\text{OI}$	$1,4 \cdot 10^9$
25	$\text{CH}_4\text{OI} \rightarrow \text{CH}_3\text{I}^+ + \text{OH}^-$	3,1
26	$\text{CH}_4\text{OI} + \text{I}^- \rightarrow \text{I}_2^- + \text{CH}_3\text{OH}$	$2 \cdot 10^9$
27	$\text{CH}_3\text{I}^+ + \text{OH}^- \rightarrow \text{CH}_4\text{OI}$	$1 \cdot 10^{10}$
28	$\text{CH}_3\text{I}^+ + \text{I}^- \rightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{I}_2^-$	$7,7 \cdot 10^9$
29	$\text{CH}_2\text{O} + \text{OH} \rightarrow \text{HCO}$	$1 \cdot 10^9$
30	$\text{Fe}^{3+} + 2*\text{I}^- \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{I}_2^-$	21
31	$\text{CH}_3\text{OH} + \text{OH} \rightarrow \text{CH}_3\text{O}$	$1 \cdot 10^9$
32	$2*\text{CH}_3\text{O} \rightarrow \text{products}$	$1 \cdot 10^9$
33	$\text{Fe}^{3+} + \text{CH}_3\text{O} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{products}$	$1 \cdot 10^9$
34	$\text{H}^+ + \text{CH}_3\text{O} + \text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{CH}_3\text{OH}$	$1 \cdot 10^9$
35	$\text{CH}_3\text{OH} + \text{H} \rightarrow \text{CH}_3\text{O}$	$5 \cdot 10^8$
36	$\text{CH}_3\text{OH} + \text{e}^- \rightarrow \text{H} + \text{CH}_3\text{O}$	$1 \cdot 10^4$
37	$\text{CH}_3 + \text{CH}_3\text{OH} \rightarrow \text{CH}_{4(\text{aq})} + \text{CH}_3\text{O}$	$2 \cdot 10^6$
38	$\text{CH}_3\text{O} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_2\text{O} + \text{OH}$	$4 \cdot 10^4$
39	$\text{CH}_3\text{O} + \text{O}_{2(\text{aq})} \rightarrow \text{products}$	$4,2 \cdot 10^9$
40	$\text{CH}_2\text{O} + \text{e}^- \rightarrow \text{CH}_3\text{O}$	$1 \cdot 10^7$
41	$\text{CH}_2\text{O} + \text{H} \rightarrow \text{HCO}$	$5 \cdot 10^6$

42	$\text{CH}_2\text{O} + \text{CH}_3 \rightarrow \text{CH}_{4(\text{aq})} + \text{HCO}$	$5 \cdot 10^6$
43	$\text{CH}_2\text{O} + \text{O}^- \rightarrow \text{OH}^- + \text{HCO}$	$1 \cdot 10^9$

Таблица А.6 – Константы скорости реакций в газовой фазе [77]

№ п/п	Реакция	Константа скорости (298 К), с <sup>-1</sup> ; л/моль·с	Интервал температур, К	Константа скорости в функции от Т, с <sup>-1</sup> ; л/моль·с; л <sup>2</sup> /моль <sup>2</sup> ·с
1	$\text{O} + \text{O}_2 + \text{M} \rightarrow \text{O}_3 + \text{M}$	$1,32 \cdot 10^8$	200...346	$2,37 \cdot 10^7 \exp(510/T)$ ; M*=Ar(1,0), N <sub>2</sub> (1,6), O <sub>2</sub> (1,7)
2	$\text{O}_3 + \text{O} \rightarrow \text{O}_2 + \text{O}_2$	$5,1 \cdot 10^5$	220...1000	$1,14 \cdot 10^{10} \exp(-2300/T)$
3	$\text{O}_3 + \text{M} \rightarrow \text{O}_2 + \text{O} + \text{M}$	$2,4 \cdot 10^5$	200...1000	$9,9 \cdot 10^{11} \exp(-11400/T)$ ; M=O <sub>2</sub> (0,44), N <sub>2</sub> (0,39), H <sub>2</sub> O(3,9)
4	$\text{O}_3 \xrightarrow{h\nu} \text{O}_2 + \text{O}$	$(3,3 \dots 0,6) \cdot 10^{-5}$ с <sup>-1</sup> (кГр/ч) <sup>-1</sup>	290...423	$(2,4 \cdot 0,4) \cdot 10^{-4}$ (353 K); $(7,6 \cdot 1,4) \cdot 10^{-4}$ (403 K)
5	$\text{O}_3 \rightarrow \text{O}_2 + \text{O}$ ( $2\text{O}_3 \rightarrow 3\text{O}_2$ )	$2,4 \cdot 10^{-4}$ с <sup>-1</sup> (363 K)	200...336	$3,64 \cdot 10^{10} \exp(-13500/T)$
6	$3\text{O}_2 \xrightarrow{h\nu} 2\text{O}_3$	$(7,0 \cdot 1,0) \cdot 10^{-11}$ л/моль·с (кГр/ч)	290...423	$(5,4 \cdot 0,8) \cdot 10^{-11}$ л/моль·с (кГр/ч) (353 K)
7	$\text{O}_3 + \text{H} \rightarrow \text{OH} + \text{O}_2$	$1,68 \cdot 10^{10}$	220...360	$8,4 \cdot 10^{10} \exp(-480/T)$
8	$\text{O} + \text{H}_2 \rightarrow \text{OH} + \text{H}$	$1,58 \cdot 10^3$	400...2000	$1,8 \cdot 10^7 \cdot T \cdot \exp(-4480/T)$
9	$\text{O}_3 + \text{OH} \rightarrow \text{HO}_2 + \text{O}_2$	$4,0 \cdot 10^7$	220...450	$1,14 \cdot 10^9 \exp(-1000/T)$
10	$\text{O}_3 + \text{HO}_2 \rightarrow \text{OH} + 2\text{O}_2$	$8,4 \cdot 10^5$	250...400	$8,4 \cdot 10^6 \exp(-600/T)$
11	$\text{O} + \text{OH} \rightarrow \text{O}_2 + \text{H}$	$2,2 \cdot 10^9$	220...500	$1,38 \cdot 10^{10} \exp(110/T)$
12	$\text{O}_3 + \text{NO} \rightarrow \text{NO}_2 + \text{O}_2$	$1,1 \cdot 10^7$	195...304	$1,1 \cdot 10^9 \exp(-1370/T)$
13	$\text{O} + \text{NO} \rightarrow \text{NO}_2 + h\nu$	$2,52 \cdot 10^3$ (300 K)	-	отсутствует
14	$\text{O} + \text{NO}_2 \rightarrow \text{NO} + \text{O}_2$	$6,2 \cdot 10^9$	250...350	$3,9 \cdot 10^9 \exp(120/T)$
15	$\text{O} + \text{NO}_3 \rightarrow \text{NO}_2 + \text{O}_2$	$1 \cdot 10^{10}$ (300 K)	-	отсутствует
16	$\text{O} + \text{HO}_2 \rightarrow \text{OH} + \text{O}_2$	$3,4 \cdot 10^{10}$	200...400	$1,6 \cdot 10^{10} \exp(224/T)$
17	$\text{O} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{OH} + \text{OH}$	$2,8 \cdot 10^{-3}$	300...2000	$6,6 \cdot 10^{10} \exp(-9240/T)$

№ п/п	Реакция	Константа скорости (298 К), с <sup>-1</sup> ; л/моль·с	Интервал температур, К	Константа скорости в функции от Т, с <sup>-1</sup> ; л/моль·с; л <sup>2</sup> /моль <sup>2</sup> ·с
18	$\text{NO}_2 + \text{O}_2 \rightarrow \text{NO} + \text{O}_3$	$1,63 \cdot 10^{-28}$	195...304	$1,7 \cdot 10^9 \exp(-25400/T)$
19	$\text{N} + \text{O}_2 \rightarrow \text{NO} + \text{O}$	$1,7 \cdot 10^2$	300...3000	$6,6 \cdot 10^6 \exp(-3150/T)$
20	$\text{NO} + \text{O} + \text{M} \rightarrow \text{NO}_2 + \text{M}$	$2,57 \cdot 10^{10}$	200...500	$1,1 \cdot 10^9 \exp(940/T);$ $\text{M} = \text{O}_2 (1,0), \text{N}_2 (1,4)$
21	$\text{NO}_2 + \text{O}_3 \rightarrow \text{NO}_3 + \text{O}_2$	$1,94 \cdot 10^4$	230...360	$7,2 \cdot 10^7 \exp(-2450/T)$
22	$\text{NH}_2 + \text{O} \rightarrow \text{HN} + \text{OH}$	$2,1 \cdot 10^9$ (300 К)	-	отсутствует
23	$\text{NH}_2 + \text{O}_3 \rightarrow \text{продукты}$	$1,05 \cdot 10^8$	250...380	$3,0 \cdot 10^9 \exp(-1000/T)$
24	$\text{NH}_3 + \text{O} \rightarrow \text{OH} + \text{NH}_2$	$5,95 \cdot 10^4$	300...1000	$1,5 \cdot 10^9 \exp(-3020/T)$
25	$\text{HNO}_3 + \text{O} \rightarrow \text{OH} + \text{NO}_3$	$< 9 \cdot 10^6$ (300 К)	-	отсутствует
31	$\text{I}_2 + \text{H}_2 \rightarrow 2\text{HI}$	$4,6 \cdot 10^{-19}$	290...400	$1 \cdot 10^{11} \exp(-20131/T)$
32	$2\text{HI} \rightarrow \text{H}_2 + \text{I}_2$	$2,3 \cdot 10^{-22}$	290...400	$(6,0-9,2) \cdot 10^{10} \cdot \exp(-22256/T)$
33	$\text{I}_2 \rightarrow \text{I} + \text{I}$	$6,2 \cdot 10^{-12}$	270...1000	$4,8 \cdot 10^5$ (1000 К)
34	$I_2 \xrightarrow{h\nu} I + I$	$2,8 \cdot 10^{-3}$ с <sup>-1</sup> (кГр/ч) <sup>-1</sup>	-	отсутствует
35	$\text{I} + \text{I} \rightarrow \text{I}_2$	$1,0 \cdot 10^{10}$	-	$1,3 \cdot 10^{10}$ (1000 К)
36	$\text{I}_2 + 2\text{NO} \rightarrow 2\text{NOI}$	$2,345 \cdot 10^3$ л <sup>2</sup> /моль <sup>2</sup> ·с	-	отсутствует
37	$2\text{NOI} \rightarrow \text{I}_2 + 2\text{NO}$	0,344 л/моль·с	-	отсутствует

## ПРИЛОЖЕНИЕ Б

(справочное)

### Термины и определения для модели рН

#### **Б.1 Активность, коэффициент активности [27-30]**

Активность – это понятие, отражающее изменение аналитической концентрации при переходе от идеальных систем к реальным системам. Активность есть функция концентрации, она отличается от концентрации на множитель, называемый коэффициентом активности:

$$a = \gamma C. \quad (\text{Б.2})$$

Коэффициент активности определяется потенциальной энергией вещества, которая увеличивается с ростом концентрации за счет сил взаимодействия между молекулами.

В качестве исходного или стандартного состояния для коэффициентов активности предложено выбрать бесконечно разбавленный раствор, т.е. состояние, при котором концентрация стремится к нулю, а  $\gamma \rightarrow 1,0$ . Выбор бесконечно разбавленного раствора в качестве стандартного вносит неопределенность в величины концентраций растворенных веществ. Поэтому в качестве стандартного выбирается состояние гипотетического раствора, в котором одновременно концентрация, активность и коэффициент активности (выраженные в одной шкале концентраций) были бы равны единице.

При определении коэффициента активности необходимо учитывать единицы, в которых выражена концентрация:  $M$  – молярные (моль/л раствора),  $m$  – моляльные (моль/кг растворителя) или  $N$  – мольные доли. Соответственно:

$$\gamma_M = \frac{a}{M}; \gamma_m = \frac{a}{m}; \gamma_N = \frac{a}{N}. \quad (\text{Б.2})$$

Эти коэффициенты активности в общем не равны между собой, кроме очень разбавленных растворов, где  $\gamma_M = \gamma_m = \gamma_N = 1$ . Для одномоляльного (однонормального) водного раствора различие составляет  $\sim 4\%$ .

В растворах электролитов невозможно оценить коэффициенты активности отдельных ионов, поэтому используют так называемые средние коэффициенты активности катионов и анионов.

$$\gamma_{\pm} = \sqrt{\gamma_+ \cdot \gamma_-} - \text{для одно-одновалентных электролитов (1-1 валентных электролитов)} \quad (\text{Б.3})$$

$$\gamma_{\pm} = \sqrt[3]{\gamma_+ \cdot \gamma_-^2} - \text{для дву-одновалентных электролитов (1-2 валентных электролитов)} \quad (\text{Б.4})$$

Коэффициент активности незаряженных частиц (недиссоциированных молекул) мало изменяется с составом раствора и в области умеренных концентраций близок к 1,0.

Активность воды в растворе электролита концентрации <0,1 моль/кг близка к 1,0. В растворе, где мольная доля воды составляет 0,9982, коэффициент активности электролита  $\gamma_{\pm N}=0,9978$ , а активность воды равна 0,996.

Коэффициенты активности ионов зависят от общей концентрации электролитов в растворе, т.е. от ионной силы раствора.

Понятие "ионная сила" введено для выражения зависимости средних коэффициентов активности от общей концентрации электролитов в растворе и их валентности. Ионная сила раствора равна полусумме произведений концентрации ионов на квадраты их валентностей:

$$\mu = \frac{1}{2} \sum C_i z_i^2. \quad (\text{Б.5})$$

Для 1-1 валентных электролитов ионная сила совпадает по величине с их концентрацией. Для 2-1 валентных, 2-2 валентных и т.п. электролитов ионная сила всегда больше концентрации.

Влияние ионной силы раствора на коэффициенты активности ионов описывается рядом уравнений.

Уравнение Дебая-Гюкеля хорошо описывает поведение 1-1 валентных электролитов в растворе с ионной силой не более 0,1:

$$\lg \gamma_{\pm} = - \frac{A |z_1 z_2| \sqrt{\mu}}{1 + Ba \sqrt{\mu}}, \quad (\text{Б.6})$$

где  $|z_1 z_2|$  - абсолютная величина произведения зарядов катиона и аниона;  $A$ ,  $B$  - коэффициенты, зависящие от температуры и диэлектрической проницаемости раствора;  $a$  - ионный параметр, средний диаметр ионной атмосферы,  $\mu$  - ионная сила раствора.

При более высокой ионной силе для расчета коэффициентов активности используют уравнение:

$$\lg \gamma_{\pm} = - \frac{A |z_1 z_2| \sqrt{\mu}}{1 + Ba \sqrt{\mu}} + b \mu, \quad (\text{Б.7})$$

где  $b$  - эмпирический коэффициент, характерный для данного состава раствора. Уравнение применимо в широкой области концентраций и температур.

Приближенное уравнение Дэвиса, где  $b=0,1 |z_1 z_2|$ , применимо для значений ионной силы  $\mu \leq 0,5$ :

$$\lg \gamma_{\pm} = -A|z_+ z_-| \frac{\sqrt{\mu}}{1+\sqrt{\mu}} + 0,1|z_1 z_2|\mu. \quad (\text{Б.8})$$

Значения  $A$  и  $B$  для водных 1-1 валентных электролитов (и многовалентных электролитов) табулировано в функции от температуры [27,30];  $A \approx 0,5$ ;  $B \approx 1$  (25 °C).

В смеси электролитов:

$$\lg \gamma_{cpedn} = \frac{1}{2} [\lg \gamma_{KCl} + \lg \gamma_{KNO_3}]. \quad (\text{Б.9})$$

## Б.2 Ионное произведение воды [27, 28, 30]

Ионизация воды, являющейся очень слабой кислотой, может быть представлена в виде:



или в краткой форме:



Термодинамическая константа этого равновесия:

$$K_w = \frac{\gamma_{H^+} \gamma_{OH^-} m_{H^+} m_{OH^-}}{a_{H_2O}}, \quad (\text{Б.12})$$

где  $\gamma_{H^+}, \gamma_{OH^-}$  - константы активности ионов  $\text{H}^+$  и  $\text{OH}^-$ ;  $m_{H^+}, m_{OH^-}$  - моляльные концентрации ионов  $\text{H}^+$  и  $\text{OH}^-$ .

Предельное значение константы  $K_w$  наблюдается при ионной силе раствора, равной нулю, когда активности ионов примерно равны их концентрациям (здесь и далее по тексту концентрация дана в моляльных единицах, моль/кг растворителя, и обозначается  $[\text{H}^+]$  и т.п.), а активность воды близка к единице:

$$K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-]. \quad (\text{Б.13})$$

Это выражение называют ионным произведением воды,  $K_w$  – константой ионизации воды. Наиболее точное значение ионного произведения воды при 298 К и  $\mu=0$  равно:

$$K_w = (1,008 \cdot 0,001) \cdot 10^{-14}.$$

Константа ионизации воды возрастает с повышением температуры и ионной силы раствора. В чистой воде концентрации ионов  $\text{H}^+$  и  $\text{OH}^-$  равны и  $pH$  чистой воды при 298 К равен 7,00, а  $pK_w = 13,997 \dots 14,000$  ( $pK_w = -\lg K_w$ ).

## Б.3 Константы диссоциации, ионизации, равновесия и гидролиза [27-31]

Диссоциация любой кислоты,  $\text{HX}$ , в водном растворе протекает по уравнению:



или в краткой форме:



Сильные кислоты в разбавленных растворах диссоциированы практически нацело, так же, как и сильные основания ( $\text{NaOH}$ ,  $\text{KOH}$  и т.п.):



Термодинамическая константа ионизации слабой кислоты, например, уксусной ( $\text{HAc}$ ), которая ионизируется лишь частично, имеет вид:

$$K_a = \frac{\gamma_{\text{H}^+} m_{\text{H}^+} \gamma_{\text{Ac}^-} m_{\text{Ac}^-}}{a_{\text{HAc}}}, \quad (\text{Б.17})$$

где  $\gamma$  - коэффициент активности ионов,  $m$  – моляльные концентрации,  $a_{\text{HAc}}$  – активность недиссоциированной  $\text{HAc}$ .

$$pK_a = -\lg K_a. \quad (\text{Б.18})$$

Слабая кислота, например, борная, может диссоциировать в соответствии с реакцией:



или претерпевать гидролиз (взаимодействие с водой):



Термодинамическая константа реакции гидролиза,  $K_{xy}$ , равна:

$$K_{xy} = \frac{a_{\text{B}(\text{OH})_4^-} a_{\text{H}^+}}{a_{\text{H}_3\text{BO}_3} a_{\text{H}_2\text{O}}} = K_a K_{\text{гидрат}}, \quad (\text{Б.21})$$

где  $a_{\text{H}_2\text{O}} \approx 1$ ;  $K_{\text{гидрат}}$  – описывает равновесие гидратации аниона  $\text{H}_2\text{BO}_3^-$ .

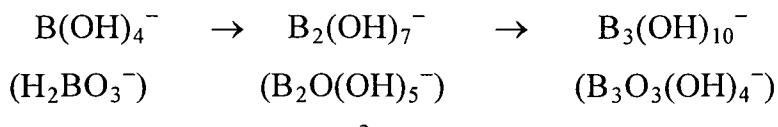
Борная кислота при концентрации ее в растворе более 0,1 моль/кг быстро и обратимо образует полибораты, которые гидролизуются по реакции:



$$K_{xy} = \frac{a_{\text{B}_x\text{O}_z(\text{OH})_{3x+y-2z}} a_{\text{H}^+}^y}{a_{\text{B}(\text{OH})_3}^x}, \quad (\text{Б.23})$$

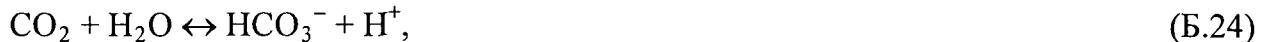
где  $x$  – число атомов бора в полиборате,  $y$  – заряд аниона полибората.

В растворах борной кислоты концентрации 0,05...0,3 моль/кг образуются, в основном, три полибората ( $xy = 11; 21; 31$ ):



Тетраборат,  $\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4^{2-}$ , образуется в более концентрированных растворах.

Ионизация растворенного в воде  $\text{CO}_2$  протекает по реакциям:



Константа ионизации  $\text{CO}_2$  в воде по первой ступени:

$$K_{a_1} = \frac{a_{\text{HCO}_3^-} a_{\text{H}^+}}{a_{\text{CO}_2}}, \quad (\text{Б.26})$$

по второй:

$$K_{a_2} = \frac{a_{\text{CO}_3^{2-}} a_{\text{H}^+}}{a_{\text{HCO}_3^-}}. \quad (\text{Б.27})$$

Ионизация слабого основания, например,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{N}_2\text{H}_4$ , обусловлена взаимодействием с водой:



$$K_b = \frac{a_{\text{NH}_4^+} a_{\text{OH}^-}}{a_{\text{NH}_3} a_{\text{H}_2\text{O}}}; (a_{\text{H}_2\text{O}} = 1). \quad (\text{Б.29})$$

В то же время, ион  $\text{NH}_4^+$  может рассматриваться как кислота:



$$K_a = \frac{a_{\text{NH}_3} a_{\text{H}_3\text{O}^+}}{a_{\text{NH}_4^+} a_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{K_w}{K_b}, \quad (\text{Б.31})$$

и

$$pK_a + pK_b = pK_w. \quad (\text{Б.32})$$

#### Б.4 Стандартизация значений констант равновесия реакций [30]

Значения констант равновесия реакций зависят от ионной силы раствора и от температуры, но не зависят от давления. Для разбавленных растворов используют значения констант, пересчитанные на  $\mu=0$  с учетом коэффициентов активности ионов, но, если в растворе присутствуют ионы различного типа и для каждого типа ионов рассчитывают  $\gamma_i$  из  $\gamma_{\square}$ , в сумме получают большие ошибки. Предпочтительнее проводить пересчет значений констант равновесия, определенных при разных  $\mu$ , на нулевую ионную силу по уравнению Дебая-Гюкеля. Графическая экстраполяция зависимости  $\lg K$  от  $\sqrt{\mu}$  допустима только для низких  $\mu$  (до  $\mu=0,01$ ). Температурная зависимость констант равновесия задается аппроксимирующим уравнением типа:

$$\lg K^0 = a + b/T + cT^2,$$

наиболее точно описывающим экспериментальные данные. Тогда погрешности расчетных значений констант близки к экспериментальным погрешностям.

$pH$  – показатель активности ионов водорода в водном растворе. Эта величина является отрицательным логарифмом активности ионов  $H^+$ :

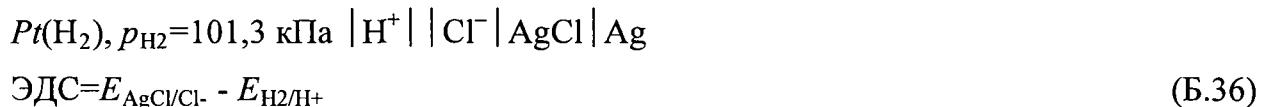
$$pH = -\lg a_{H^+} \quad (Б.34)$$

В разбавленных растворах справедливо приближенное уравнение

$$pH = -\lg [H^+] \quad (Б.35)$$

## Б.5 Стандартизация значений pH [39,30]

Согласно Стокгольмской конвенции, принятой ИЮПАК в 1953 г., за нуль отсчета потенциалов принят потенциал стандартного водородного электрода ( $p_{H_2}=101,3$  кПа,  $a_{H^+}=1$ ) при всех температурах. Электродный потенциал определяется как ЭДС элемента, в котором слева расположен стандартный водородный электрод, справа – рассматриваемый электрод:



Если  $E_{H_2/H^+}=0$ , то ЭДС соответствует потенциалу хлорсеребряного электрода (+0.222 В).

Условная шкала активности водородных ионов тесно связана с водородной шкалой электродных потенциалов, поэтому при каждой температуре существует своя шкала активности  $H^+$ -ионов.

При таком выборе нуля отсчета потенциала водородного электрода трудно сравнивать активности  $H^+$ -ионов в растворах при разных температурах, так как каждая из них измерена по своей шкале. Однако в настоящее время это единственный способ с минимальной ошибкой, т.е. в цепях без переноса, определить инструментально активность водородных ионов, что позволяет стандартизировать величины  $pH$  разных растворов при каждой данной температуре.

Большинство экспериментальных измерений  $pH$  основано на измерении ЭДС цепей из водородного электрода и электрода сравнения. В результате определяют лишь произведение активностей катиона и аниона, поэтому вводят среднеионные коэффициенты активности  $\gamma_{\square}$  и за активность водородных ионов принимают величину  $a_{H^+} = m_{H^+} \gamma_{\pm}$  ( $m_{H^+}$  – молярная концентрация ионов  $H^+$ ).

В настоящее время создана система буферных растворов с определенными значениями  $pH$  при температурах 0...250 °C, которые приняты в качестве эталонов НБС

США и ГОСТом. Эти растворы применяют для калибровки стеклянных электродов, используемых для определения  $pH$ . Все буферные растворы имеют  $\mu < 0,1$ , значения  $pH = 2,5 \dots 11,5$  и обеспечивают достаточно точное определение  $pH$ , если диффузионный потенциал невелик. В изотермических ячейках на границе насыщенного раствора  $KCl$  с разбавленными растворами  $NaCl$ ,  $HCl$ ,  $HClO_4$  ( $0,01 \dots 0,1$  моль/кг) диффузионный потенциал не превышает  $7 \dots 8$  мВ в интервале температур  $25 \dots 150$  °C.

В неизотермических ячейках возникает термодиффузионный потенциал жидкостного соединения полуэлементов (на солевом мостике), который может достигать  $0,97$  мВ/К.

### **Б.6 Распределение веществ в системе газ (пар) – водный раствор; константа Генри [32,39]**

Химический потенциал летучего компонента в газовой фазе и водном растворе:

$$\mu_{i(gas)} = \mu_{i(gas)}^0 + RT \ln p_i, \quad (B.37)$$

где  $p_i$  - парциальное давление растворенного газа.

$$\mu_{i(p-p)} = \mu_{i(p-p)}^0 + RT \ln N_i, \quad (B.38)$$

где  $N_i$  - мольная доля вещества в растворе.

При равновесии:

$$RT \ln(p_i / N_i) = \mu_{i(p-p)}^0 - \mu_{i(gas)}^0 = const(T, p) \quad (B.39)$$

Отсюда закон Генри для идеального газа:

$$p_i = H_i N_i, \quad (B.40)$$

где  $H_i$  – константа (коэффициент) Генри, равная:

$$H_i = \exp\left(\frac{\mu_{i(p-p)}^0 - \mu_{i(gas)}^0}{RT}\right) \quad (B.41)$$

По закону Рауля-Генри (для идеального газа и идеального раствора) парциальное давление растворенного летучего вещества (газа) равно давлению его насыщенного пара, умноженному на мольную долю вещества в растворе:

$$p_i = p_i^0 N_i; \quad N_i = c_i V_S / 1000, \quad (B.42)$$

где  $c_i$  – концентрация  $i$ -го вещества в растворе, моль/л;  $V_S$  – мольный объем растворителя.

По закону Дальтона давление смеси газов, не взаимодействующих химически, равно сумме парциальных давлений газов, составляющих смесь.

Таблица Б.1 – Константы диссоциации (или гидролиза) кислот и оснований и зависимость их от температуры

Соединение	Реакция диссоциации или гидролиза	Константа	Коэффициенты уравнения $pK = A_1/T - A_2 + A_3 T$			Дополнительный член $pK = f(T)$	T, K, ионная сила ( $\mu$ )
			A <sub>1</sub>	A <sub>2</sub>	A <sub>3</sub>		
$H_3BO_3$	$xB(OH)_3^+ + yH_2O \rightarrow H^+ + [B_x(OH)_{3x+y}]^{y-}$	$pK_{11}$	2237,94	3,305	0,016883	нет	до 363
		$pK_{11} - pK_w$	1573,21	-	28,606	0,012078	$13,226 \lg T$ $\mu=0$ до 573
		$pK_{21} - pK_w$	2756,10	-	18,966	отсутст.	$-5,835 \lg T$ до 573
		$pK_{31} - pK_w$	3339,50	-	8,084	отсутст.	$-1,497 \lg T$ до 573
		$pK_{11}$	2063,76	2,106	0,01484	-	298...423
$H_2O$	$H_2O \rightarrow H^+ + OH^-$	$pK_w$	экспериментальные данные				$\mu=0$
			экспериментальные данные				$\mu=0,1$
							$\mu=0,5$
			4471,33	6,0846	0,017053	-	$\mu=0$
			4466,2	5,941	0,016638	-	до 423
$CH_3COOH$	$CH_3COOH \rightarrow CH_3COO^- + H^+$	$pK_{дис}$	1170,48	3,1649	0,0134	-	$\mu \rightarrow 0$ до 373
			2191,0	44,931	-	$17,11 \lg T$	

Соединение	Реакция диссоциации или гидролиза	Константа	Коэффициенты уравнения $pK = A_1/T - A_2 + A_3 T$			Дополнительный член $pK = f(T)$	T, K, ионная сила ( $\mu$ )
			$A_1$	$A_2$	$A_3$		
HCOO H	$\text{HCOOH} \rightarrow \text{HCOO}^- + \text{H}^+$	$pK_{\text{дис}}$	1342,85	5,2743	0,015168	-	$\mu \rightarrow 0$
$\text{H}_2\text{CO}_3$	$\text{H}_2\text{CO}_3 \rightarrow \text{HCO}_3^- + \text{H}^+$	$pK_1$	3404,71	14,8435	0,032786	-	$\mu \rightarrow 0$
			2919,3	11,35	0,02654	-	25...150 °C
						-	эксперимент
	$\text{HCO}_3^- \rightarrow \text{CO}_3^{2-} + \text{H}^+$	$pK_2$	2902,39	6,4980	0,02379	-	$\mu \rightarrow 0$
			3171,25	8,153	0,02643	-	25...150 °C
$\text{NH}_4^+$	$\text{NH}_4^+ \rightarrow \text{NH}_3 + \text{H}^+$	$pK_1$	2835,76	0,6322	0,001225	-	$\mu \rightarrow 0$ 25...50 °C
			2835,76	0,7090	0,001225	-	50...150 °C
	$\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$	$pK_{\text{дис}}$	1635,57	5,4594	0,015828	-	$\mu \rightarrow 0$ 25...50 °C
			1635,57	5,3756	0,015828	-	50...150 °C
$\text{N}_2\text{H}_5^+$	$\text{N}_2\text{H}_5^+ \rightarrow \text{N}_2\text{H}_4 + \text{H}^+$	$pK_1$	отсутствует				$\mu \rightarrow 0$
	$\text{N}_2\text{H}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{N}_2\text{H}_5^+ + \text{OH}^-$	$pK_{\text{дис}}$	отсутствует				$\mu \rightarrow 0$