

离子碘向元素碘转化行为模型研究

付亚茹, 高圣钦, 梅其良, 孙大威

上海核工程研究设计院有限公司, 上海

Email: fuyr@snerdi.com.cn

收稿日期: 2020年10月7日; 录用日期: 2020年10月23日; 发布日期: 2020年10月30日

摘要

在辐照条件下, 溶液中会发生离子碘(I⁻)向元素碘(I₂)的转化现象, 导致I₂从溶液中挥发出来, 从而对事故源项产生重要影响, 该现象在核电厂的事故源项分析中得到了极大的关注。本文对无辐照条件、辐照条件的碘化学模型进行了归纳总结, 对美国核管会NUREG/CR-5950中的公式推导及反应率常数进行了介绍, 可用于支持确定论事故后果分析, 最后给出了总结和后续研究建议。

关键词

核电厂, 辐照, 事故, 离子碘向元素碘转化, 模型, 转化份额

Study on Models for the Conversion Behavior of Iodine Ions to Elemental Iodine in Aqueous Solutions

Yaru Fu, Shengqin Gao, Qiliang Mei, Dawei Sun

Shanghai Nuclear Engineering Research & Design Institute, Shanghai

Email: fuyr@snerdi.com.cn

Received: Oct. 7th, 2020; accepted: Oct. 23rd, 2020; published: Oct. 30th, 2020

Abstract

Radiolytic conversion of iodine ions (I⁻) to elemental iodine (I₂) occurs in aqueous solutions under radiation, resulting in the escape of I₂ from the solution. This phenomenon could influence the accident source term significantly so that it has to be considered seriously when performing acci-

dent source term analysis. In this paper, the iodine chemical model without irradiation condition and irradiation condition is summarized. The formula promotion and reaction rate constant in NUREG/CR-5950 of Nuclear Regulatory Commission of the United States are introduced, which can be used to support deterministic accident consequence analysis. Finally, a summary and suggestions for further research are given.

Keywords

Nuclear Power Plant, Radiation, Accident, Conversion of I^- to I_2 , Models, Conversion Fraction

Copyright © 2020 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

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



Open Access

1. 引言

事故条件下,对反应堆安全壳内碘化学进行分析是很重要的。在裂变产物中大量存在碘元素,其同位素元素将产生大剂量的辐射影响;且在一定条件下,极易挥发释放到环境中,从而对人类健康造成不可挽回的伤害。所以对于反应堆安全分析来说,准确估计安全壳内挥发性物质的化学形式、浓度及分布是十分有必要的。

在不同的反应堆系统和材料中,碘元素可以通过多种途径进行化学物理反应,其整体行为是非常复杂的。关于事故条件下水溶液中碘离子辐解分布已有大量的实验研究,研究表明,反应堆水环境中的碘离子(I^-)在特定的条件下可以转化为挥发性的元素碘(I_2),元素碘挥发进入空气中成为气载放射源。为了完整的评估碘的综合影响,由于池水的pH、温度、初始碘浓度,有机物含量等条件都会在一定程度上影响该转化效应,多种条件的相互影响更使转化复杂化。

目前,研究者对碘辐射化学反应中各因素(如pH、初始碘浓度、剂量率、温度、溶解气体和杂质等)的影响开展了大量工作[1]-[6],还对碘的辐射化学行为进行建模,并为此开发了一些计算机代码或反应数据库,如LIRIC [7]、KICHIN [8]。这些工具包括相对大量的基本反应,如水的辐射分解和碘与自由基的反应等,研究者一般将其被称为“机械”模型。另一种“半经验”模型也被应用于模拟中。

另一方面,在综合严重事故模拟软件(COCOSYS [9]、MAAP [10]、ASTEC [11])的源项评估中,碘在安全壳中的化学行为大多被忽略或被简单的假设。这些代码最初是在20世纪80年代被开发,由于当时对碘化学的认识还有限,目前仍存在很大的不确定性,一些代码包括碘化学模型,目前还处于实验或发展阶段,有待进一步验证。

根据已有的反应堆碘化学的研究中,可以建立两类碘化学系统:1)无辐照下的碘化学系统;2)有辐照下的放射性碘化学。有辐照下的碘化学系统在无辐照系统的基础上,将产生新的反应通道,对碘转化效应产生重要影响。但同时,有辐照下的系统分析又离不开无辐照系统的理论基础。本文将对无辐照条件、辐照条件的碘化学模型进行归纳总结,对美国核管会NUREG/CR 5950 [12]中的公式推导及反应率常数进行了介绍,并给出了总结和后续建议。

2. 无辐照条件下的碘化学模型

碘元素的化合价在-1到+7价之间变化,在水中,主要有 I^- 、 I_2 、HOI、 HIO_2 、 IO_2 、 HIO_3 、 HIO_4 。其中+7价的化合物化学性质较为稳定,比较难被氧化和缓解,所以暂不考虑其化学变化。碘元素在无辐

照水溶液中的完整行为模型可以用水解反应(1), 电离(2)和歧化反应(4)等来描述[13]:

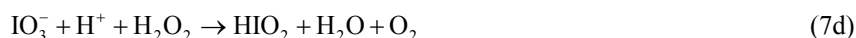
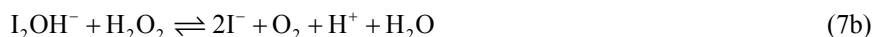


其中分子碘的水解反应是最重要的热反应之一, 而次碘酸和次碘根离子的歧化反应进一步促进了分子碘浓度的减小, 使整个反应向右进行。

对于无辐照条件下的基础完整反应关系也在图 1 中给出。反应(1)~(4)足够完整的来描述纯水中的碘化学反应关系。除上述基本的反应外, 图 1 中还描述了其他的附加反应, 包含 I_2OH^- , H_2OI^+ 等其它碘化合物。

3. 辐照条件下的碘水化学模型

当加入辐照条件后, 水中会产生过氧化氢(H_2O_2)、自由基产物(OH^\cdot , H^\cdot)等, 其中自由基产物的浓度非常低, 约 10^{-10}M 或更低, 而过氧化氢则会增加到与水池内碘化物相当的浓度(10^{-4} 到 10^{-6}M)。最终达到的浓度取决于辐照剂量以及与溶液中其他物质的反应程度。因为溶液中过氧化氢的存在, 在反应中引入新的氧化还原反应, 包括:



氧化反应包括:



辐照的溶液中, 整体的碘化学关系见图 2。在众多反应关系中, 重点关注次碘酸和双氧水之间的还原反应(5)和(6), 此反应与氧化反应(4)形成竞争反应, 抑制了 HIO_3 的形成, 并很大程度上影响了分子碘的浓度大小, 进而影响了碘离子向分子碘的转化份额。

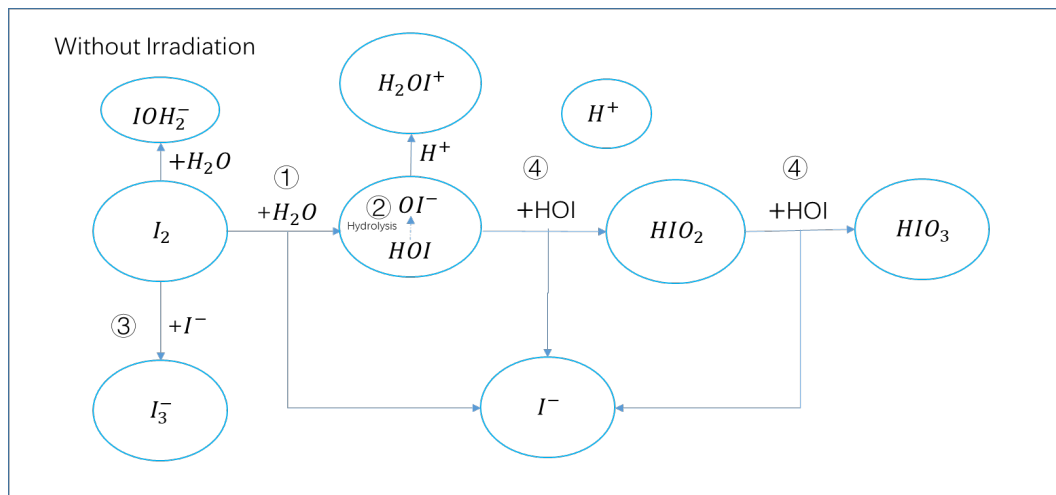


Figure 1. Diagram of iodine compounds in solution without irradiation
 图 1. 无辐照条件下溶液中碘化合物关系图

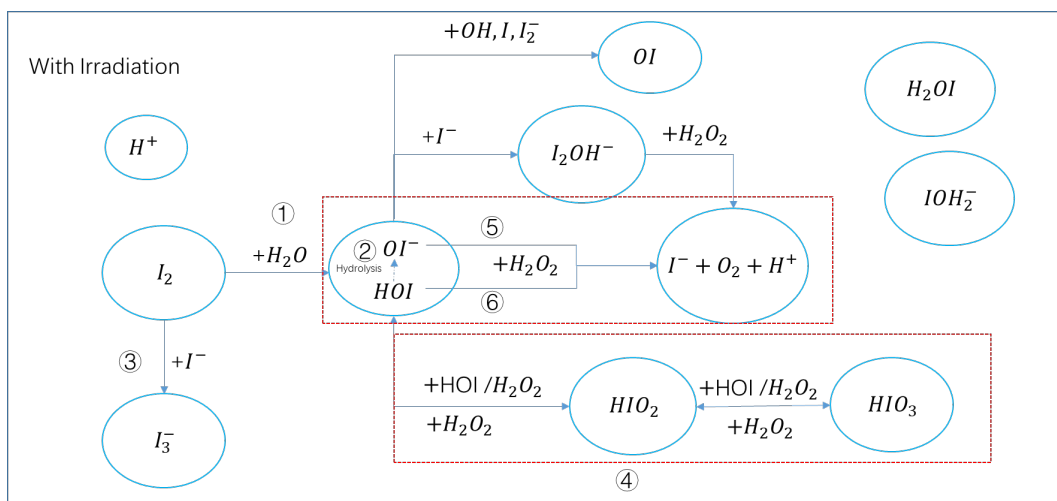


Figure 2. Diagram of iodine compounds in solution under irradiation condition
 图 2. 辐照条件下溶液中碘化合物关系图

4. NUREG/CR-5950 中推荐的模型及反应率常数

Abel [12]提出了在辐照环境下， I^- 、 I_2 和 H^+ 之间存在以下关系式，：

$$\frac{[H^+]^2 \times [I^-]^2}{[I_2]} = a + b \times [H^+] \tag{9}$$

式中， $[]$ 代表该括号内粒子的浓度(mol/L)， a 、 b 为与温度有关的常数(25℃时， $a = 6.05 \times 10^{-14}$ ， $b = 1.47 \times 10^{-9}$)。

已知溶液的 pH 值时， H^+ 的浓度可由下式计算得到：

$$[H^+] = 10^{-pH} \tag{10}$$

其推导过程从 I^- 与 H_2O_2 的各反应平衡中得到，如下：

① 反应率描述方程

对于氧化反应:



$$\text{有 } r_1 = k_1 \times [\text{I}^-] \times [\text{H}_2\text{O}_2] \quad (12)$$

对于还原反应:



$$\text{有 } r_2 = k_6 \times [\text{HIO}] \times [\text{H}_2\text{O}_2] + k_5 \times [\text{IO}^-] \times [\text{H}_2\text{O}_2] \quad (15)$$

式中, r_1 为氧化反应(11)的反应速率, r_2 为还原反应(13)和(14)的总反应速率, k_1 为反应(11)的反应率常数, k_5 、 k_6 分别为反应(13)和(14)的反应率常数。

② 稳定状态意味着氧化反应和还原反应的反应率相同, 即 $r_1 = r_2$, 所以有:

$$k_1 \times [\text{I}^-] \times [\text{H}_2\text{O}_2] = k_6 \times [\text{HIO}] \times [\text{H}_2\text{O}_2] + k_5 \times [\text{IO}^-] \times [\text{H}_2\text{O}_2] \quad (16)$$

等式两边除去相同的双氧水浓度, 有:

$$k_1 [\text{I}^-] = k_6 [\text{HIO}] + k_5 [\text{IO}^-] \quad (17)$$

③ 次碘酸浓度的推导

根据反应关系式(1)和(2)可以得到:

$$[\text{HIO}] = K_1 \times \frac{[\text{I}_2]}{[\text{H}^+] \times [\text{I}^-]} \quad (18)$$

$$[\text{IO}^-] = \frac{K_2 \times [\text{HIO}]}{[\text{H}^+]} = \frac{K_2 \times K_1 \times [\text{I}_2]}{[\text{H}^+]^2 \times [\text{I}^-]} \quad (19)$$

其中,

K_1 为反应(2)的平衡常数;

K_2 为反应(1)的平衡常数。

④ 将式(18)和(19)带入式(17), 得到:

$$k_1 \times [\text{I}^-] = k_6 \times \frac{K_1 \times [\text{I}_2]}{[\text{H}^+] \times [\text{I}^-]} + k_5 \times \frac{K_2 \times K_1 \times [\text{I}_2]}{[\text{H}^+]^2 \times [\text{I}^-]} = K_1 \times \frac{[\text{I}_2]}{[\text{H}^+]^2 \times [\text{I}^-]} \times (k_6 \times [\text{H}^+] + k_5 \times K_2) \quad (20)$$

进一步简化得到方程(9)的形式

$$\frac{[\text{H}^+]^2 \times [\text{I}^-]^2}{[\text{I}_2]} = \frac{K_1}{k_1} \times (k_6 \times [\text{H}^+] + k_5 \times K_2) \quad (21)$$

⑤ 根据方程形式得到:

$$a = \frac{K_1 \times K_2 \times k_5}{k_1} \quad (22)$$

$$b = \frac{K_1 \times k_6}{k_1} \quad (23)$$

这些反应平衡常数的值在 25°C 下较好获得, 且有较多研究围绕类常数进行了测量, 表 1 给出 NURER/CR-5950 [2] 中引用的数据及其来源。根据已知反应常数, 得到 $a = (6.05 \pm 1.83) \times 10^{-14}$, $b = 1.47 \times 10^{-9}$ 。最后根据已知的 $[H^+]$ 和 $[I^-]$ 浓度, 就可根据方程式(9)计算稳定状态下 $[I_2]$ 浓度以及碘离子转化率 F (表 1)。

Table 1. The reaction constants quoted in NUREG-5950
表 1. NUREG-5950 中引用的各反应常数

方程	参数	数值($t = 25^\circ\text{C}$)	作者	年份
$I^- + H_2O_2 \rightarrow IO^- + H_2O$	k_1	0.012 L/mol·s	H. A. Liebhafsky	1932
$IO^- + H_2O_2 \rightarrow I^- + O_2 + H_2O$	k_5	$(6.6 \pm 2.0) \times 10^7$ L/mol·s	H. Shiraishi	1992
$HOI + H_2O_2 \rightarrow H^+ + I^- + O_2 + H_2O$	k_6	37 L/mol·s	H. A. Liebhafsky	1932
$I_2 + H_2O \rightleftharpoons HOI + I^-$	K_1	4.77×10^{-13}	D. A. Palmer	1985
$HIO \rightleftharpoons IO^- + H^+$	K_2	2.31×10^{-11}	M. Eigen	1962
$a = \frac{K_1 \times K_2 \times k_5}{k_1}$	a	$(6.05 \pm 1.83) \times 10^{-14}$	C. F. Weber	1992
$b = \frac{K_1 \times k_6}{k_1}$	b	1.47×10^{-9}	C. F. Weber	1992

5. 总结与建议

本文对无辐照条件、辐照条件的碘化学模型进行了归纳总结, 对美国核管会 NUREG/CR 5950 中的公式推导及反应率常数进行了介绍, 并给出了总结和后续建议, 可用于支持确定论事故后果分析。

国际上各主要事故分析软件中考虑的离子碘向元素碘转化模型所考虑的化学反应是有所不同, 但重点关注的反应是一致的; 各数学模型中的反应率常数或平衡常数是有一定的差别的, 后续可重点对反应的反应率常数或平衡常数进行进一步的研究, 重点关注温度的影响, 用于模型改进。

参考文献

- [1] Allelein, H.J., Neu, K., Van Dorselaere, J.P., Müller, K., Kostka, P., Barnak, M., Matejovic, P., Bujan, A. and Slaby, J. (2003) European Validation of the Integral Code ASTEC (EVITA). *Nuclear Engineering and Design*, **221**, 95. [https://doi.org/10.1016/S0029-5493\(02\)00346-1](https://doi.org/10.1016/S0029-5493(02)00346-1)
- [2] Whitman, W.G. (1923) A Preliminary Experimental Confirmation of the Two-Film-Theory of Gas Adsorption. *Chemical and Metallurgical Engineering*, **29**, 146.
- [3] Clement, B., Cantrel, L., Ducros, G., Funke, F., Herranz, L., Rydl, A., Weber, G. and Wren, C. (2007) State of the Art Report on Iodine Chemistry. Organisation for Economic Co-Operation and Development Nuclear Energy Agency Committee on the Safety of Nuclear Installations.
- [4] Cantrel, L. and March, P. (2006) Mass Transfer Modeling with and without Evaporation for Iodine Chemistry in the Case of a Severe Accident. *Nuclear Technology*, **154**, 170. <https://doi.org/10.13182/NT06-A3726>
- [5] Perry, R.H. and Green, D.W. (1997) Perry's Chemical Engineers' Handbook. 7th Edition, McGraw-Hill, New York.
- [6] Bosland, L., Funke, F., Girault, N. and Langrock, G. (2008) PARIS Project: Radiolytic Oxidation of Molecular Iodine in Containment during a Nuclear Reactor Severe Accident. Part 1. Formation and Destruction of Air Radiolysis Products—Experimental Results and Modelling. *Nuclear Engineering and Design*, **238**, 3542. <https://doi.org/10.1016/j.nucengdes.2008.06.023>
- [7] Beahm, E.C., Shockley, W.E. and Weber, C.F. (1986) Chemistry and Transport of Iodine in Containment. *Proc. Symp. Source Term Evaluation for Accident Conditions*, Columbus, Ohio, 28 October-1 November 1985, International Atomic Energy Agency, 479.
- [8] Postma, A.K. and Zadoyski, R.W. (1972) Review of Organic Iodide. Formation under Accident Conditions in Water-Cooled Reactors. WASH-1233, US Atomic Energy Commission. <https://doi.org/10.2172/4258832>

-
- [9] Funke, F. (1999) Data Analysis and Modelling of Organic Iodide Production at Painted Surfaces. *Proceedings of OECD Workshop Iodine Aspects of Severe Accident Management*, Vantaa, 18-20 May 1999, Organisation for Economic Co-Operation and Development, 151.
- [10] Guilbert, S. (2006) S2_6_1 EPICUR Test Report. ISTP No. 24, Institut de Radioprotection et de Sûreté Nucléaire.
- [11] Guilbert, S. (2007) S2_6_2 EPICUR Test Report. ISTP No. 35, Institut de Radioprotection et de Sûreté Nucléaire.
- [12] Beahm, E.C., *et al.* (1992) Iodine Evolution and pH Control, NUREG/CR-5950, US Nuclear Regulatory Commission.
- [13] Lin, C.C. (1980) Chemical Effects of Gamma Radiation on Iodine in Aqueous Solutions. *Journal of Inorganic & Nuclear Chemistry*, **42**, 1101-1107. [https://doi.org/10.1016/0022-1902\(80\)80417-9](https://doi.org/10.1016/0022-1902(80)80417-9)