

МОДЕЛЬ ОБРАЗОВАНИЯ НАНОЧАСТИЦ ОКСИДОВ ЙОДА
В ОБЪЕМЕ ЗАЩИТНОЙ ОБОЛОЧКИ© 2024 г. Д. С. Синицын^{а, *}, Д. А. Назаров^а, Н. А. Мосунова^а, А. А. Сорокин^{а, б, **}^аИнститут проблем безопасного развития атомной энергетики РАН, Большая Тульская ул., д. 52, Москва, 115191 Россия^бОбъединенный институт высоких температур РАН, Ижорская ул., д. 13, стр. 2, Москва, 125412 Россия

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

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

Поступила в редакцию 15.05.2024 г.

После доработки 21.06.2024 г.

Принята к публикации 04.07.2024 г.

Дано описание модели образования наночастиц оксидов йода в объеме защитной оболочки (ЗО) ядерного реактора в ходе радиационно-химических реакций и кластеризации с последующим формированием наночастиц. Приведены результаты тестовых расчетов. Наночастицы оксидов радиоактивного йода представляют потенциальную опасность как источник долговременного радиационного воздействия на персонал АЭС. Они также проникают за пределы электростанции через систему вентиляции воздуха даже при сохранении герметичности оболочки. Кроме того, расчеты показали, что образование наночастиц оксидов радиоактивного йода тесно связано с формированием летучих соединений йода в газовой фазе. При этом интенсивность образования последних существенно зависит от влажности воздуха. Основная особенность предложенной модели – учет кинетики явлений для процессов как в газовой, так и в аэрозольной фазе при воздействии ионизирующего излучения на кислород и пары воды в составе воздуха. Главный результат проведенных расчетов – подтверждение принципиальной возможности образования аэрозольных наночастиц, состоящих из оксидов йода, во влажной атмосфере даже при относительно небольшой мощности дозы поглощенной воздухом энергии излучения. При этом радиолит паров воды оказывает слабое влияние на размер и концентрацию наночастиц оксидов йода. Однако учет индуцированного радиолитом паров воды химического взаимодействия продуктов радиолита, в частности водородных радикалов, существенно влияет на образование летучих соединений йода с водородом: HI и HOI. Полученные результаты, несмотря на их предварительный характер, являются важными, так как свидетельствуют о неизбежности образования взвешенных наночастиц оксидов йода и йодистого водорода в атмосфере помещений реактора в случае возникновения аварийных ситуаций с выходом радионуклидов за пределы I контура реактора. Следовательно, этот механизм необходимо учитывать при разработке моделей образования и поведения аэрозолей продуктов деления на АЭС.

Ключевые слова: реакторная установка, защитная оболочка, поглощенная доза ионизирующего излучения, летучий йод (йодистый водород), аэрозольные фильтры, радиолит, озон, оксиды йода, кластеры, коагуляция, наночастицы

DOI: 10.56304/S0040363624700413

Практически все энергоблоки, построенные за последние несколько десятилетий, оснащены защитной оболочкой, представляющей собой массивное сооружение особой конструкции, в котором располагается основное оборудование реакторной установки. Такая оболочка необходима для предотвращения выхода радиоактивных веществ в окружающую среду в случае внутренней аварии на АЭС с разрывом крупных трубопроводов и потерей теплоносителя, а также для защиты от воздействия внешних факторов, таких как землетрясение, цунами, падение самолета и др. Защитная оболочка рассчитывается на выполнение

своих функций с учетом всех возможных механических, тепловых и химических воздействий, которые являются следствием истечения теплоносителя при разрыве трубопровода и расплавления активной зоны. Чаще всего ЗО имеют вспомогательное оборудование: локализирующие системы безопасности для конденсации пара и снижения давления, специальные вентиляционные системы, оснащенные фильтрами очистки парогазовой смеси от радиоактивных изотопов йода, цезия и других продуктов деления.

В паровоздушной среде помещений защитной оболочки могут происходить радиационно-хими-

ческие и аэрозольные процессы, осаждение паров и частиц на поверхностях, перенос аэрозолей и газовых примесей между помещениями вместе с паровоздушной средой [1, 2]. В случае аварии радиоактивный йод в газовой фазе может поступать в помещения ЗО из I контура при его разгерметизации либо вследствие выхода летучего йода из воды в приемке. При консервативных оценках (оценках наихудшего сценария) принимается, что практически весь йод находится в составе довольно больших аэрозольных частиц диаметром около 1 мкм. Такие относительно крупные частицы эффективно улавливаются фильтрами тонкой очистки и в режиме нормальной эксплуатации АЭС с очень малой вероятностью проникают в окружающую среду. Однако эффективность применения аэрозольных фильтров для улавливания наночастиц резко снижается. Кроме того, наночастицы длительное время могут находиться во взвешенном состоянии из-за малого значения как коэффициента диффузии, так и скорости гравитационного осаждения.

Следовательно, радиоактивные наночастицы представляют потенциальную опасность для персонала АЭС как источник одновременного радиационного воздействия. Кроме того, они могут входить в состав возможного источника радиоактивности при выходе за пределы электростанции через систему вентиляции воздуха даже при сохранении герметичности ЗО. Поэтому изучение механизмов и условий образования радиоактивных наночастиц в объеме ЗО важно для повышения радиационной безопасности АЭС.

Цель настоящей работы – разработка модели образования наночастиц оксидов йода в объеме ЗО в результате процессов радиолиза, химических реакций и кластеризации. При этом процессы, происходящие в жидкой фазе и на поверхности стен и влияющие на образование наночастиц, учитываются в виде граничных условий или источников и стоков для компонентов газовой фазы.

РАДИОЛИЗ ВЛАЖНОГО ВОЗДУХА И ОБРАЗОВАНИЕ ОЗОНА

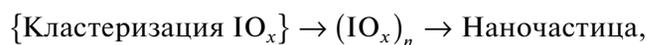
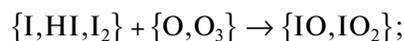
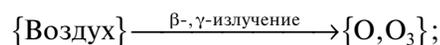
Основными характеристиками взаимодействия излучения с веществом являются поглощенная доза и ее мощность – количество энергии, переданное единице массы за единицу времени. Главный результирующий параметр воздействия излучения на поглощающую среду – радиационно-химический выход продуктов реакции G , определяемый как число первичных продуктов реакции (молекул, атомов или ионов) при поглощении данной средой 100 эВ энергии излучения [3].

Радиолиз воздуха под действием ионизирующего излучения способствует формированию радикалов, содержащих атомы водорода OH , HO_2 ,

H_2O_2 , и возникновению атомов кислорода O и озона O_3 . Последние (атомы кислорода и озона) при реакции с молекулами йода I_2 и йодидом водорода HI образуют молекулы оксидов йода IO_x , при взаимодействии которых появляются кластеры молекул $(\text{IO}_x)_n$ (n – число молекул IO_2 в кластере) и наночастиц оксидов йода.

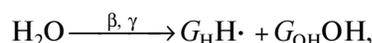
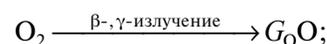
Модель образования наночастиц оксидов йода в объеме ЗО включает в себя два основных блока: модель образования озона и оксидов йода в газовой фазе и модель кластеризации мономеров оксидов йода с возникновением наночастиц, состоящих из первичных мономеров. В результате столкновения мономеров появляются кластеры из нескольких мономеров. Большие кластеры представляют собой наночастицы оксидов йода.

Схема основных физико-химических механизмов данной модели при излучении имеет вид [4–6]:



где M – общая концентрация компонентов в воздухе, моль/м³.

Для упрощения анализа принимается постоянная и однородная по моделируемому объему среды мощность поглощенной дозы ионизирующего излучения. Учитываются следующие первичные реакции радиолиза:

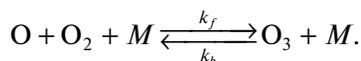


где $G_{\text{O}} = 2.55$, $G_{\text{H}} = 4.74$, $G_{\text{OH}} = 4.74$ – параметры выхода продуктов радиолиза, учитывающие их суммарное образование как в нейтральной, так и в ионизированной форме и электронно-возбужденном состоянии.

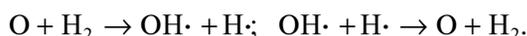
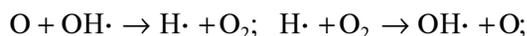
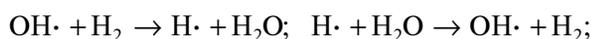
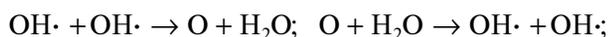
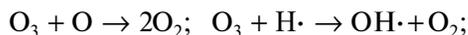
Оценка скорости радиационно-химического стока для молекул кислорода и воды показывает, что при мощности дозы излучения в помещениях ЗО около 10 Гр/с характерное время стока составляет приблизительно 1 год. Такие дозы могут быть только при тяжелых авариях, связанных с разгерметизацией большого количества твэлов и выходом радионуклидов вместе с теплоносителем в помещения реактора [3]. Очевидно, что за это время концентрации молекул кислорода и воды в воздухе будут выравнены (в каждой точке пространства она будет одинакова и примерно постоянна) по причине диффузионного и конвективного перемешивания. Поэтому изменение содержания кислорода и водяного пара в газе по-

мешений ZO вследствие радиационно-химического воздействия можно не рассматривать.

Основным механизмом образования озона является тримолекулярная реакция между атомом и молекулой кислорода:

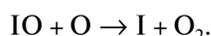
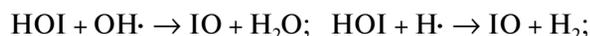
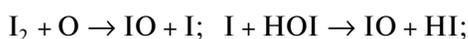


Также в модели дополнительно учитываются реакции их (атомов и молекул кислорода) взаимодействия с радикалами, содержащими атомы водорода:

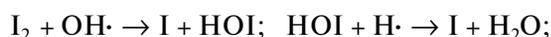


ОБРАЗОВАНИЕ ОКСИДОВ ЙОДА В ГАЗОВОЙ ФАЗЕ

К летучим веществам в объеме ZO относятся в основном атомарный и молекулярный йод (I , I_2), йодистый водород HI и органические соединения с йодом, например метилйодид CH_3I . Образование оксидов йода инициируется реакциями соединения йода с озоном и OH -радикалом:



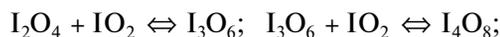
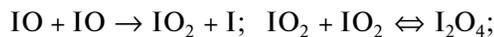
Эти реакции определяют главный механизм возникновения первичных оксидов йода IO_x во влажном воздухе при облучении. Кроме того, необходимо учитывать реакции внутренней конверсии летучих соединений йода в системе $\{\text{I}, \text{I}_2, \text{HI}, \text{NOI}\}$ во влажном воздухе при воздействии ионизирующего излучения (реакции с органическим йодом не рассматриваются):



Кластеризация первичных оксидов йода IO и IO_2 обуславливает появление более сложных его оксидов. В результате после нескольких шагов

кластеризации возникает стабильный кластер, который можно рассматривать как начальный мономер для образования аэрозольных частиц [7]. Основными последующими процессами будут конденсация начальных оксидов на поверхности аэрозольных частиц и коагуляция частиц оксидов.

Схема кластеризации первичных оксидов йода представлена следующими реакциями:



.....



Зародыш частицы + $\text{IO}_2 \Rightarrow$ Наночастица.

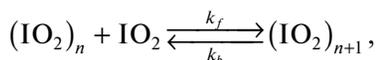
Первая реакция необратима. Последующие три реакции кластеризации обратимые – возможен распад этих кластеров вследствие тепловой нестабильности, что можно рассматривать как “испарение” оксида IO_2 . Соответственно IO_2 является молекулой конденсирующегося пара. В данной схеме кластер I_4O_8 может рассматриваться как начальный зародыш для частиц дисперсной фазы (в теории нуклеации – “критический зародыш”). Предполагается, что для этого кластера скорость его распада имеет тот же порядок, что и скорость его образования. При этом в данной схеме кластер I_5O_{10} выступает в роли стабильной наночастицы, для которой скорость испарения (распада кластера) незначительна по сравнению со скоростью столкновения I_5O_{10} с молекулой пара IO_2 (т.е. конденсация пара на частицах). Такой выбор основан на рекомендациях из [7], выработанных с учетом результатов экспериментальных исследований, а также с использованием тестовых расчетов, в которых дальнейшее увеличение размера “стабильного” кластера слабо влияло на моделируемую концентрацию и средний размер аэрозольных частиц. При этом следует отметить, что для более высокой температуры газа и меньшей поглощенной дозы излучения размер “стабильного” кластера будет больше. Однако предложенная модель является кинетической и учитывает влияние термодинамических параметров среды на процессы образования и распада кластеров. Это позволяет моделировать указанные процессы, не основываясь заранее на конкретном размере “стабильного” кластера. Тем не менее, данное предположение дает возможность существенно сократить время расчетов для больших систем кластеров.

Таким образом, дальнейший рост наночастиц оксидов йода происходит вследствие конденсации пара молекул IO_2 на частицах и коагуляции частиц. Важно отметить, что эффективность это-

го механизма зависит от температуры и термодинамических параметров среды, как и сам процесс кластеризации. Общая схема учитываемых реакций в системе {O–H–OH–O₃–HI–I–I₂–IO–IO₂} приведена в табл. 1. Для констант скоростей прямых и обратных реакций использованы данные из [8–11].

МОДЕЛЬ КЛАСТЕРИЗАЦИИ ОКСИДОВ ЙОДА

В соответствии с радиационно-химической схемой превращений соединений йода, началом для формирования наночастиц оксида йода будет появление молекул IO₂ (начальных кластеров). Образование таких начальных кластеров рассматривается как термодинамически обратимый процесс, для которого допускается обратный распад на кластеры меньшего размера:



где k_f, k_b – константы скоростей прямой, м³/с, и обратной, 1/с, реакции соответственно.

Параметры k_f и k_b связаны термодинамическим соотношением через константу равновесия $K_{n,n+1}(T_g)$, зависящую от температуры среды T_g и определяемую стандартной энергией Гиббса образования кластеров данного размера $\Delta G_{n,n+1}^0$:

$$K_{n,n+1} = \exp\left(-\frac{\Delta G_{n,n+1}^0}{RT_g}\right) = \frac{1}{RT_g} \frac{k_f^n}{k_b^{n+1}},$$

где $R = 8.314$ Дж/(моль · К) – универсальная газовая постоянная; константа равновесия $K_{n,n+1}$ выражена в единицах $1/p$ [p – давление газовой среды для стандартных условий (101 кПа)].

Стоит отметить, что стандартная энергия Гиббса образования кластера определяется изменением энтальпии кластера $\Delta H_{n,n+1}^0$, зависящей от размера кластера и температуры среды, и постоянным для данной модели изменением энтропии ΔS :

$$\Delta G_{n,n+1}^0 = \Delta H_{n,n+1}^0 - T_g \Delta S.$$

Для вычисления изменения энтальпии образования кластеров используется формула из работы [7]. Она основана на экспериментальных данных для энтальпии образования димера I₂O₄ (ΔH_{dim}^0) и макроскопической энтальпии конденсации оксида йода ΔH_{cond}^0 с экспоненциальной аппроксимацией зависимости изменения энталь-

пии от числа молекул в кластере в промежуточной области:

$$\Delta H_{n,n+1}^0 = \Delta H_{cond}^0 - (\Delta H_{cond}^0 - \Delta H_{dim}^0) e^{-(n-1)/n_c};$$

$$\Delta S = \text{const},$$

где n_c – параметр, определяющий переход изменения энтальпии к макроскопическому пределу.

Для расчета констант скоростей прямых реакций k_f применяется приближение молекулярно-кинетической теории, согласно которому столкновения кластера (IO₂)_n с молекулой IO₂ вычисляются по соотношению

$$k_f^n = \alpha_{coll} \pi (r_n + r_1)^2 \left[\frac{8RT_g}{\pi MW_{IO_2}} \left(1 + \frac{1}{n}\right) \right]^{1/2};$$

$$r_1^3 = \frac{3MW_{IO_2}}{4\pi \rho_c N_A}; \quad r_n^3 = nr_1^3,$$

где $\alpha_{coll} = 0.5$ – эффективность столкновения кластеров (предполагается, что она постоянна и одинакова для любых пар сталкивающихся кластеров); r_n – радиус кластера (IO₂)_n, м; r_1 – радиус молекулы IO₂, определяемый в макроскопическом приближении, м; $MW_{IO_2} = 0.163$ кг/моль – молярная масса молекулы IO₂ (для конкретности рассматривается изотоп йода ¹³¹I); ρ_c – фазовая плотность оксида йода, кг/м³; $N_A = 6.02 \times 10^{23}$ моль⁻¹ – число Авогадро.

В табл. 2 приведены константы скоростей образования кластеров оксидов йода. Расчетные параметры кинетической модели кластеризации оксидов йода имеют следующие значения:

Энтальпия конденсации ΔH_{cond}^0 ,	
Дж/моль.....	-146.5 × 10 ³
Энтальпия димеризации ΔH_{dim}^0 ,	
Дж/моль.....	-71.2 × 10 ³
Параметр перехода n_c	4
Изменение энтропии ΔS , Дж/моль.....	-125.6
Фазовая плотность ρ_c , кг/м ³	2500
Радиус молекулы IO ₂ r_1 , м/нм.....	2.96 × 10 ⁻¹⁰ /0.3
Эффективность столкновения кластеров α_{coll} ...	0.5

Согласно данным, представленным в табл. 2, характерное время распада кластера I₆O₁₂ = (IO₂)₆ при температуре 323 К составляет 2.5 × 10⁴ с, т.е. около 7 ч. Следовательно, такие кластеры могут рассматриваться как относительно стабильные наночастицы диаметром $d_6 = 6^{1/3} d_1 \approx 1.1$ нм. Таким образом, в рамках макроскопической модели поведения наночастиц оксидов йода в объеме 30 при

Таблица 1. Перечень реакций кинетической модели образования оксидов йода во влажном воздухе при воздействии радиационного излучения

Реакция	Константа скорости реакции (м ³ /с, м ⁶ /с)
$O_2 \xrightarrow{\beta\text{-}, \gamma\text{-излучение}} O + O$	$G_O = 2.55$
$H_2O \xrightarrow{\beta\text{-}, \gamma\text{-излучение}} H\cdot + OH\cdot$	$G_H = G_{OH} = 4.74$
$H_2O \xrightarrow{\beta\text{-}, \gamma\text{-излучение}} H_2 + O$	$G_{H_2} = G_{O-H_2O} = 0.17$
$O + O_2 + M \rightarrow O_3 + M$	$k_f = 1.90 \times 10^{-47} \exp(1050/T_g);$ $k_b = 6.64 \times 10^{-16} \exp(-11400/T_g)$
$O_3 + O \rightarrow 2O_2$	$k_f = 1.83 \times 10^{-17} \exp(-2300/T_g);$
$O_3 + H\cdot \rightarrow OH\cdot + O_2$	$k_f = 3.82 \times 10^{-19} T_g^{0.75}$
$OH\cdot + OH\cdot \rightarrow O + H_2O$	$k_f = 2.49 \times 10^{-21} T_g^{1.14} \exp(-50.52/T_g);$ $k_b = 9.63 \times 10^{-17} \exp(-9059/T_g)$
$OH\cdot + H_2 \rightarrow H\cdot + H_2O$	$k_f = 3.0 \times 10^{-21} T_g^{1.21} \exp(-2371/T_g);$ $k_b = 1.4 \times 10^{-16} \exp(-10116/T_g)$
$O + OH\cdot \rightarrow H\cdot + O_2$	$k_f = 4.65 \times 10^{-19} T_g^{0.40} \exp(371.7/T_g);$ $k_b = 3.65 \times 10^{-16} \exp(-8455/T_g)$
$O + H_2 \rightarrow OH\cdot + H\cdot$	$k_f = 3.0 \times 10^{-20} T_g \exp(-4480/T_g);$ $k_b = 1.4 \times 10^{-20} T_g \exp(-3500/T_g)$
$I + O_3 \rightarrow IO + O_2$	$k_f = 2.1 \times 10^{-17} \exp(-830/T_g)$
$IO + O_3 \rightarrow IO_2 + O_2$	$k_f = 3.6 \times 10^{-22}$
$I_2 + O \rightarrow IO + I$	$k_f = 1.3 \times 10^{-16}$
$I + HOI \rightarrow IO + HI$	$k_f = 3.7 \times 10^{-24} T_g^{2.3} \exp(-14361/T_g)$
$HOI + OH\cdot \rightarrow IO + H_2O$	$k_f = 3.7 \times 10^{-33} T_g^{4.41} \exp(2357/T_g);$ $k_b = 1.6 \times 10^{-33} T_g^{4.63} \exp(-7133/T_g)$
$HOI + H\cdot \rightarrow IO + H_2$	$k_f = 1.6 \times 10^{-29} T_g^{3.64} \exp(-2165/T_g)$
$IO + O \rightarrow I + O_2$	$k_f = 1.4 \times 10^{-16}$
$I + H\cdot \rightarrow HI$	$k_f = 3.3 \times 10^{-15} T_g^{-1.87}$
$I + OH\cdot \rightarrow HOI$	$k_f = 1.7 \times 10^{-21}$
$I + HI \rightarrow I_2 + H\cdot$	$k_f = 9.6 \times 10^{-22} T_g^{1.72} \exp(-19750/T_g)$
$I + H_2 \rightarrow HI + H\cdot$	$k_f = 4.0 \times 10^{-22} T_g^{1.93} \exp(-16514/T_g)$
$I_2 + OH\cdot \rightarrow I + HOI$	$k_f = 2.0 \times 10^{-23} T_g^{1.9} \exp(1443/T_g)$
$HOI + H\cdot \rightarrow I + H_2O$	$k_f = 1.0 \times 10^{-21} T_g^{1.55} \exp(-1576/T_g)$
$HI + OH\cdot \rightarrow I + H_2O$	$k_f = 1.5 \times 10^{-24} T_g^{2.28} \exp(-12460/T_g)$
$I + I \rightarrow I_2$	$k_f = 3.3 \times 10^{-22} \exp(2150/T_g)$
$IO + IO \rightarrow IO_2 + I$	$k_f = 2.1 \times 10^{-17} \exp(180/T_g)$

Таблица 2. Константы скоростей образования кластеров оксидов йода

Реакция кластеризации	Значения констант скорости реакции
$\text{IO}_2 + \text{IO}_2 \leftrightarrow \text{I}_2\text{O}_4$	$\Delta H_{1,2}^0 = -71.2 \times 10^3 \text{ Дж/моль};$ $k_f = 1.5 \times 10^{-16} \text{ м}^3/\text{с};$ $\Delta G_{1,2}^0 (300 \text{ К}) = -33.52 \times 10^3 \text{ Дж/моль};$ $k_b (300 \text{ К}) = 5.3 \times 10^3 \text{ с}^{-1}$
$\text{I}_2\text{O}_4 + \text{IO}_2 \leftrightarrow \text{I}_3\text{O}_6$	$\Delta H_{2,3}^0 = -87.86 \times 10^3 \text{ Дж/моль};$ $k_f = 1.7 \times 10^{-16} \text{ м}^3/\text{с};$ $\Delta G_{1,2}^0 (300 \text{ К}) = -50.18 \times 10^3 \text{ Дж/моль};$ $k_b (300 \text{ К}) = 7.52 \text{ с}^{-1}$
$\text{I}_3\text{O}_6 + \text{IO}_2 \leftrightarrow \text{I}_4\text{O}_8$	$\Delta H_{1,2}^0 = -100.83 \times 10^3 \text{ Дж/моль};$ $k_f = 1.9 \times 10^{-16} \text{ м}^3/\text{с};$ $\Delta G_{1,2}^0 (300 \text{ К}) = -63.15 \times 10^3 \text{ Дж/моль};$ $k_b (300 \text{ К}) = 0.046 \text{ с}^{-1}$
$\text{I}_4\text{O}_8 + \text{IO}_2 \leftrightarrow \text{I}_5\text{O}_{10}$	$\Delta H_{1,2}^0 = -110.93 \times 10^3 \text{ Дж/моль};$ $k_f = 2.0 \times 10^{-16} \text{ м}^3/\text{с};$ $\Delta G_{1,2}^0 (300 \text{ К}) = -73.25 \times 10^3 \text{ Дж/моль};$ $k_b (300 \text{ К}) = 8.5 \times 10^{-4} \text{ с}^{-1}$
$\text{I}_5\text{O}_{10} + \text{IO}_2 \leftrightarrow \text{I}_6\text{O}_{12}$	$\Delta H_{1,2}^0 = -118.8 \times 10^3 \text{ Дж/моль};$ $k_f = 2.2 \times 10^{-16} \text{ м}^3/\text{с};$ $\Delta G_{1,2}^0 (300 \text{ К}) = -81.1 \times 10^3 \text{ Дж/моль};$ $k_b (300 \text{ К}) = 4.0 \times 10^{-5} \text{ с}^{-1}$
$\text{I}_6\text{O}_{12} + \text{IO}_2 \rightarrow \text{I}_7\text{O}_{14}$	$k_f = 2.3 \times 10^{-16} \text{ м}^3/\text{с}$

радиационном облучении скорость образования кластеров $(\text{IO}_2)_6$ является аналогом скорости нуклеации наночастиц.

ОБРАЗОВАНИЕ НАНОЧАСТИЦ ОКСИДОВ ЙОДА

Для упрощенного варианта модели поведение наночастиц оксидов йода рассматривается в монодисперсном приближении. В этом приближении моделируются общая концентрация и масса наночастиц в единице объема среды, а затем вычисляется соответствующий средний по массе размер частиц в предположении, что плотность вещества, из которого состоят частицы, постоянна. Также предполагается, что распределение концентрации частиц по объему атмосферы однородное. В монодисперсном приближении уравнения для изменения концентрации N_p и массы M_p частиц с учетом только механизмов их образования и взаимной коагуляции имеет вид

$$\frac{dN_p}{d\tau} = k_{f,6} N_1 N_6 - \frac{1}{2} K_{coag} N_p^2;$$

$$\frac{dM_p}{d\tau} = k_{f,6} m_7 N_1 N_6 + K_{cond} m_1 N_1 N_p;$$

$$m_p = \frac{M_p}{N_p}; \quad \frac{4}{3} \pi r_p^3 \rho_c = m_p,$$

где τ – время, с; $k_{f,6}$ – константа скорости реакции $\text{I}_6\text{O}_{12} + \text{IO}_2 \Rightarrow (\text{IO}_2)_7$ (см. табл. 2), $\text{м}^3/\text{с}$; N_1, N_6 – концентрация кластеров IO_2 и $(\text{IO}_2)_6$ в единице объема газа (эти переменные моделируются в блоке “Кластеры”), м^{-3} ; K_{coag} – скорость коагуляции наночастиц, $\text{м}^3/\text{с}$; m_1, m_7 – масса молекулы IO_2 и кластера $(\text{IO}_2)_7$ соответственно ($m_n = n m_1$, $m_1 = 2.708 \times 10^{-25} \text{ кг}$), кг; K_{cond} – скорость столкновения молекул IO_2 и наночастиц массой m_p и радиусом r_p (т.е. скорость конденсации пара IO_2 на поверхности наночастиц), $\text{м}^3/\text{с}$.

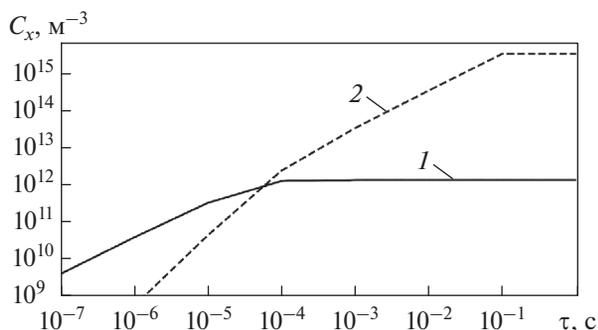


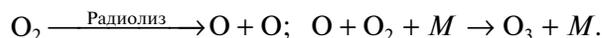
Рис. 1. Результаты расчета изменения во времени τ концентрации атомов кислорода O (1) и молекул озона O_3 (2) с учетом реакций только в системе “йод – кислород”

РЕЗУЛЬТАТЫ ТЕСТОВЫХ РАСЧЕТОВ

В качестве примера на рис. 1 приведены результаты расчета для модели с учетом только реакций в системе “йод – кислород” для следующих начальных условий: температура 323 К, давление 101 кПа, относительная молярная концентрация кислорода 0.21, концентрация и активность молекулярного йода $C_{I_2}^0 = 5 \times 10^{15} \text{ м}^{-3}$ и 10^{10} Бк/м^3 соответственно, мощность поглощенной дозы ионизирующего излучения 1 Гр/с.

Из представленных распределений видно, что кинетика образования озона характеризуется двумя временными интервалами. На первом интервале с момента облучения и в течение прибли-

зительно 100 мкс формируется стационарная концентрация атомов кислорода, которая определяется конкуренцией двух процессов: диссоциацией молекулярного кислорода при облучении и тримолекулярной рекомбинацией атомов и молекул кислорода:



Примерно через 1 мс начинается режим с постоянным источником образования озона в воздухе, который реализуется до момента убывания концентрации молекулярного кислорода. Как показали результаты дополнительных тестовых расчетов, уменьшение концентрации кислорода при данных начальных условиях для модели с учетом только реакций кислородных компонентов начинается на временах больше 10^5 с , т.е. при длительности излучения в течение нескольких суток. Результаты расчета изменения во времени концентрации кластеров показаны на рис. 2.

Данные, представленные на рисунке, свидетельствуют о том, что на временном промежутке до 200 с происходит неравновесное распределение кластеров. К моменту времени около 1000 с устанавливается локальное равновесие между концентрациями кластеров с тремя–шестью мономерами IO_2 . С этого момента начинается необратимое образование наночастиц с числом мономеров $n > 6$. В результате уменьшается концентрация кластеров – зародышей частиц $(IO_2)_6$, для которых вероятность обратного распада существенно меньше, чем вероятность роста вследствие столкновения с мономерами IO_2 .

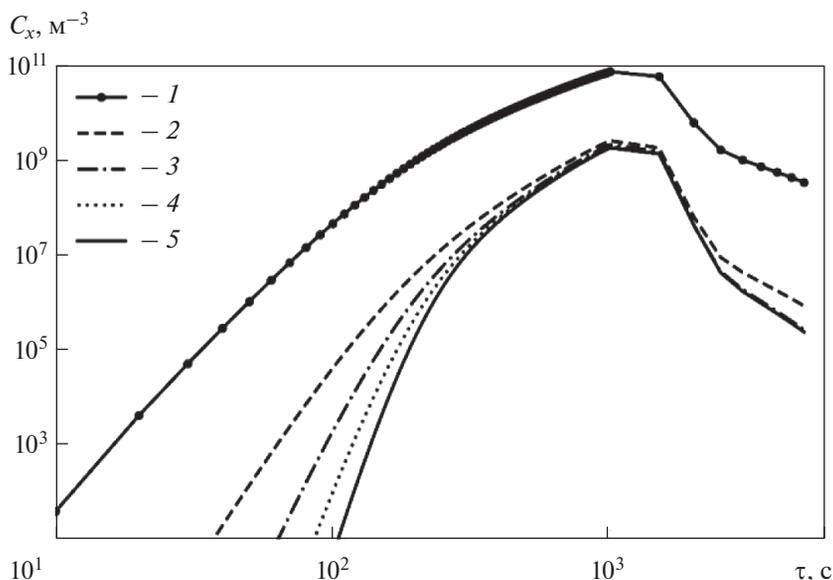


Рис. 2. Изменение во времени концентрации кластеров $(IO_2)_n$ ($n = 2-6$). Концентрация C_n : 1 – C_2 ; 2 – C_3 ; 3 – C_4 ; 4 – C_5 ; 5 – C_6

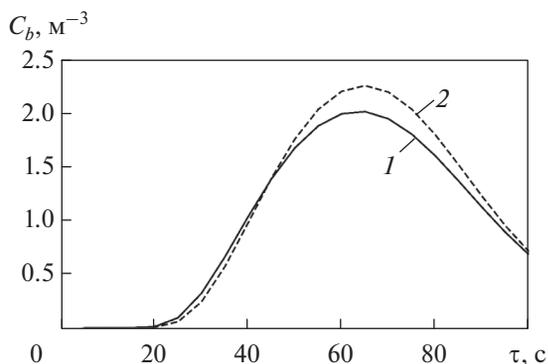


Рис. 3. Изменение во времени концентрации C_6 кластеров оксидов йода для моделей 1 и 2 с учетом их (оксидов) взаимодействия с радикалами, содержащими атомы водорода, и без его учета при относительной влажности воздуха 0% (1) и 50% (2)

При моделировании образования наночастиц оксидов йода необходимо рассматривать модель с радиолизом как молекулярного кислорода, так и водяного пара. Это связано с тем, что при аварийных ситуациях относительная влажность воздуха RH в помещениях защитной оболочки близка к 100%. Изменение влажности должно также влиять на образование соединений летучего йода, HI и HOI, которые не конденсируются на поверхности аэрозольных частиц и стен помещений и являются источником выхода радиоактивного йода за пределы защитной оболочки АЭС через вентиляцию.

На рис. 3 представлены результаты расчета изменения во времени концентрации C_6 кластеров $(IO_2)_6$ для двух вариантов: с учетом реакций только в системе “йод – кислород” (модель 1) и полной модели в системе “йод – кислород – водород” ($RH = 50\%$, модель 2) – при следующих начальных условиях: температура 323 К, давление 101 кПа, относительная мольная концентрация кислорода 0.21, активность атомарного йода 10^{10} Бк/м³, мощность поглощенной дозы ионизирующего излучения 0.1 Гр/с. Из приведенных на рисунке данных следует, что для рассматриваемого диапазона времени концентрация кластеров C_6 заметно больше для полной модели 2, в которой помимо кислорода учитывается влияние радиолиза паров воды и взаимодействия йода с радикалами, содержащими атомы водорода. Это отличие связано с увеличением концентрации конденсирующегося пара молекул IO_2 для влажного воздуха вследствие дополнительного источника радикалов при радиолизе паров воды.

На рис. 4 представлены результаты расчетов изменения во времени концентрации и диаметра наночастиц оксидов йода во влажном воздухе при излучении при относительной влажности 90 и

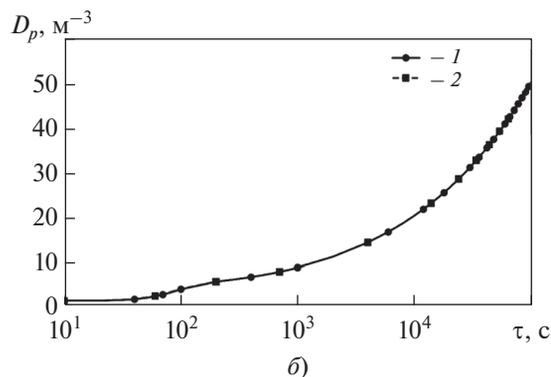
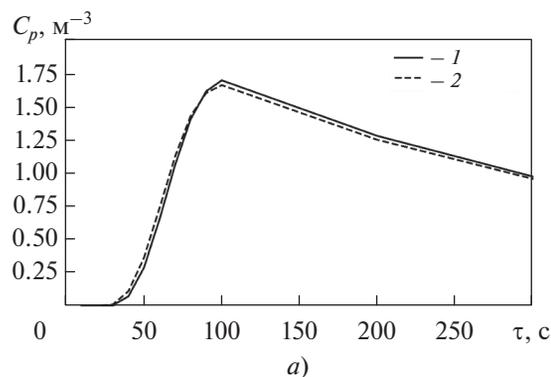


Рис. 4. Изменение во времени концентрации (а) и диаметра (б) наночастиц оксидов йода в воздухе при мощности поглощенной дозы ионизирующего излучения 0.1 Гр/с и относительной влажности воздуха 90% (1) и 5% (2)

5%. Видно, что концентрация и средний размер частиц оксидов йода слабо зависят от влажности воздуха в указанном диапазоне. Это связано с тем, что концентрация молекул воды существенно превышает концентрацию соединений с йодом даже при влажности $RH = 5\%$.

Согласно информации, приведенной на рис. 4, образование наночастиц оксидов йода определяется двумя характерными режимами. На временном интервале до 100 с (при мощности поглощенной дозы ионизирующего излучения 0.1 Гр/с) преобладает механизм нуклеации новых наночастиц. При этом размер наночастиц остается близким к начальному диаметру (около 1–2 нм). Рост частиц в интервале от 0 до 100 с зависит главным образом от конденсации мономеров IO_2 , а влияние коагуляции частиц незначительно. Наоборот, на временах больше 100 с определяющим механизмом является коагуляция частиц, а нуклеация и конденсация IO_2 практически не сказываются на поведении наночастиц оксидов йода. Это связано с тем, что концентрация наночастиц существенно превышает концентрацию мономеров IO_2 ($N_p \approx 10^{13} \text{ м}^{-3} \gg [IO_2] \approx 10^5 \text{ частиц/м}^3$).

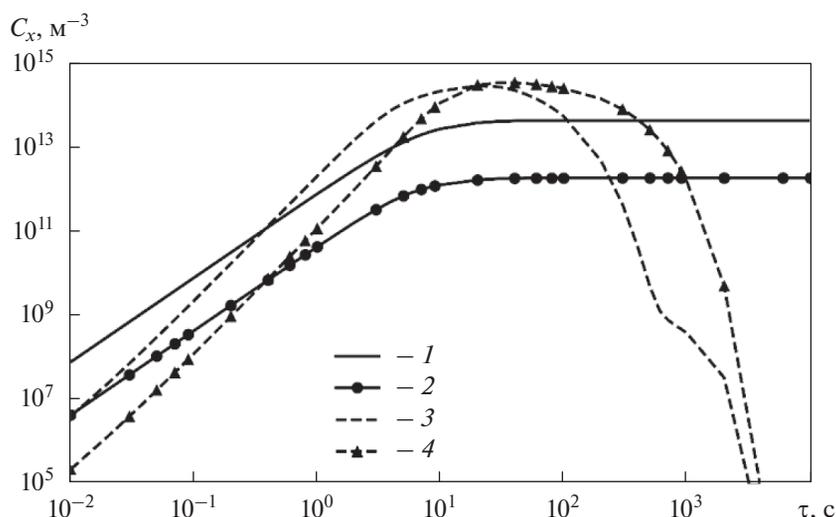


Рис. 5. Изменение во времени концентрации молекул йодистого водорода HI (1, 2) и оксида йода HOI (3, 4) при мощности поглощенной дозы ионизирующего излучения 0.1 Гр/с и относительной влажности воздуха 90% (1, 3) и 5% (2, 4)

Однако, как показали проведенные расчеты, изменение влажности воздуха существенно влияет на образование летучих соединений йода с водородом. Для примера на рис. 5 представлены результаты расчетов изменения концентрации молекул HI и HOI для двух значений влажности воздуха — 5 и 90%. Видно, что график изменения концентрации молекул HOI нелинейный, с характерным временем образования и разрушения молекул около 1000 с. Концентрация же молекул йодистого водорода HI выходит на стационарный режим. При этом увеличение влажности воздуха приводит к практически пропорциональному росту концентрации молекул HI. Важно отметить, что полученные результаты пока следует рассматривать только в связи с представленным в работе механизмом физико-химических реакций. Этот вопрос требует дальнейшего изучения с привлечением экспериментальных данных по валидации разработанной модели, что будет рассмотрено в следующей публикации.

ВЫВОДЫ

1. Для разработанной модели образование наночастиц йода в объеме защитной оболочки реактора определяется реакциями радиационно-химических превращений и кластеризации. Наночастицы оксидов радиоактивного йода представляют потенциальную опасность как источник долговременного радиационного воздействия на персонал электростанции и возможная причина выхода радиоактивности за пределы АЭС через систему вентиляции воздуха даже при сохранении герметичности оболочки.

2. Наночастицы образуются даже при относительно небольшой мощности поглощенной дозы ионизирующего излучения, например 0.1 Гр/с. Результаты более детального исследования влияния мощности дозы ионизирующего излучения на концентрацию стабильных кластеров и наночастиц оксида йода будут приведены в следующей публикации авторов, посвященной валидации данной модели. Влажность воздуха слабо влияет на концентрацию и размер наночастиц вследствие существенно более высокой концентрации молекул водяного пара по сравнению с начальной концентрацией соединений йода. От исходного состава соединений йода в атмосфере в большой степени зависят характерное время образования частиц оксидов йода, их концентрация и размер. Влажность воздуха оказывает значительное воздействие на концентрацию и поведение соединений летучего йода HI и HOI.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Wren J.C., Ball J.M., Glowa G.A.** The chemistry of iodine in containment // Nucl. Technol. 2000. V. 129. Is. 3. P. 297–325. <https://doi.org/10.13182/NT129-297>
2. **Krausmann E.** A state-of-the-art report on iodine chemistry and related mitigation mechanisms in the containment. Ispra, Italy: European Commission, Joint Research Centre, 2001.
3. **Пицаев А.К.** Современная радиационная химия. Радиолитиз газов и жидкостей. М.: Наука, 1986.
4. **PARIS project:** Radiolytic oxidation of molecular iodine in containment during a nuclear reactor severe accident: Part I. Formation and destruction of air radiolysis products — Experimental results and modelling / L. Bosland, F. Funke, N. Girault, G. Langrock //

- Nucl. Eng. Des. 2008. V. 238. Is. 12. P. 3542–3550.
<https://doi.org/10.1016/j.nucengdes.2008.06.023>
5. **PARIS** project: Radiolytic oxidation of molecular iodine in containment during a nuclear reactor severe accident: Part 2. Formation and destruction of iodine oxides compounds under irradiation – Experimental results modelling / L. Bosland, F. Funke, G. Langrock, N. Girault // Nucl. Eng. Des. 2011. V. 241. Is. 9. P. 4026–4044.
<https://doi.org/10.1016/j.nucengdes.2011.06.015>
 6. **Bosland L., Cantrel L.** Iodine behavior in the circuit and containment: modelling improvements in the last decade and remaining uncertainties // Proc. of the Intern. OECD-NEA/NUGENIA-SARNET Workshop on the Progress in Iodine Behaviour for NPP Accident Analysis and Management. Marseille, France, 30 March–1 April 2015. Paper 5–2.
 7. **Laboratory** studies of the homogeneous nucleation of iodine oxides / J.B. Burkholder, J. Curtis, A.R. Ravishankara, E.R. Lovejoy // Atmos. Chem. Phys. 2004. V. 4. Is. 1. P. 19–34.
<https://doi.org/10.5194/acp-4-19-2004>
 8. **Cantrel L., Krausmann E.** Reaction kinetics of a fission product mixture in a steam-hydrogen carrier gas in the Phebus primary circuit // Nucl. Technol. 2003. V. 144. Is. 1. P. 1–15.
<https://doi.org/10.13182/NT03-A3425>
 9. **Ab initio** calculations and iodine kinetic modeling in the reactor coolant system of a pressure water reactor in case of severe nuclear accident / B. Xerri, S. Canneaux, F. Louis, J. Trincal, F. Cousin, M. Badawi, L. Cantrel // Comput. Theor. Chem. 2012. V. 990. P. 194–208.
<https://doi.org/10.1016/j.comptc.2012.02.024>
 10. **NIST** Computational Chemistry Comparison and Benchmark Database. [Электрон. ресурс.] <http://cccbdb.nist.gov/>
 11. **Iodine** oxides in large-scale THAI tests. / F. Funke, G. Langrock, T. Kanzleiter, G. Poss, K. Fischer, A. Kühnel, G. Weber, H.-J. Allelein // Nucl. Eng. Des. 2012. V. 245. P. 206–222.
<https://doi.org/10.1016/j.nucengdes.2012.01.005>

Model for the Formation of Iodine Oxide Nanoparticles within the Reactor Containment

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

^a Institute for Problems of Safe Development of Nuclear Energy, Russian Academy of Sciences, Moscow, 115191 Russia

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

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

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

Abstract—A description is given of the model of formation of iodine oxide nanoparticles in the volume of the containment of a nuclear reactor during radiation-chemical reactions and clustering with subsequent formation of nanoparticles. The results of test calculations are presented. Nanoparticles of radioactive iodine oxides pose a potential hazard as a source of long-term radiation exposure to NPP personnel. They also penetrate outside the power plant through the air-ventilation system even if the enclosure remains sealed. In addition, calculations have shown that the formation of radioactive iodine oxide nanoparticles is closely related to the formation of volatile iodine compounds in the gas phase. Moreover, the intensity of formation of the latter depends significantly on air humidity. The main feature of the proposed model is the consideration of the kinetics of phenomena for processes in both the gas and aerosol phases when exposed to ionizing radiation on oxygen and water vapor in the air. The main result of the calculations is confirmation of the fundamental possibility of the formation of aerosol nanoparticles consisting of iodine oxides in a humid atmosphere even with a relatively low dose rate of radiation energy absorbed by the air. At the same time, radiolysis of water vapor has a weak effect on the size and concentration of iodine oxide nanoparticles. However, taking into account the chemical interaction of radiolysis products, in particular hydrogen radicals, induced by water vapor radiolysis, significantly affects the formation of volatile iodine compounds with hydrogen: HI and HOI. The obtained results, despite their preliminary nature, are important since they indicate the inevitability of the formation of suspended nanoparticles of iodine oxides and hydrogen iodide in the atmosphere of the reactor premises in the event of emergency situations with the release of radionuclides beyond the first circuit of the reactor. Therefore, this mechanism must be taken into account when developing models of the formation and behavior of fission product aerosols at NPPs.

Keywords: reactor facility, containment, absorbed dose of ionizing radiation, volatile iodine (hydrogen iodide), aerosol filters, radiolysis, ozone, iodine oxides, clusters, coagulation, nanoparticles