

РАЗВИТИЕ МОДЕЛИ РАДИОЛИЗА ВОДЫ В МОДУЛЕ AERMOD

© 2022 г. Д. С. Синицын^{a, *}, Д. А. Назаров^a, О. В. Тарасов^a, Н. А. Мосунова^a, А. А. Сорокин^{a, b, **}^aИнститут проблем безопасного развития атомной энергетики РАН,
Большая Тульская ул., д. 52, Москва, 115191 Россия^bОбъединенный институт высоких температур РАН, Ижорская ул., д. 13, стр. 2, Москва, 125412 Россия*e-mail: sinitcyn.dmitriy@mail.ru**e-mail: sorokin@ibrae.ac.ru

Поступила в редакцию 18.07.2021 г.

После доработки 02.08.2021 г.

Принята к публикации 25.08.2021 г.

При развитии аварийных ситуаций, связанных с разгерметизацией твэлов, на водо-водяных энергетических реакторах (ВВЭР) для правильного моделирования поведения продуктов деления необходимо учитывать их потенциальное взаимодействие с накопленными в теплоносителе продуктами радиолиза. Поскольку такое взаимодействие способно повлечь за собой образование значительного количества летучих соединений, которые могут представлять угрозу при выходе в окружающую среду, был создан соответствующий блок в интегральном коде, который позволяет моделировать данное явление. В работе представлено описание модели радиолиза воды в составе модуля AERMOD, разработанной для расчета радиационно-химических превращений в воде при воздействии ионизирующего излучения. Модель позволяет отслеживать изменение концентраций отдельных продуктов радиолиза при различных значениях начальной концентрации примесей в воде и мощности поглощенной дозы. Модель дополнена также механизмом межфазного переноса для определения выхода летучих продуктов радиолиза (например, водорода) в газовый объем. Представлен метод численного решения полученных систем уравнений, проведено сравнение модели с существующими отечественными аналогами. Приведены результаты валидации на экспериментальных данных модели радиолиза воды и выхода водорода в газовую полость.

Ключевые слова: моделирование, радиолиз воды, расчетная модель, валидация, ВВЭР, разгерметизация, твэлы, доза излучения, межфазный массоперенос, погрешность расчетов

DOI: 10.1134/S0040363622030092

В статье описаны алгоритмы и программная реализация модели радиолиза воды в расчетном модуле AERMOD, предназначенном для расчетного обоснования безопасности реакторов типа ВВЭР. Он включает в себя моделирование всех основных физико-химических процессов образования и динамики аэрозолей и радиационно-химических процессов продуктов деления в I контуре реактора при разгерметизации твэлов и выходе продуктов деления в поток теплоносителя. Модуль AERMOD может использоваться при расчете их поведения и радиолиза воды в бассейне выдержки. Модуль входит в состав теплогидравлического кода HYDRA-IBRAE/H₂O программно-технического комплекса “Виртуально-цифровая АЭС с ВВЭР”.

Следствием радиолиза воды при воздействии ионизирующего излучения является образование взрывоопасной смеси водорода и кислорода в газопаровых областях элементов I контура ВВЭР: в компенсаторе давления, коллекторах парогенератора и под крышкой реактора, особенно при

его эксплуатации в переходных режимах — расхолаживания, горячего и холодного останова и разогрева. Кроме того, при наличии негерметичных твэлов в теплоносителе будут протекать различные химические реакции между продуктами радиолиза и продуктами деления. В результате продукты деления, такие как йод, цезий, теллур, могут переходить в летучие соединения [$I^- \rightarrow I_2$ (газ), аэрозоль CsI, SnTe, Cs_xTe_y]. Аналогичные процессы могут происходить и в бассейне выдержки. Поэтому для описания процесса образования продуктов радиолиза воды и их взаимодействия с продуктами деления представляется важной разработка специального программного модуля в составе интегрального кода оценки безопасности реактора с водяным теплоносителем.

МОДЕЛЬ, МЕТОД РЕШЕНИЯ И ПРОГРАММНАЯ РЕАЛИЗАЦИЯ В КОДЕ

В основу модели радиолиза воды в расчетном модуле AERMOD положена схема химических

реакций в воде и ее растворах с примесями H_2 , H_2O_2 и O_2 , инициируемых воздействием ионизирующего излучения. Модель относится к гомогенному этапу процесса радиолита, который наступает примерно спустя 0.1 мкс после начала облучения [1, 2]. К этому моменту времени области с первичными ионами и радикалами в воде (“шпоры”) приходят к относительному равновесию по составу ионов и радикалов и равномерно распределяются в объеме облучаемого раствора. Предполагается наличие однофазного замкнутого объема жидкости с одинаковой мощностью поглощенной дозы во всех точках.

Используемый набор реакций между продуктами радиолита представлен в табл. 1 и соответствует данным из работы [3]. Схема реакций применима для воды с показателем кислотности pH в диапазоне от 1 до 10. Этот диапазон pH может быть расширен до 13 при добавлении реакций из табл. 2. Данные наборы сопровождаются константами, используемыми для вычисления скорости реакции в зависимости от температуры среды.

Радиационно-химические процессы, протекающие в водном растворе при данных условиях, могут быть описаны с помощью моно- и бимолекулярных уравнений. Математическую модель для гомогенной смеси продуктов радиолита в выделенном объеме водной среды можно представить системой обыкновенных дифференциальных уравнений следующего вида:

$$\frac{dC_i}{dt} = G_i I_\gamma \rho + \sum_{p,q} \nu_{pq} C_p C_q - \sum_p \nu_{pi} C_p C_i,$$

где C_i , C_p , C_q – концентрация компонентов (здесь и далее частиц) сортов i , p , q , моль/дм³; τ – время, с; G_i – выход частиц i -го сорта, моль/Дж; I_γ – мощность поглощенной в воде дозы излучения, Дж/(кг · с); ρ – плотность воды, кг/дм³; ν_{pq} , ν_{pi} – константы скоростей возникновения и убыли частиц i -го сорта в реакциях между частицами p , q и p , i соответственно, дм³/(моль · с). В зависимости от комбинации индексов i , p , q константы скоростей возникновения ν_{pq} и убыли ν_{pi} частиц приобретают значения равные константам скоростей прямой ν_f либо обратной ν_b реакции (см. табл. 1 и 2).

Данная система дифференциальных уравнений принадлежит классу “жестких” систем, для которых характерна возможность наличия одновременно для разных компонентов существенно различных временных масштабов изменения их концентрации. Это явление обусловлено большим различием в константах скоростей химических реакций и концентрациях компонентов. При использовании явных разностных схем для решения такой системы уравнений может потребоваться неприемлемо малый шаг по времени.

Поэтому для решения был выбран неявный метод Розенброка 3-го порядка [4]. Этот метод является сравнительно быстрым, одношаговым, и для него в поставленной задаче существует возможность получить якобиан системы уравнений, что имеет решающее значение для эффективности и надежности данного расчетного метода.

При программной реализации модели радиационно-химических превращений в воде одним из основных условий была универсальность работы модуля. Под универсальностью понимается возможность для пользователя самостоятельно расширять список используемых в расчете реакций с указанием соответствующих констант скоростей, не затрагивая при этом непосредственно программную часть. При этом пользователь может выбрать набор реакций, который он хочет применить в своих расчетах, поскольку модуль сам сформирует систему уравнений и соответствующую матрицу Якоби для численного решения.

Отличительной особенностью моделируемого процесса является тот факт, что продукты радиолита обладают разной степенью летучести. Такие продукты с конечной скоростью могут дегазироваться из раствора и переходить в газовую фазу над ним. Поэтому при разработке модуля радиолита учитывалась необходимость одновременного расчета межфазного переноса продуктов радиолита. При этом важно было учитывать, что межфазный перенос происходит одновременно с испарением воды со свободной поверхности. Данное явление играет определяющую роль, например, при радиолитизе воды в бассейне выдержки отработанного ядерного топлива (ОЯТ). Кроме того, испарение воды оказывает существенное влияние на выход и накопление водорода в парогазовых зонах контура циркуляции.

Процессы радиолита и массопереноса различаются характерным временем протекания, поэтому при программной реализации логично разделить их на два последовательных блока вычислений. На рис. 1 в соответствии с работой [5] приведена схема процесса массообмена растворимых в воде газов в условиях сопутствующего испарения воды с поверхности в приближении двухпленочной модели.

Согласно модели из [5], формулы для потоков массы растворимой примеси через поверхность раздела фаз, кг/с, могут быть записаны следующим образом:

$$\left. \begin{aligned} \varphi_g &= -A_{int} k_g (C_g - C_g^{int}) + \frac{E}{\rho_g^{sat}(T_l)} C_g^{int}; \\ \varphi_l &= -A_{int} k_l (C_l^{int} - C_l); \\ H_{cc} &= \frac{C_l^{int}}{C_g^{int}}, \end{aligned} \right\}$$

Таблица 1. Реакции, используемые для моделирования радиолиза воды, их константы скорости и значения энергии активации E_a (pH = 1–10)

Реакция	ν_b , дм ³ /(моль · с)	E_a , кДж · моль
$\text{OH} + \text{H}_2 = \text{H} + \text{H}_2\text{O}$	3.74×10^7	18.0
$\text{OH} + \text{HO}_2^- = \text{OH}^- + \text{HO}_2$	7.50×10^7	12.6
$\text{OH} + \text{H}_2\text{O}_2 = \text{HO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	3.80×10^7	14.0
$\text{OH} + \text{O}_2^- = \text{O}_2 + \text{OH}^-$	9.96×10^9	12.6
$\text{OH} + \text{HO}_2 = \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$	7.10×10^9	12.6
$\text{OH} + \text{OH} = \text{H}_2\text{O}_2$	5.30×10^9	8.0
$\text{OH} + e_{aq}^* = \text{OH}^-$	3.0×10^{10}	12.6
$\text{H} + \text{O}_2 = \text{HO}_2$	2.0×10^{10}	12.6
$\text{H} + \text{O}_2^- = \text{HO}_2^-$	2.0×10^{10}	12.6
$\text{H} + \text{HO}_2 = \text{H}_2\text{O}_2$	2.0×10^{10}	12.6
$\text{H} + \text{H}_2\text{O}_2 = \text{OH} + \text{H}_2\text{O}$	3.44×10^7	13.6
$\text{H} + \text{OH} = \text{H}_2\text{O}$	7.0×10^9	12.6
$\text{H} + \text{H} = \text{H}_2$	7.9×10^9	12.6
$e_{aq} + \text{O}_2 = \text{O}_2^-$	1.94×10^{10}	13.0
$e_{aq} + \text{O}_2^- = \text{OH}^- + \text{HO}_2^-$	1.3×10^{10}	18.8
$e_{aq} + \text{HO}_2 = \text{HO}_2^-$	2.0×10^{10}	12.6
$e_{aq} + \text{H} = \text{H}_2 + \text{OH}^-$	2.5×10^{10}	12.6
$e_{aq} + \text{H}_2\text{O}_2 = \text{OH} + \text{OH}^-$	1.14×10^{10}	15.1
$e_{aq} + \text{H}^+ = \text{H}$	2.3×10^{10}	12.2
$e_{aq} + e_{aq} = \text{H}_2 + \text{OH}^- + \text{OH}^-$	5.6×10^9	20.5
$\text{O}_2^- + \text{HO}_2 = \text{O}_2 + \text{HO}_2^-$	9.5×10^7	8.8
$\text{HO}_2 + \text{HO}_2 = \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2$	8.1×10^5	24.7
$\text{HO}_2 + \text{H}_2\text{O}_2 = \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 + \text{OH}$	3.7	20.0
$\text{HO}_2 = \text{H}^+ + \text{O}_2^-$	$7.0 \times 10^{5***}$	12.6
$\text{H}_2\text{O}_2 = \text{H}^+ + \text{HO}_2^-$	$3.56 \times 10^{-2***}$	12.6
$\text{H}_2\text{O} = \text{H}^+ + \text{OH}^-$	$2.5 \times 10^{-5****}$	12.6
$\text{H} + \text{OH}^- = e_{aq} + \text{H}_2\text{O}$	1.80×10^7	26.0
$\text{O}_2^- + \text{O}_2^- = \text{HO}_2^- + \text{O}_2 + \text{OH}^-$	0.3	12.6
$\text{O}_2^- + \text{H}_2\text{O}_2 = \text{O}_2 + \text{OH}^- + \text{OH}$	16.0	20.0

* e_{aq} – гидратированный электрон.** $\nu_b = 4.5 \times 10^{10} \text{ c}^{-1}$.*** $\nu_b = 2.0 \times 10^{10} \text{ c}^{-1}$.**** $\nu_b = 1.4 \times 10^{11} \text{ c}^{-1}$; $E_a = 45.4 \text{ кДж} \cdot \text{моль}$.

где A_{int} – площадь межфазной поверхности, м²; k_g, k_l – коэффициенты массопереноса в газе и жидкости, м/с; C_g, C_l – концентрация примеси в газе и жидкости, кг/м³; C_g^{int}, C_l^{int} – концентрация

примеси на межфазной поверхности в газе и жидкости, кг/м³; E – скорость испарения воды, кг/с; $\rho_g^{sat}(T_l)$ – плотность насыщенного водяного пара при температуре воды T_l , кг/м³; H_{cc} – коэффициент распределения примеси между водой и газом

Таблица 2. Дополнительные реакции, используемые для моделирования радиолиза воды, и их константы скорости (рН = 1–10)

Реакция	ν_f , дм ³ /(моль · с)
$\text{OH}^- + \text{OH} = \text{O}^- + \text{H}_2\text{O}$	$1.3 \times 10^{10*}$
$\text{O}^- + \text{OH}^- = \text{HO}_2^-$	2.0×10^{10}
$\text{O}^- + \text{O}^- = \text{HO}_2^- + \text{OH}^-$	1.0×10^9
$\text{O}^- + e_{aq} = \text{OH}^- + \text{OH}^-$	2.2×10^{10}
$\text{O}^- + \text{O}_2^- = \text{O}_2 + \text{OH}^- + \text{OH}^-$	6.0×10^8
$\text{O}^- + \text{H}_2\text{O}_2 = \text{O}_2^- + \text{H}_2\text{O}$	5.0×10^8
$\text{O}^- + \text{HO}_2^- = \text{O}_2^- + \text{OH}^-$	4.0×10^8
$\text{O}^- + \text{H}_2 = \text{H} + \text{OH}^-$	8.0×10^7
$\text{O}^- + \text{O}_2^- = \text{O}_3^-$	$3.6 \times 10^{9**}$
$\text{O}^- + \text{O}_3^- = \text{O}_2^- + \text{O}_2^-$	7.0×10^8
$\text{O}_3^- + \text{H}_2\text{O}_2 = \text{O}_2 + \text{O}_2^- + \text{H}_2\text{O}$	1.6×10^6
$\text{O}_3^- + \text{HO}_2^- = \text{O}_2 + \text{O}_2^- + \text{OH}^-$	8.9×10^5
$\text{O}_3^- + \text{H}_2 = \text{O}_2 + \text{H} + \text{OH}^-$	2.5×10^5
$\text{O}_3^- + \text{OH} = \text{O}_2 + \text{HO}_2^-$	8.5×10^9
$\text{O}_2^- + \text{HO}_2^- = \text{O}_2 + \text{OH}^- + \text{O}^-$	0.13
$\text{HO}_2^- + e_{aq} = \text{OH}^- + \text{O}^-$	3.5×10^9

* $\nu_b = 1.8 \times 10^6 \text{ с}^{-1}$.
 ** $\nu_b = 3.3 \times 10^3 \text{ с}^{-1}$.

в отсутствие испарения (безразмерная величина, определяемая постоянной Генри). Второе слагаемое в первом уравнении отражает влияние испарения на межфазный массоперенос.

После некоторых преобразований можно прийти к системе следующих дифференциальных уравнений для расчета концентраций примесей в жидкой и газовой фазах:

$$\left. \begin{aligned} \frac{dC_l}{d\tau} = & + \frac{A_{int}}{V_l} \left[\frac{k_g k_l}{k_g + H_{cc} k_l + \frac{E}{\rho_g^{sat}(T_l)}} \right] \times \\ & \times \left\{ H_{cc} C_g - \left[1 + \frac{E}{\rho_g^{sat}(T_l) k_g} \right] C_l \right\}; \\ \frac{dC_g}{d\tau} = & - \frac{A_{int}}{V_g} \times \left[\frac{k_g k_l}{k_g + H_{cc} k_l + \frac{E}{\rho_g^{sat}(T_l)}} \right] \times \\ & \times \left\{ H_{cc} C_g - \left[1 + \frac{E}{\rho_g^{sat}(T_l) k_g} \right] C_l \right\} \end{aligned} \right\}$$

Очевидно, что в отсутствие испарения ($E = 0$) система упрощается и переходит в классический вариант уравнений межфазного массообмена.

Коэффициенты массообмена получены в [5] при условии доминирования естественной конвекции вблизи поверхности воды. В этом случае коэффициент массопереноса для газовой примеси можно оценить из соотношения подобия с переносом молекул воды в паровой фазе:

$$k_g = 0.15 D_g^{2/3} \left\{ \frac{g [\rho_g^{sat}(T_l) - \rho_g(T_g)]}{\mu_g} \right\}^{1/3};$$

$$k_l = \frac{1}{\sqrt{Sc}} \left[1.48 \times 10^{-4} + 4.8 \times 10^{-4} \left(\frac{U_{surf}}{0.029} \right)^{1.015} \right],$$

где D_g – коэффициент диффузии данной примеси в газовой среде, м²/с; g – ускорение свободного падения, м/с²; $\rho_g(T_g)$ – плотность пара при его текущей температуре, кг/м³; μ_g – динамический коэффициент вязкости водяного пара, Па · с; $Sc = \nu_l / D_l$ – число Шмидта (ν_l – кинематический коэффициент вязкости жидкости, м²/с; D_l – коэффициент диффузии жидкости, м²/с); U_{surf} – скорость газа над поверхностью воды, м/с.

Использование такой модели для описания массопереноса через границу раздела фаз позволяет моделировать процесс при различных значениях температуры фаз и давлений в системе. Решение данной системы уравнений реализовано в модуле с использованием модифицированного метода Эйлера.

Следует отметить, что наиболее известными в России аналогичными программными средствами для расчета радиолиза воды при воздействии ионизирующего излучения являются код МОРВА-Н2 [6] и йодный модуль в составе кода КУПОЛ-М [7].

Код МОРВА-Н2 предназначен для описания процесса образования и распределения водорода и других газов, а также технологических добавок теплоносителя в оборудовании I контура реакторных установок с ВВЭР в проектных режимах эксплуатации, включая проектные аварии. Программное средство может применяться также для анализа химического состава теплоносителя при разработке и обосновании норм водно-химического режима I контура и при расследовании инцидентов, связанных с его нарушениями. В расчетах учитываются следующие явления: радиолиз жидкой фазы теплоносителя, радиолиз водяного пара, парциркониевая реакция и межфазный перенос веществ. Решение системы дифференциальных уравнений реализовано с помощью неявного метода Гира. При решении уравнений массопереноса используется метод Рунге–Кутты 4-го поряд-

ка. Валидацию модели проводили как на данных лабораторных экспериментов, так и на результатах измерений на действующих энергоблоках с ВВЭР.

Стоит отметить, что используемый набор реакций и реагирующих компонентов в коде фиксирован, и возможность его расширения или изменения без участия разработчика не предусмотрена. Базовые модули программы реализованы на алгоритмических языках Pascal, Fortran и Assembler. Погрешность расчета концентраций компонентов в элементах оборудования по программе МОРАВА-Н2 в сравнении с экспериментальными данными может достигать 50%.

Цель разработки йодного модуля в составе кода КУПОЛ-М – прогнозирование радиационных последствий, вызванных выбросами радиоактивного йода в помещениях защитной оболочки ВВЭР. Соответственно в коде моделируется большой перечень физико-химических явлений, связанных с поведением йода в водной и паровоздушной атмосфере. В коде реализована модель радиолитического водного теплоносителя, необходимая для правильного описания химических взаимодействий растворенного йода. Также большой блок кода посвящен расчету показателя кислотности pH теплоносителя. В коде реализована модель межфазного массопереноса для водорода, летучих соединений йода и других примесей. Для решения системы дифференциальных уравнений, так же как и в коде МОРАВА-Н2, используется метод Гира. Изначально модуль был создан с применением пакета MATLAB, однако для его интеграции в код КУПОЛ-М он был переписан с использованием языка Fortran 77. При этом за основу метода решения системы дифференциальных уравнений из свободной математической библиотеки SLATEC был взят пакет DASSL. Погрешность при расчете изменения показателя кислотности воды в сравнении с экспериментальными данными составляет 5%, а при расчете концентрации соединений йода варьируется в диапазоне от 10 до 35%.

Таким образом, каждый из указанных кодов имеет определенные преимущества и недостатки. Код МОРАВА-Н2 широко используется на практике и обладает большой валидационной базой в части механизмов радиолитического водного теплоносителя. При этом он является автономным с фиксированной системой химических реакций, что ограничивает область его применения для отличных от рассматриваемых в коде условий. Йодный модуль кода КУПОЛ-М используется в задачах оценки радиационной безопасности в помещениях станции. Его отличительная особенность – детальная модель физико-химического поведения соединений с йодом, не затрагивающая других продуктов деления, поэтому применение данного кода ограни-

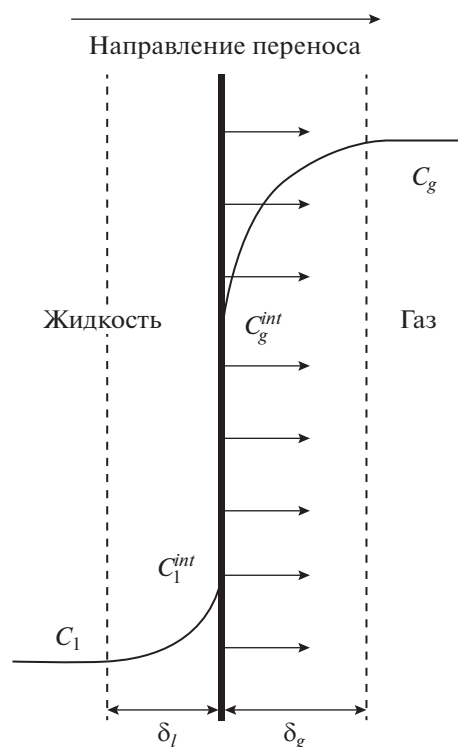


Рис. 1. Дегазация неконденсирующегося газа в приближении двухфазной модели.

Концентрация вещества: C_g – в газообразном состоянии; C_g^{int} – в газообразном состоянии на межфазной границе; C_l – в растворенном состоянии; C_l^{int} – в растворенном состоянии на межфазной границе; толщина пограничного слоя: δ_g – со стороны газа; δ_l – со стороны жидкости

чено расчетами для условий в помещениях защитной оболочки водо-водяного реактора.

Сравнение модели радиолитического водного теплоносителя в модуле AERMOD с моделями из этих кодов по набору и константам реакций радиолитического водного теплоносителя и полученным расчетным результатам будет представлено в отдельной публикации.

РЕЗУЛЬТАТЫ ВАЛИДАЦИИ

Валидацию приведенной в работе модели радиолитического водного теплоносителя выполняли с привлечением результатов нескольких экспериментов. В данной работе для примера представлена только часть из них.

В соответствии с рекомендациями РБ-166-20 оценка погрешностей результатов расчетов, полученных по программе для ЭВМ, основывается на методике, описанной в стандарте ASME V&V 20 – 2009 [8], а также на методиках, разработанных в ИБРАЭ РАН [9]. При валидации для каждого эксперимента проводилось 100 многовариантных расчетов (данное число удовлетворяет требованиям

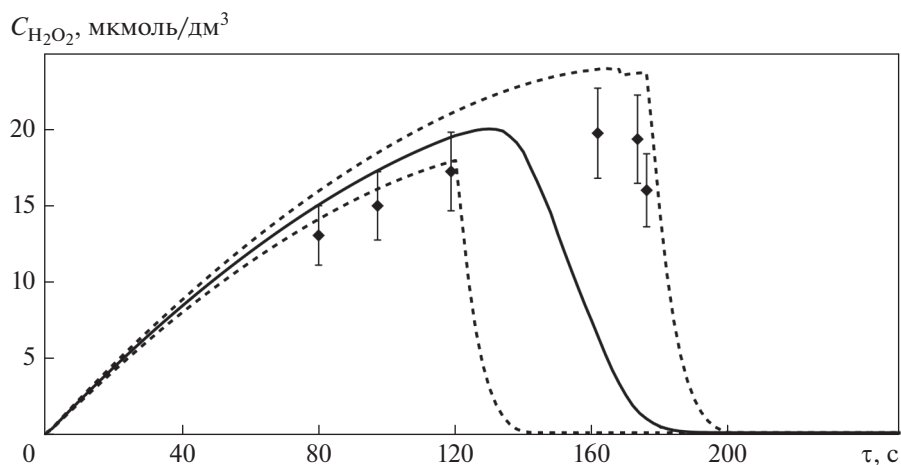


Рис. 2. Изменение во времени τ концентрации пероксида водорода $C_{H_2O_2}$ в образце при начальном значении концентрации $C_{(O_2)_0} = 25.8$ мкмоль/дм³, $C_{(H_2)_0} = 700$ мкмоль/дм³. Пунктирные линии — минимальные и максимальные расчетные значения; сплошная линия — среднее расчетное значение; символы — данные эксперимента с погрешностью

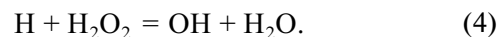
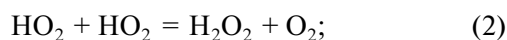
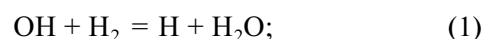
указанных методик), в которых основные параметры варьировались случайным образом в диапазоне, определяемом с учетом экспериментальных погрешностей. Распределение параметров по интервалу предполагалось гауссовым. Данное число расчетов обеспечивает покрытие двустороннего интервала с вероятностью выше 0.9. В результате проведения многовариантных расчетов были получены коэффициенты чувствительности многомерной линейной регрессии к каждому из варьируемых параметров и затем представлены в виде гистограмм. При последующем статистическом анализе вычислялись минимальные, средние и максимальные значения моделируемых параметров.

Основным результатом проведенного соответственно методике [8, 9] анализа погрешности расчетных результатов является определение интервала полученных погрешностей $[\epsilon - u_{tot}, \epsilon + u_{tot}]$, где ϵ — отклонение результата расчета по программе для ЭВМ от экспериментальных данных, использованных для ее валидации; u_{tot} — неопределенность валидации, зависящая от неопределенности исходных данных, неопределенности измерений и неопределенности численных методов, реализованных в программе для ЭВМ.

Главной целью проведения эксперимента [10] являлось исследование влияния растворенных в воде водорода и кислорода на процессы образования и разложения пероксида водорода при гамма-радиолизе раствора воды. Для этого в эксперименте с помощью источника гамма-квантов ⁶⁰Со в специальной камере облучали герметичные стеклянные ампулы, содержавшие различные растворы вышеуказанных веществ. Проводился промежуточный анализ состава растворов

на заданных промежутках времени. На рис. 2 показано изменение концентрации пероксида водорода $C_{H_2O_2}$ в растворе в зависимости от времени облучения τ при начальных концентрациях кислорода и водорода в растворе — 25.8 и 700 мкмоль/дм³ соответственно.

Как видно из представленных на рис. 2 данных, концентрация пероксида водорода увеличивается с ростом поглощенной энергии излучения до момента, пока кислород полностью не израсходуется. После этого начинается быстрое уменьшение содержания пероксида в растворе. Такое поведение обусловлено следующими реакциями:



Изначально находящийся в растворе водород реагирует с образующимися из-за радиолиза OH-радикалами по реакции (1) с образованием атомов H. Затем, из-за наличия в растворе кислорода вследствие реакции (2) и начальной его добавки, атомарный водород преимущественно реагирует по (3) с образованием пероксильного радикала, поскольку скорость реакции (3) на два порядка больше, чем реакции (4). Как только весь кислород прореагировал, водород начинает интенсивно разрушать накопившийся пероксид, запуская цепные реакции (4) и (1).

Максимальное отклонение результатов расчетов от экспериментальных данных для максимальной концентрации пероксида водорода не

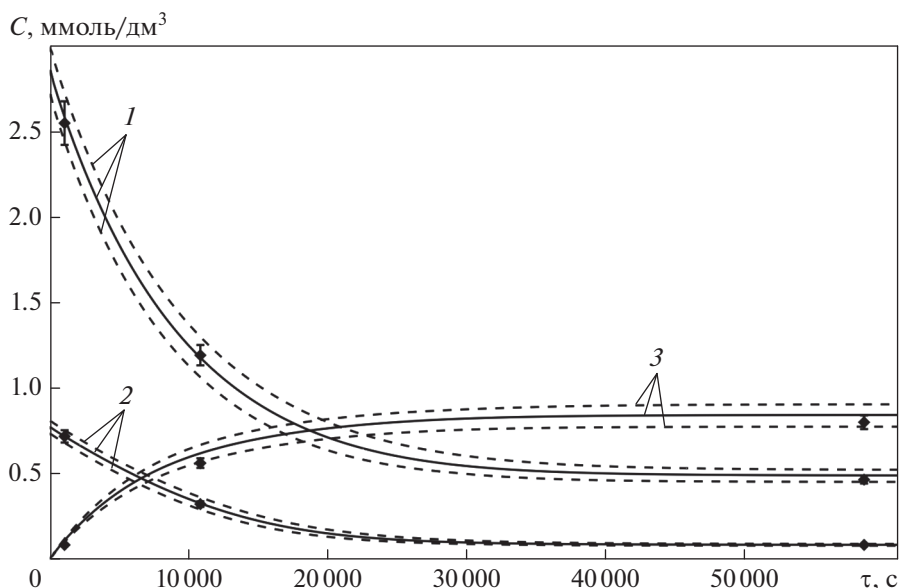


Рис. 3. Сравнение результатов расчетов и экспериментальных данных [11].

Начальные значения концентраций: $C_{(H_2O_2)_0} = 2.87$ ммоль, $C_{(H_2)_0} = 0.78$ ммоль; мощность поглощенной зоны излучения 0.67 Дж/(кг · с). Пунктирные линии — минимальные и максимальные расчетные значения; сплошные линии — средние расчетные значения; символы — данные эксперимента с погрешностью. Исследуемые вещества: 1 — H_2O_2 ; 2 — H_2 ; 3 — O_2

превысило 5%, а для момента достижения максимальной концентрации отклонение составило 25%. Значения неопределенности валидации для указанных величин не превышают 19% (табл. 3).

Цель следующего эксперимента [11] состояла в исследовании радиолитиза водных растворов, содержащих примеси пероксида водорода, водорода и кислорода при воздействии гамма-излучения. Для этого с помощью ^{60}Co облучали герметичные стеклянные ампулы с различными растворами указанных веществ. В процессе облучения проводился промежуточный анализ состава растворов на заданных промежутках времени. На рис. 3 для сравнения показаны расчетные и экспериментальные данные изменения

концентрации веществ в системе в зависимости от времени облучения τ при следующих начальных значениях концентраций: $C_{(H_2O_2)_0} = 2.87 \times 10^{-3}$ моль/дм³, $C_{(H_2)_0} = 0.78 \times 10^{-3}$ моль/дм³.

Полученные зависимости аналогичны кривым разложения пероксида водорода, поскольку данный процесс является основной реакцией. При этом в системе образуется кислород, концентрация которого вместе с концентрацией водорода H_2 стабилизируется. При повышении начальной концентрации пероксида водорода в растворе концентрация кислорода также становится больше. Таким образом, наблюдается нелинейное изменение концентраций компонентов в растворе

Таблица 3. Оценка погрешностей результатов расчетов для экспериментов из работы [10] (результат моделирования эксперимента № 2 представлен на рис. 2)

Номер эксперимента	Показатель	Отклонение ϵ , %	Неопределенность валидации u_{tot} , %	$[\epsilon - u_{tot}; \epsilon + u_{tot}]$, %
1	Максимальная концентрация H_2O_2	0.7	18.8	$[-18.1; 19.5]$
	Время достижения максимума	-24.8	18.1	$[-42.9; -6.7]$
2	Максимальная концентрация H_2O_2	1.4	18.7	$[-17.3; 20.1]$
	Время достижения максимума	-19.6	14.6	$[-34.2; -5.0]$
3	Максимальная концентрация H_2O_2	4.0	18.2	$[-14.2; 22.2]$
	Время достижения максимума	-18.1	13.7	$[-31.8; -4.4]$

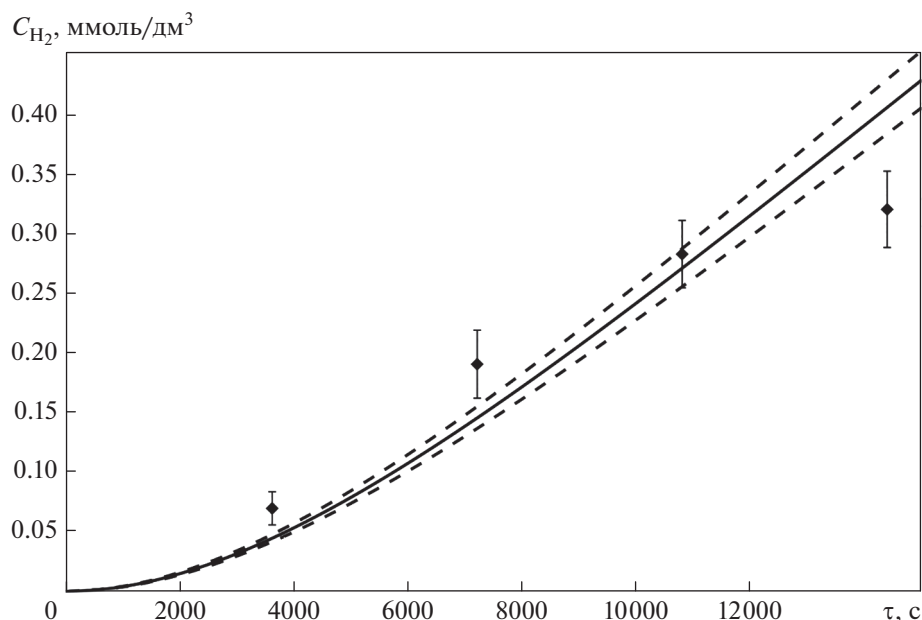


Рис. 4. Сравнение результатов расчетов и экспериментальных данных по газообразному водороду. Обозначения см. рис. 2

при воздействии излучения. Отмечается, что для моделирования кинетических процессов в такой системе требуются довольно сложные расчетные модели, учитывающие наработку и деструкцию различных водородных и кислородных радикалов.

Максимальные отклонения результатов расчетов от экспериментальных данных для концентраций H_2O_2 , H_2 и O_2 составили 2, 1 и 15% соответственно. Неопределенность валидации находилась в пределах 30%. Конкретные значения по каждому из проведенных экспериментов указаны в табл. 4.

Для проверки модели дегазации совместно с радиолизом использовались результаты исследования [12]. Мощность поглощенной дозы гамма-излучения в эксперименте составляла 2.5 Дж/(кг · с)

во всей облучаемой камере. Облучение раствора проводилось в стеклянных ампулах объемом 20 мл. Площадь поверхности межфазного переноса газ – жидкость равнялась площади поперечного сечения ампулы и составляла 3.14 см². Ампулы закрывались алюминиевыми обжимными колпачками с силиконовыми мембранами для обеспечения герметичного уплотнения и предотвращения потерь газообразных веществ.

В представленном эксперименте атмосфера ампулы заполнялась аргоном, а вода деаэрировалась с заданным уровнем кислотности pH 10.6. В процессе измерений фиксировались концентрация водорода в газовом объеме над раствором и концентрация пероксида в жидкости. Для моделирования использовался полный набор реакций из табл. 1 и 2. На рис. 4 представлены результаты

Таблица 4. Оценка погрешностей результатов расчетов для некоторых экспериментов из работы [11] (результат моделирования эксперимента № 1 представлен на рис. 3)

Номер эксперимента	Концентрация	Отклонение ϵ , %	Неопределенность валидации u_{tot} , %	$[\epsilon - u_{tot}; \epsilon + u_{tot}]$, %
1	H_2O_2	1.9	7.2	[-5.3; 9.1]
	H_2	1.0	6.3	[-5.3; 7.3]
	O_2	15.5	15.2	[0.3; 30.7]
2	H_2O_2	1.3	9.0	[-7.7; 10.3]
	H_2	12.5	28.6	[-16.1; 41.1]
	O_2	14.1	20.8	[-6.7; 34.9]

Таблица 5. Основные результаты валидации модели радиолита в модуле AERMOD

Параметр	Диапазон погрешности моделирования, %
Концентрация компонентов [H ₂ O ₂ , H ₂ (в растворе и над поверхностью), O ₂] при радиолите воды с примесями пероксида водорода, водорода и кислорода	[–53.5; 55.8]
Максимальная концентрация пероксида водорода в водном растворе с различной начальной концентрацией кислорода и постоянной начальной концентрацией водорода	[–18.1; 22.2]
Время достижения максимальной концентрации пероксида водорода в водном растворе с различной начальной концентрацией кислорода и постоянной начальной концентрацией водорода	[–42.9; –6.7]

сравнения измеренной и рассчитанной концентраций водорода в газовом объеме в зависимости от времени облучения τ при соотношении объемов газовой и жидкой фаз 1 : 1.

Отклонение расчетных значений концентрации газообразного водорода от измеренных при данных условиях составило – 10%, а неопределенность валидации равнялась 31%.

Следует отметить, что после дополнительных исследований сходимости результатов расчетов при изменении временной и пространственной сеток было установлено, что неопределенность, связанная с использованием различных пространственных разбиений моделируемой области (одна, две, четыре ячейки), и неопределенность, обусловленная выбором максимального шага по времени (0.010, 0.005, 0.001 с), являются незначительными.

Таким образом, проведенные для данного эксперимента расчеты показали, что расчетная модель радиолита воды с примесями пероксида водорода, водорода и кислорода, включая дегазацию радиолитического водорода через границу раздела фаз, позволяет правильно моделировать изменение во времени концентрации компонентов в растворе и в газовой фазе над раствором при различных начальных концентрациях примесей, значениях мощности поглощенной дозы гамма-излучения и разных соотношениях объемов фаз. Интегральные результаты валидации модели для рассмотренных экспериментов по радиолиту воды приведены в табл. 5.

ВЫВОДЫ

1. Разработанная кинетическая модель радиолита воды в составе программного модуля AERMOD дает возможность расчетным путем определять образование продуктов разложения воды и радиационно-химические превращения водных растворов при воздействии ионизирующего излучения в широком диапазоне концен-

траций, значений кислотности воды, поглощенной дозы и мощности излучения, температуры воды (до момента кипения) и давления порядка атмосферного.

2. Модель дополнена механизмом межфазного массопереноса, что позволяет учитывать образование летучих примесей продуктов радиолита воды (водород, кислород) и их выход в газовый объем над водой.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Бяков В.М., Ничипоров Ф.Г.** Радиолит воды в ядерных реакторах. М.: Энергоатомиздат, 1990.
2. **Бяков В.М., Степанов С.В., Магомедбеков Э.П.** Начала радиационной химии. II: Радиолит жидкой воды. М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2017.
3. **Ershov B.G., Gordeev A.V.** A model for radiolysis of water and aqueous solutions of H₂, H₂O₂ and O₂ // Radiat. Phys. Chem. 2008. V. 77. Is. 8. P. 928–935. <https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2007.12.005>
4. **Benchmarking** stiff ode solvers for atmospheric chemistry problems. II: Rosenbrock solvers / A. Sandu, J.G. Verwer, J.G. Blom, E.J. Spee, G.R. Carmichael, F.A. Potra // Atmos. Environ. 1997. V. 31. Is. 20. P. 3459–3472. [https://doi.org/10.1016/S1352-2310\(97\)83212-8](https://doi.org/10.1016/S1352-2310(97)83212-8)
5. **Herranz L.E., Fontanet J., Cantrel L.** Modelling liquid-gas iodine transfer under evaporative conditions during severe accidents // Nucl. Eng. Des. 2009. V. 239. Is. 4. P. 728–734. <https://doi.org/10.1016/j.nucengdes.2009.01.006>
6. **Архипов О.П.** Математическая модель термо- и радиационно-химических процессов в теплоносителе водо-водяных энергетических реакторов и ее реализация в программном средстве: дис. ... канд. техн. наук. М.: ОКБ “Гидропресс”, 2002.
7. **Лебедев Л.Э.** Модель оценки радионуклидов йода в выбросах при тяжелых авариях на АЭС с ВВЭР и ее реализация в интегральном коде: дис. ... канд. техн. наук. СПбГПУ, 2012.
8. **Standard** for verification and validation in computational fluid dynamics and heat transfer. ASME V&V 20, 2009.

9. **Моисеенко Е.В., Мосунова Н.А.** Методика оценки неопределенностей результатов расчета для задач обоснования безопасности объектов использования атомной энергии // Вопросы радиационной безопасности. Т. 90. № 2. С. 24–34.
10. **Barr N.F., Allen A.O.** Hydrogen atoms in the radiolysis of water // J. Phys. Chem. 1959. V. 63. Is 6. P. 928–931. <https://doi.org/10.1021/j150576a037>
11. **Hochanadel C.J.** Effects of cobalt γ -radiation on water and aqueous solutions // J. Phys. Chem. 1952. V. 56. Is. 5. P. 587–594. <https://doi.org/10.1021/j150497a008>
12. **Yakabuskie P.A., Joseph J.M., Wren J.C.** The effect of interfacial mass transfer on steady-state water radiolysis // Rad. Phys. Chem. 2010. V. 79. Is. 7. P. 777–785. <https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2010.02.001>

Development of the Water Radiolysis Model in the AERMOD Module

D. S. Sinitsyn^{a, *}, D. A. Nazarov^a, O. V. Tarasov^a, N. A. Mosunova^a, and A. A. Sorokin^{a, b, **}

^a Nuclear Safety Institute, Russian Academy of Sciences (IBRAE RAN), Moscow, 115191 Russia

^b Joint Institute for High Temperatures, Russian Academy of Sciences, Moscow, 125412 Russia

*e-mail: sinitsyn.dmitriy@mail.ru

**e-mail: sorokin@ibrae.ac.ru

Abstract—In the case of accidents involving loss of fuel pin tightness in pressurized water reactors (specifically, their Russian version known under the brand name VVER), it is necessary to take into account their potential interaction with the radiolysis products accumulated in the coolant for correctly modeling the fission products' behavior. Since such interaction can entail generation of a significant quantity of volatile compounds, which may pose a threat in the case of release into the environment, a relevant block in the integrated code was developed, using which this phenomenon can be modeled. The article describes the water radiolysis model used in the AERMOD, which was developed for numerically analyzing radiation-chemical transformations in water occurring under the influence of ionizing radiation. By using the model, it is possible to trace changes in the concentrations of individual radiolysis products for different values of initial concentration of impurities in water and absorbed dose rate. The model is also supplemented with an interphase transfer mechanism for determining the release of volatile radiolysis products (e.g., hydrogen) into the gas volume. A method for numerically solving the obtained equation systems is presented, and the model is compared with the existing domestically developed analogs. The results obtained from validation of the model describing water radiolysis and hydrogen release into the gas gap against experimental data are given.

Keywords: modeling, water radiolysis, analysis model, validation, VVER, loss of tightness, fuel pins, radiation dose, interphase mass transfer, calculation error