

مدل‌سازی فرآیند رادیولیز گاما در راکتورهای هسته‌ای آب سبک و آب سنگین

آرمین طاهری^۱، ولی‌اله غضنفری^۲ و محمد مهدی شادمان^{۲*}

۱- دانشکده نفت و مهندسی شیمی، دانشگاه آزاد اسلامی واحد علوم و تحقیقات، تهران، ایران
۲- پژوهشکده چرخه سوخت هسته‌ای، پژوهشگاه علوم و فنون هسته‌ای، سازمان انرژی اتمی ایران

تاریخ دریافت: ۱۴۰۲/۰۸/۲۷ تاریخ پذیرش: ۱۴۰۲/۱۰/۱۷

چکیده

در راکتورهای خنک‌کننده و کندکننده آبی در طول عملیات عادی، رادیولیز منبع تولید هیدروژن، دوتریم و اکسیژن و هیدروژن (دوتریم) پراکساید است. مدل‌سازی پدیده رادیولیز از دیدگاه ایمنی برای پیش‌بینی تولید ترکیبات خوردنده یا قابل انفجار مهم است. در این مطالعه مدل رادیولیز گاما برای آب سبک و آب سنگین توسعه داده شد و ode15s به‌عنوان حلگر مناسب مدل انتخاب شد. نتایج اعتبار سنجی مدل توسعه داده‌شده خطای کمتر از ۵٪ را نشان می‌دهد. اثر دوز جذبی در محدوده ۰/۵ تا ۱۰۰ دما (در محدوده ۲۰ تا ۷۰ °C) و همچنین اثر غلظت اولیه هیدروژن (دوتریم) (در محدوده صفر تا ۵۰ ppb) برای آب سبک و آب سنگین مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد که رادیولیز گاما بر آب سبک نسبت به آب سنگین اثرات بیشتری دارد و نرخ تغییرات غلظت ترکیبات اکسند اکسیژن و هیدروژن (دوتریم) پراکساید کمتر از نرخ تغییرات غلظت هیدروژن (دوتریم) است. بیشترین تفاوت بین غلظت نهایی هیدروژن و دوتریم در دوز جذبی ۱۰ Gy/S می‌باشد که غلظت هیدروژن تولیدی ۳/۵ برابر بیشتر از دوتریم تولیدی ناشی از رادیولیز است. با افزایش دما از ۲۰ تا ۷۰ °C، مقدار غلظت ترکیبات تولیدی پایدار از رادیولیز به میزان حداکثر ۷۰٪ در مورد هیدروژن و حداکثر ۵۰٪ در مورد دوتریم کاهش می‌یابد. با افزایش غلظت هیدروژن (دوتریم) اولیه همواره غلظت اجزای اکسند (اکسیژن، هیدروژن/دوتریم) پراکساید کاهش می‌یابد. اما نمودار هیدروژن (دوتریم) تولیدی دارای یک حد بهینه (۲۰ ppb) در مورد هیدروژن و ۱۰ ppb در مورد دوتریم می‌باشد. بنابراین با کنترل میزان دوز جذبی، دما و غلظت اولیه هیدروژن بر روی مقدار بهینه می‌توان از خوردگی ناشی از تولید اکسیدکننده‌ها و همچنین انفجار هیدروژن (دوتریم) جلوگیری کرد.

کلمات کلیدی: رادیولیز، مدل‌سازی، حلگر ode15s، هیدروژن، دوتریم، نرخ دوز جذبی.

مقدمه
محصولات اولیه، رادیولیز آب در مطالعات بسیاری از حوزه‌ها، از جمله راکتورهای هسته‌ای، سوخت هسته‌ای مصرفی، تاریخ اولیه زمین و میکروبیولوژی مورد توجه است. به‌منظور درک اهمیت رادیولیز آب در این حوزه‌ها و سایر حوزه‌ها، تعیین دقیق نرخ تولید شیمیایی به‌وسیله رادیولیز امری حیاتی است [۱ و ۲].

رادیولیز آب، تجزیه مولکول‌های آب توسط تابش یون‌ساز است. با توجه به واکنش‌پذیری بالقوه این

*مسئول مکاتبات

آدرس الکترونیکی mshademan@aeoi.org.ir

شناسه دیجیتال: (DOI:10.22078/pr.2024.5309.3358)

که در آن تابش یونیزه، مانند تابش گاما یا نوترون، به تولید رادیکال‌های آزاد در ماده منجر می‌شود. این رادیکال‌های آزاد می‌توانند تغییرات شیمیایی و فیزیکی را در ماده ایجاد کنند. برای بیان میزان تولید رادیکال‌های آزاد در رادیولیز، از ضریب G استفاده می‌شود. در این مرحله، مقادیر G تابعی از نوع منبع تابش و دما برای محصولات رادیولیز اولیه را توصیف می‌کنند. رادیولیز توسط مقدار تابش با مقادیر G تعیین می‌شود، که به‌عنوان تعداد مولکول‌ها یا رادیکال‌های تشکیل یافته در هر 100 eV انرژی جذب شده تعریف می‌شود. این پارامتر به‌عنوان کارایی یا عملکرد رادیولیز نیز شناخته می‌شود. در مرحله بعد، واکنش بین گونه‌های اولیه با یکدیگر و گونه‌های پایدار مانند هیدروژن به‌عنوان عامل کاهنده و اکسیژن و پراکسید هیدروژن به‌عنوان عامل اکسیدکننده، انجام می‌شود. سازوکارهای دقیق رادیولیز آب نیز پیچیده هستند و به واکنش‌های آزاد رادیکال‌ها با ذرات آب و همچنین واکنش‌های تبادل پروتونیک بین یون‌ها و ذرات آب بستگی دارد [۷-۵].

تحقیقاتی درباره تولید گونه‌های پایدار فرآیند رادیولیز، هیدروژن، اکسیژن و پراکسید هیدروژن، به‌صورت تجربی انجام شده است [۱۲-۸]. ارشو یک مدل برای رادیولیز آب خالص در یک دامنه گسترده از pH، نرخ دوز جذب شده و غلظت پیشنهاد کردند. آن‌ها از مقادیر بهینه شده برای ثابت نرخ واکنش‌های شیمیایی استفاده کردند و مدل خود را با مقایسه غلظت H_2 ، O_2 و H_2O_2 با مقادیر تجربی تأیید کردند. حضور O_2 و H_2O_2 پتانسیل خوردگی محیط آبی را افزایش می‌دهد. این اثرات مضر در محیط‌هایی با pH پایین و بسته به شرایط عملیاتی تشدید می‌شوند [۷]. در این رابطه سویاتالا-وویچیک، از روش ترکیبی برای مدل‌سازی عوامل اکسیدکننده مانند O_2 ، H_2O_2 ، استفاده کرد و تأثیر تابش نوترون و گاما در محیط‌های قلیایی و هیدروژنه شده را مورد بررسی قرار داد. نتایج شبیه‌سازی نشان می‌دهد

در راکتورهای خنک‌کننده و کندکننده آبی در طول عملیات عادی، رادیولیز منبع تولید هیدروژن، دوتریم و اکسیژن است. در طی یک حادثه هسته‌ای، در حالی که منابع مهم دیگری از هیدروژن (و یا دوتریم) وجود دارد، اکسیژن تنها می‌تواند از طریق رادیولیز یا تماس مستقیم با هوا در دسترس باشد. در هوای اشباع‌شده با بخار آب در فشار اتاق و زمانی که غلظت هیدروژن (و یا دوتریم) از ۰.۴٪ حجمی (یک تخمین محافظه کارانه) تجاوز می‌کند، یک مخلوط قابل احتراق با اکسیژن می‌تواند تشکیل شود. باوجود بحث بر روی رادیولیز آب سبک، مشاهدات برای آب سنگین نیز به‌طور مشابهی هستند به‌جز اینکه مقادیر G (بازدهی شیمیایی واکنش) متفاوت هستند. از منظر تأکید بر اهمیت پدیده رادیولیز در بحث ایمنی قابل ذکر است که در برخی از حوادث هسته‌ای که در گذشته رخ داده‌اند، فرآیندهای شیمیایی از جمله رادیولیز منجر به انفجار هیدروژن، آتش‌سوزی و در نتیجه پخش مواد پرتوزا شده‌است. این مسئله موجب نگرانی در مورد ایمنی انرژی هسته‌ای شده‌است. حادثه‌تری مایل آیلند اولین حادثه بود که نگرانی عمومی را افزایش داد. پس از بررسی حوادث هسته‌ای، در حالی که به نظر می‌رسید تولید هیدروژن ناشی از واکنش‌های آب - فلز (اکسیداسیون) به‌خوبی درک شده‌است، نگرانی‌هایی در مورد پیامدهای بلند مدت ناشی از رادیولیز وجود دارد، به‌خصوص اگر واحد باید برای مدت طولانی در محیط آبی قرار گیرد [۴-۱].

برهم‌کنش تابش (گاما یا نوترون سریع) با آب، تغییرات شیمیایی را در بر دارد که به نوع و شدت منبع تابش و شرایط فیزیکی و شیمیایی آب وابسته است. این برهم‌کنش‌ها در دو مرحله اصلی انجام می‌شود که به منبع تابش و شرایط دمایی، فشاری و pH بستگی دارد. در مرحله اول، تابش‌ها گونه‌های فعال ناپایداری از یون‌های رادیکال اولیه با طول عمر کمتر از 10^{-10} s (مانند H و e_{aq}^-) تولید می‌کنند. به عبارت دیگر، رادیولیز فرآیندی است

اطلاعات مربوط به آب سنگین، پدیده رادیولیز در آن با پدیده رادیولیز آب سبک مقایسه شود. این مقایسه در مورد تابش گاما انجام شده است. از آنجایی که آب سبک یا سنگین در مدارهای مختلف راکتور، شرایط عملیاتی متفاوتی را تجربه می‌کند در این مطالعه اثر دوز جذبی، دما و هم‌چنین اثر غلظت اولیه هیدروژن (دوتریم) به‌عنوان راهکاری برای کنترل رادیولیز، مدل‌سازی شده است. در این مطالعه ضمن توسعه مدل حاکم بر رادیولیز برای حل مدل به‌جای استفاده از نرم افزارهای تجاری، روش حل مناسب و دسترس ارائه شده است.

توصیف مدل

در این بخش ابتدا معادلات حاکم بر پدیده رادیولیز آورده شده است، سپس پارامترهای مدل ذکر شده است. در انتهای این بخش نیز به روش حل مدل پرداخته شده است.

معادلات حاکم

در یک محلول تک‌فازی همانند سیستم کندکننده راکتور آب سنگین تحت فشار، غلظت گونه‌های رادیولیز در طول زمان به‌عنوان مجموعه‌ای از معادلات دیفرانسیل غیرخطی به‌صورت زیر بیان می‌شوند:

$$\frac{dC_i}{dt} = G_i^\gamma(T) \rho(T) D_R^\gamma + \sum_{l,m \rightarrow i} v_i^{l,m} k_{lm} C_l C_m - \sum_j v_i^{i,j} k_{ij} C_i C_j \quad (1)$$

که در رابطه فوق $G_i(T)$ نشان دهنده G-Value برای گونه i در دمای T با واحد mol/J ، $\rho(T)$ دانسته آب برحسب D_R ، kg/L دوز جذبی برحسب Gy/S(J/kgs) می‌باشد. بالانویس γ مربوط به تابش گاما می‌باشد. ترم $\sum_{l,m} k_{lm} C_l C_m$ تمام واکنش‌هایی که منجر به تولید گونه i می‌شود را در نظر می‌گیرد. به‌طور مشابه ترم $\sum_j k_{ij} C_i C_j$ تمام واکنش‌هایی که منجر به مصرف گونه i می‌شود را لحاظ می‌کند. $v_i^{l,m}$

که ترکیب گاز H_2 و محلول قلیایی در سیستم خنک‌کننده می‌تواند به‌طور مؤثری غلظت ترکیبات اکسند از رادیولیز در راکتورهای هسته‌ای را کاهش دهد [۱۰]. مارکاد و همکارانش به بررسی تأثیر یون فلزی Ni^{++} و Ni^+ بر رادیولیز آب سبک پرداختند و آزمایش‌های گسترده‌ای در محیط‌های نمکی مختلف تا دمای $300^\circ C$ انجام دادند و پارامترهای سینتیکی آرنیوس برای واکنش یون‌های نیکل با گونه‌های ناشی از رادیولیز را به‌صورت تجربی تعیین کردند [۱۳]. شادمان و همکاران مدل سینتیکی برای بررسی تولید گاز دوتریم و گاز اکسیژن ناشی از رادیولیز آب سنگین توسعه دادند. این محققان از مدل تجمعی و مدل جدا از هم^۱ برای مدل‌سازی تولید اکسیژن و دوتریم در فاز گاز فشارنده استفاده کردند و نشان دادند در مدل جدا از هم مقدار غلظت دوتریم و اکسیژن تولیدی بیشتر از مدل تجمعی است [۱۴].

اکثر تحقیقات انجام شده در مورد رادیولیز، محدود به بررسی پدیده رادیولیز در آب سبک و برهم‌کنش‌های شیمیایی مربوط به آن می‌شود. از طرفی، یکی از پدیده‌های مهم که در بحث ایمنی مطرح می‌شود در مورد راکتورهای آب سنگین نیز مطرح است. بنابراین نیاز است تا اصول اساسی رادیولیز آب سنگین، تا آنجا که به تولید دوتریم و اکسیژن مربوط می‌شود، بررسی شود و سعی شود این مفاهیم هم در شرایط عملیاتی مختلف به راکتورها اعمال گردد. شبیه‌سازی پدیده رادیولیز به فهم بهتر اثرات این پدیده کمک می‌کند. اگرچه دانش جامع از شیمی تشعشع آب مهم است. پارامترهای مهم، بازده محصولات اولیه رادیولیز آب و ثابت‌های سرعت واکنش‌های بین آن‌ها هستند. چنین اطلاعاتی در عمل برای آب سبک تقریباً کامل است اما برای آب سنگین به‌عنوان خنک‌کننده در راکتورهای آب سنگین، کامل نیست.

در این مطالعه تلاش شده است با جمع‌آوری

1. Segregated

پارامترهای مدل

تعداد واکنش‌های در نظر گرفته‌شده برای رادیولیز در طرح کلی واکنش متفاوت است. ایبی و همکاران از ۴۰ واکنش بین ۱۳ گونه استفاده کردند در حالی که گوردن و همکاران از ۱۸ واکنش بین ۱۰ گونه استفاده کردند [۲]. در این جا ثوابت واکنش‌های رادیولیز و هم‌چنین واکنش‌های تعادلی از مرجع [۵] برای آب سبک در محدوده ۲۰ تا ۳۵۰ °C آورده شده است. در جدول ۱ لیست واکنش‌های برگشت ناپذیر رادیولیز به همراه ثوابت واکنش ذکر شده است.

نشان دهنده ضریب استوکیومتری جزء i در واکنش‌های تولید و $\nu_i^{i,j}$ نشان دهنده ضریب استوکیومتری جزء i در واکنش‌های مصرف می‌باشد. غلظت‌های اولیه اجزاء به‌عنوان شرط اولیه، به معادله فوق داده می‌شود. تعداد ۱۲ معادله دیفرانسیل معمولی به‌صورت دستگاه معادلات دیفرانسیل در نظر گرفته شد. برای هر گونه ناشی از رادیولیز یک معادله در نظر گرفته شد. این گونه‌ها شامل e_{aq}^- ، D_2 ، D ، O_2 ، O ، OD ، OD_2 ، OD_2^- ، OD_2 ، OD_2^- ، O_2D_2 و برای آب سنگین و معادل این گونه‌ها برای آب سبک می‌باشند.

جدول ۱ واکنش‌های برگشت ناپذیر رادیولیز برای آب سبک [۵].

| شماره | واکنش | ثابت واکنش * (M ⁻¹ s ⁻¹) |
|-------|---|---|
| ۱ | $e_{aq}^- + e_{aq}^- \rightarrow H_2 + 2OH^-$ | $10^{12.281-3.768 \times 10^2/T-6.673 \times 10^4/T^2-1.075 \times 10^7/T^3}$ برای دمای کمتر مساوی ۴۲۳/۱۵ K و $10^{-47.532+4.920 \times 10^4/T-1.036 \times 10^7/T^2}$ برای دمای بیشتر از ۴۲۳/۱۵ K |
| ۲ | $\dot{H} + \dot{H} \rightarrow H_2$ | $2.7 \times 10^{12} \exp(-1867.5/T)$ |
| ۳ | $OH + OH \rightarrow H_2O_2$ | $10^{8.054+2.193 \times 10^3/T-7.395 \times 10^5/T^2+6.87 \times 10^7/T^3}$ |
| ۴ | $e_{aq}^- + \dot{H} \rightarrow H_2 + OH^-$ | $1.14 \times 10^{13} \exp(-1795.7/T)$ |
| ۵ | $e_{aq}^- + OH \rightarrow OH^-$ | $10^{13.123-1.023 \times 10^3/T+7.634 \times 10^4/T^2}$ |
| ۶ | $\dot{H} + OH \rightarrow H_2O$ | $4.26 \times 10^{11} \exp(-1091.9/T)$ |
| ۷ | $e_{aq}^- + H_2O_2 \rightarrow OH + OH^-$ | $2.52 \times 10^{12} \exp(-1401.5/T)$ |
| ۸ | $e_{aq}^- + O_2 \rightarrow O_2^-$ | $2.52 \times 10^{12} \exp(-1401.5/T)$ |
| ۹ | $e_{aq}^- + O_2^- \rightarrow H_2O_2 + 2OH^-$ | $2.46 \times 10^{12} \exp(-1563.6/T)$ |
| ۱۰ | $e_{aq}^- + HO_2 \rightarrow HO_2^-$ | $2.46 \times 10^{12} \exp(-1563.6/T)$ |
| ۱۱ | $\dot{H} + H_2O_2 \rightarrow H_2O + OH$ | $1.79 \times 10^{11} \exp(-2533.6/T)$ |
| ۱۲ | $\dot{H} + O_2 \rightarrow HO_2$ | $10^{10.704+2.84 \times 10^2/T-1.369 \times 10^5/T^2}$ |
| ۱۳ | $\dot{H} + HO_2 \rightarrow H_2O_2$ | $5.17 \times 10^{12} \exp(-1824.2/T)$ |
| ۱۴ | $\dot{H} + O_2^- \rightarrow HO_2^-$ | $5.17 \times 10^{12} \exp(-1824.2/T)$ |
| ۱۵ | $H_2O_2 + OH \rightarrow HO_2 + H_2O$ | $7.68 \times 10^9 \exp(-1661.4/T)$ |

جدول ۱ واکنش‌های برگشت ناپذیر رادیولیز برای آب سبک [۵].

| شماره | واکنش | ثابت واکنش* (M ⁻¹ s ⁻¹) |
|-------|---|--|
| ۱۶ | $\text{OH} + \text{O}_2^- \rightarrow \text{OH}^- + \text{O}_2$ | $8.77 \times 10^{11} \exp(-1306.2/T)$ |
| ۱۷ | $\text{HO}_2 + \text{OH} \rightarrow \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$ | $1.29 \times 10^{11} \exp(-799.2/T)$ |
| ۱۸ | $2\text{HO}_2 \rightarrow \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}_2$ | $2.78 \times 10^9 \exp(-2416.4/T)$ |
| ۱۹ | $\text{HO}_2 + \text{O}_2^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{OH}^-$ | $2.63 \times 10^9 \exp(-974.3/T)$ |

* در این جدول دما برحسب کلون می‌باشد.

در جدول ۴ و جدول ۵، ثوابت واکنش‌های تعادلی رادیولیز برای آب سنگین آورده شده است. در مدل‌سازی آب سنگین با توجه به محدودیت اطلاعات، برای سایر واکنش‌ها از اطلاعات آب سبک مذکور در جداول ۱ تا ۳ استفاده می‌شود.

در جدول ۲ ثوابت تعادل مربوط به گونه‌های مختلف آورده شده است.

در جدول ۳ ثوابت واکنش‌های تعادلی رادیولیز برای آب سبک آورده شده است. لازم به ذکر است در این جدول مقدار K_i^{eq} برابر با $10^{-PK_i^{eq}}$ می‌باشد.

جدول ۲ مقادیر ثابت تعادل اجزا مختلف برحسب واحدهای مولار* [۵].

| ردیف | نام گونه شیمیایی | PK_i^{eq} |
|------|-------------------------------|---|
| ۱ | H ₂ O | $16.690 - 4.262 \times 10^{-2}T + 2.071 \times 10^{-4}T^2 - 5.594 \times 10^{-7}T^3 + 7.161 \times 10^{-10}T^4$ |
| ۲ | H ₂ O ₂ | $12.383 - 3.020 \times 10^{-2}T + 1.70 \times 10^{-4}T^2 - 5.151 \times 10^{-7}T^3 + 6.96 \times 10^{-10}T^4$ |
| ۳ | OH | $12.383 - 3.020 \times 10^{-2}T + 1.70 \times 10^{-4}T^2 - 5.151 \times 10^{-7}T^3 + 6.96 \times 10^{-10}T^4$ |
| ۴ | HO ₂ | $4.943 - 6.23 \times 10^{-3}T + 4.125 \times 10^{-5}T^2 - 8.182 \times 10^{-9}T^3$ |
| ۵ | H | $10.551 - 4.43 \times 10^{-2}T + 1.902 \times 10^{-4}T^2 - 4.661 \times 10^{-7}T^3 + 5.98 \times 10^{-10}T^4$ |

* در این جدول دما برحسب °C می‌باشد.

جدول ۳ واکنش‌های تعادلی رادیولیز برای آب سبک [۵].

| ردیف* | واکنش | ثابت واکنش (M ⁻¹ s ⁻¹) |
|-------|---|--|
| ۲۰ | $\text{OH}^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{H}_2\text{O}$ | $10^{20.934 - 1.236 \times 10^4/T + 6.364 \times 10^6/T^2 - 1.475 \times 10^9/T^3 + 1.237 \times 10^{11}/T^4}$ |
| ۲۱ | $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{OH}^- + \text{H}^+$ | $\left(10^{20.934 - 1.236 \times 10^4/T + 6.364 \times 10^6/T^2 - 1.475 \times 10^9/T^3 + 1.237 \times 10^{11}/T^4}\right) \times K_{\text{H}_2\text{O}}^{eq}$ |
| ۲۲ | $\text{HO}_2^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$ | $10^{16.410 - 4.888 \times 10^3/T + 1.622 \times 10^6/T^2 - 2.004 \times 10^8/T^3}$ |
| ۲۳ | $\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{HO}_2^- + \text{H}^+$ | $\left(10^{16.410 - 4.888 \times 10^3/T + 1.622 \times 10^6/T^2 - 2.004 \times 10^8/T^3}\right) \times K_{\text{H}_2\text{O}_2}^{eq}$ |
| ۲۴ | $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{OH}^- \rightarrow \text{HO}_2^- + \text{H}_2\text{O}$ | $10^{13.339 - 2.22 \times 10^3/T + 7.333 \times 10^5/T^2 - 1.065 \times 10^8/T^3}$ |
| ۲۵ | $\text{HO}_2^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{OH}^-$ | $\left(10^{13.339 - 2.22 \times 10^3/T + 7.333 \times 10^5/T^2 - 1.065 \times 10^8/T^3}\right) \times K_{\text{H}_2\text{O}}^{eq} / K_{\text{H}_2\text{O}_2}^{eq}$ |
| ۲۶ | $\text{H}^+ + \text{O}^- \rightarrow \text{OH}$ | $10^{16.410 - 4.888 \times 10^3/T + 1.622 \times 10^6/T^2 - 2.004 \times 10^8/T^3}$ |
| ۲۷ | $\text{OH} \rightarrow \text{H}^+ + \text{O}^-$ | $\left(10^{16.410 - 4.888 \times 10^3/T + 1.622 \times 10^6/T^2 - 2.004 \times 10^8/T^3}\right) \times K_{\text{OH}}^{eq}$ |

ادامه جدول ۳

| ثابت واکنش** (M ⁻¹ s ⁻¹) | واکنش | ردیف** |
|--|--|--------|
| $10^{13.339-2.22 \times 10^3/T+7.333 \times 10^5/T^2-1.065 \times 10^8/T^3}$ | $\text{OH} + \text{OH}^- \rightarrow \text{O}^- + \text{H}_2\text{O}$ | ۲۸ |
| $\left(10^{13.339-2.22 \times 10^3/T+7.333 \times 10^5/T^2-1.065 \times 10^8/T^3}\right) \times K_{\text{H}_2\text{O}}^{eq} / K_{\text{OH}}^{eq}$ | $\text{H}_2\text{O} + \text{O}^- \rightarrow \text{OH} + \text{OH}^-$ | ۲۹ |
| $10^{16.410-4.888 \times 10^3/T+1.622 \times 10^6/T^2-2.004 \times 10^8/T^3}$ | $\text{O}_2^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{HO}_2$ | ۳۰ |
| $\left(10^{16.410-4.888 \times 10^3/T+1.622 \times 10^6/T^2-2.004 \times 10^8/T^3}\right) \times K_{\text{HO}_2}^{eq}$ | $\text{HO}_2 \rightarrow \text{O}_2^- + \text{H}^+$ | ۳۱ |
| $10^{13.339-2.22 \times 10^3/T+7.333 \times 10^5/T^2-1.065 \times 10^8/T^3}$ | $\text{HO}_2 + \text{OH}^- \rightarrow \text{O}_2^- + \text{H}_2\text{O}$ | ۳۲ |
| $\left(10^{13.339-2.22 \times 10^3/T+7.333 \times 10^5/T^2-1.065 \times 10^8/T^3}\right) \times K_{\text{H}_2\text{O}}^{eq} / K_{\text{HO}_2}^{eq}$ | $\text{O}_2^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HO}_2 + \text{OH}^-$ | ۳۳ |
| $10^{39.127-3.888 \times 10^4/T+2.054 \times 10^7/T^2-4.899 \times 10^9/T^3+4.376 \times 10^{11}/T^4}$ | $\text{e}_{\text{aq}}^- + \text{H}^+ \rightarrow \dot{\text{H}}$ | ۳۴ |
| $\left(10^{39.127-3.888 \times 10^4/T+2.054 \times 10^7/T^2-4.899 \times 10^9/T^3+4.376 \times 10^{11}/T^4}\right) \times K_{\text{H}}^{eq}$ | $\dot{\text{H}} \rightarrow \text{e}_{\text{aq}}^- + \text{H}^+$ | ۳۵ |
| $10^{22.970-1.971 \times 10^4/T+1.137 \times 10^7/T^2-2.991 \times 10^9/T^3+2.803 \times 10^{11}/T^4}$ | $\dot{\text{H}} + \text{OH}^- \rightarrow \text{e}_{\text{aq}}^- + \text{H}_2\text{O}$ | ۳۶ |
| $\left(10^{22.970-1.971 \times 10^4/T+1.137 \times 10^7/T^2-2.991 \times 10^9/T^3+2.803 \times 10^{11}/T^4}\right) \times K_{\text{H}_2\text{O}}^{eq} / K_{\text{H}}^{eq}$ | $\text{e}_{\text{aq}}^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \dot{\text{H}} + \text{OH}^-$ | ۳۷ |
| $10^{9.408-2.827 \times 10^3/T-3.792 \times 10^5/T^2}$ | $\dot{\text{H}} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2 + \text{OH}$ | ۳۸ |
| $10^{-11.556+3.2546 \times 10^4/T-1.8623 \times 10^7/T^2+4.5543 \times 10^9/T^3-4.1364 \times 10^{11}/T^4}$ | $\text{H}_2 + \text{OH} \rightarrow \dot{\text{H}} + \text{H}_2\text{O}$ | ۳۹ |

*چون این واکنش ادامه جدول ۱ هستند، شماره ردیف ادامه از ۲۰ شروع شده است.
**واکنش‌های ۲۱، ۲۳، ۲۷، ۳۱ و ۳۵ مرتبه اول هستند و ثابت واکنش آن‌ها 1/2 می‌باشد.

جدول ۴ واکنش‌های برگشت‌ناپذیر رادیولیز برای آب سنگین [۶].

| ثابت واکنش** (M ⁻¹ s ⁻¹) | واکنش | ردیف** |
|---|---|--------|
| $1.08 \times 10^{13} \exp(-19500 / (8.314 \times T))$ | $\text{e}_{\text{aq}}^- + \text{e}_{\text{aq}}^- \rightarrow \text{D}_2 + 2\text{OD}^-$ | D ۱ |
| $1.16 \times 10^{11} \exp(-7200 / (8.314 \times T))$ | $\text{OD} + \text{OD} \rightarrow \text{D}_2\text{O}_2$ | D ۳ |
| $2.89 \times 10^{11} \exp(-7600 / (8.314 \times T))$ | $\dot{\text{D}} + \text{OD} \rightarrow \text{D}_2\text{O}$ | D ۶ |
| $7.09 \times 10^{12} \exp(-16000 / (8.314 \times T))$ | $\text{e}_{\text{aq}}^- + \text{D}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{OD} + \text{OD}^-$ | D ۷ |
| $4.79 \times 10^{12} \exp(-14000 / (8.314 \times T))$ | $\text{e}_{\text{aq}}^- + \text{O}_2 \rightarrow \text{O}_2^-$ | D ۸ |
| $1.88 \times 10^{10} \exp(-16200 / (8.314 \times T))$ | $\dot{\text{D}} + \text{D}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{D}_2\text{O} + \text{OD}$ | D ۱۱ |
| $6.41 \times 10^{11} \exp(-10400 / (8.314 \times T))$ | $\dot{\text{D}} + \text{O}_2 \rightarrow \text{DO}_2$ | D ۱۲ |
| $5.42 \times 10^9 \exp(-15700 / (8.314 \times T))$ | $\text{D}_2\text{O}_2 + \text{OD} \rightarrow \text{DO}_2 + \text{D}_2\text{O}$ | D ۱۵ |

* علامت D نشان دهنده واکنش در آب سنگین به جای واکنش متناظر در آب سبک می‌باشد.
** در این جدول دما برحسب کلوین می‌باشد.

جدول ۵ واکنش‌های تعادلی رادیولیز برای آب سنگین [۶].

| ثابت واکنش (M ⁻¹ s ⁻¹) | واکنش | ردیف* |
|---|--|-------|
| $8.91 \times 10^{12} \exp(-11700 / (8.314 \times T))$ | $OD^- + D^+ \rightarrow D_2O$ | D ۲۰ |
| $1.20 \times 10^{12} \exp(-11800 / (8.314 \times T))$ | $e_{aq}^- + D^+ \rightarrow \dot{D}$ | D ۳۴ |
| $1.40 \times 10^{14} \exp(-38500 / (8.314 \times T))$ | $\dot{D} + OD^- \rightarrow e_{aq}^- + D_2O$ | D ۳۶ |

*چون این واکنش ادامه جدول ۴ هستند، شماره ردیف از ۲۰ شروع شده است.

G-Value برای تابش گاما برای گونه‌های مختلف جدول ۶ و جدول ۷ داده شده است. برحسب تابعی از دما برای آب سبک به ترتیب در

جدول ۶ G-Value برای تابش گاما برای آب سبک در دمای ۲۰ تا ۳۵۰ °C * [۵].

| G-Value (#/100 eV) | گونه | ردیف |
|---|-------------------------------|------|
| $2.641 + 4.162 \times 10^{-3}T + 9.093 \times 10^{-6}T^2 - 4.717 \times 10^{-8}T^3$ | e_{aq}^- | ۱ |
| $0.419 + 8.721 \times 10^{-4}T - 4.971 \times 10^{-6}T^2 + 1.503 \times 10^{-8}T^3$ | H ₂ | ۲ |
| $2.531 + 1.134 \times 10^{-2}T - 1.269 \times 10^{-5}T^2 + 3.513 \times 10^{-8}T^3$ | OH | ۳ |
| $2.641 + 4.162 \times 10^{-3}T + 9.093 \times 10^{-6}T^2 - 4.717 \times 10^{-8}T^3$ | H ⁺ | ۴ |
| $0.556 + 2.198 \times 10^{-3}T - 1.184 \times 10^{-5}T^2 + 5.223 \times 10^{-8}T^3$ | \dot{H} | ۵ |
| $0.752 - 1.620 \times 10^{-3}T$ | H ₂ O ₂ | ۶ |

جدول ۷ G-Value برای تابش گاما برای آب سنگین [۱۵].

| G-Value (μ mol/J) | گونه | ردیف |
|--------------------------------|-------------------------------|------|
| $0.304 + 2.66 \times 10^{-4}T$ | e_{aq}^- | ۱ |
| $0.037 + 0.8 \times 10^{-4}T$ | D ₂ | ۲ |
| $0.271 + 8.77 \times 10^{-4}T$ | OD | ۳ |
| $0.304 + 2.66 \times 10^{-4}T$ | D ⁺ | ۴ |
| $0.031 + 1.2 \times 10^{-4}T$ | \dot{D} | ۵ |
| $0.069 - 1.65 \times 10^{-4}T$ | D ₂ O ₂ | ۶ |

* در این جدول دما برحسب °C می‌باشد.

متفاوت خواهد بود. اصطلاح سخت برای آن دسته از معادلاتی به کار می‌رود که برای مثال در مقابل متغیر مستقلی همچون t چند متغیر وابسته مانند x و y و... وجود دارد، به گونه‌ای که اندازه مشتقات

روش حل در این مطالعه از روش ode15s برای حل دستگاه معادلات ODE سینتیکی استفاده شد. بسته به نوع معادلات که اصطلاحاً به آن‌ها سخت^۱ و غیر سخت^۲ گفته می‌شود، روش حل آن‌ها در MATLAB کمی

1. Stiff
2. Stiffness

بهبود دقت نهایی حل استفاده می‌شود. این روش تکراری، با استفاده از معادلات دیفرانسیل عادی و تخمین اولیه حاصل از روش جبری، مقادیر جدیدی از حل را محاسبه می‌کند. سپس، با مقایسه مقادیر به دست آمده با تخمین قبلی، خطای تخمین را محاسبه می‌کند و تخمین را بهبود می‌بخشد. این روند تکراری تا رسیدن به دقت مورد نظر ادامه می‌یابد. الگوریتم ode15s از روش‌های تطبیقی برای کنترل خطا استفاده می‌کند. به این معنی که با توجه به خطای تخمین، اندازه گام زمانی را تنظیم می‌کند. در صورتی که خطا بزرگ باشد، گام زمانی کاهش می‌یابد تا دقت بیشتری به دست آید. در صورتی که خطا کوچک باشد، گام زمانی افزایش می‌یابد تا زمان اجرای الگوریتم کاهش یابد [۱۹].

بحث و نتایج

در این بخش ابتدا مدل توسعه داده شده برای آب سبک و آب سنگین با داده‌های موجود در مقالات اعتبارسنجی می‌شود و سپس اثر میزان دوز جذبی گاما، دما و مقدار غلظت اولیه هیدروژن (دوتریم) در آب سبک و آب سنگین مورد بررسی قرار خواهد گرفت.

اعتبار سنجی مدل توسعه داده شده

در مرجع [۷]، تعداد ۳۲ واکنش برای رادیولیز گاما آب سبک در دمای 25°C در نظر گرفته است. این واکنش‌ها به همراه ثوابت واکنش در **جدول ۸** نشان داده شده است. مقادیر ثابت‌های واکنش **جدول ۸** با مقادیر **جدول ۱** تطابق دارد.

مقدار دوز جذبی برای گاما در این اعتبار سنجی برابر با 0.77 Gy/S می‌باشد. غلظت‌های اولیه ورودی این اعتبارسنجی در **جدول ۹** آورده شده است. غلظت اولیه سایر گونه‌هایی که در جدول ذکر نشده‌اند برابر صفر در نظر گرفته شده است.

نتایج حاصل از کد توسعه داده شده در **شکل ۱-الف** مدل‌سازی مرجع [۷] در **شکل ۱-ب** زیر آورده شده است.

متغیرهای وابسته نسبت به متغیر مستقل به‌طور قابل ملاحظه‌ای متفاوت است. در غیر این صورت معادله غیر سخت نامیده می‌شود. همچنین معادلات سخت شامل آن دسته از معادلات دیفرانسیلی می‌شوند که حل آن‌ها با روش محاسبات عددی پایدار و همگرا نبوده و تنها راه حل آن‌ها، بسیار کوچک کردن گام در روش عددی می‌باشد. اگر در معادله دیفرانسیلی، متغیری وجود دارد که باعث تغییرات بسیار زیاد در جواب مسئله می‌شود، این دسته را جز معادلات غیر سخت طبقه بندی می‌کنند. در مسئله حل معادله سینتیکی با توجه به این که ثوابت برخی واکنش‌ها بسیار بزرگ و برخی بسیار کوچک هستند مسئله از نوع سخت می‌باشد که محققان زیادی برای حل این معادلات تلاش کردند که روش‌های بر پایه روش Gear مناسب تشخیص داده شد [۱۸-۱۶]. از حل کننده‌های MATLAB® ODE می‌توان جهت حل معادلات دیفرانسیل استفاده کرد. همه حل کننده‌های MATLAB® ODE می‌توانند سیستم‌هایی از معادلات را حل کنند، یا مسائلی که شامل یک mass matrix هستند. حل کننده‌ها همگی از روش مشابهی جهت حل معادلات دیفرانسیل استفاده می‌کنند. مثلاً از ode45 در اکثر موارد جهت معادلات غیر سخت استفاده می‌شود. جهت حل معادلات سخت از ode15t، ode23s، ode23tb و ode23t استفاده می‌شود. از میان این روش‌ها جهت حل معادلات سخت، روش ode15s مناسب‌تر است. ode15s یک حل کننده مرتبه متغیر است که دقت به مراتب بهتری نسبت به سایر حل کننده‌ها می‌باشد. الگوریتم ode15s از ترکیب روش‌های جبری و تکراری برای تعیین حل ODE استفاده می‌کند. ابتدا، یک روش جبری (روش بزرگ) برای تخمین اولیه حل استفاده می‌شود. این روش بر اساس تقسیم منطقه زمانی مورد نظر به بخش‌های کوچک‌تر است و برای هر بخش، یک تخمین اولیه از حل را محاسبه می‌کند. سپس، یک روش تکراری (روش کوچک) برای

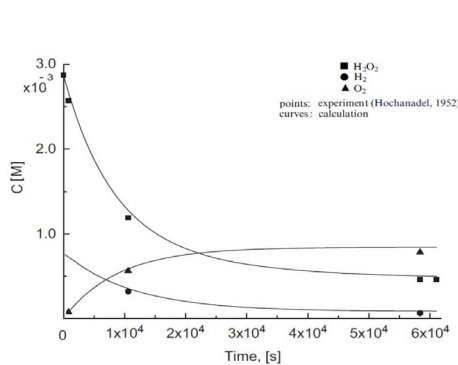
جدول ۸ واکنش‌های برگشت ناپذیر و تعادلی رادیولیز برای آب سبک از مرجع [۷].

| ثابت واکنش ($M^{-1}s^{-1}$) | واکنش | شماره واکنش |
|-------------------------------|---|-------------|
| $3/74 \times 10^7$ | $H_2 + OH \rightarrow \dot{H} + H_2O$ | ۱ |
| 5×10^9 | $OH + HO_2^- \rightarrow HO_2 + OH^-$ | ۲ |
| $3/8 \times 10^7$ | $H_2O_2 + OH \rightarrow HO_2 + H_2O$ | ۳ |
| $9/96 \times 10^9$ | $OH + O_2^- \rightarrow HO_2 + OH^-$ | ۴ |
| $7/1 \times 10^9$ | $OH + HO_2 \rightarrow H_2O + O_2$ | ۵ |
| $5/3 \times 10^9$ | $OH + OH \rightarrow H_2O_2$ | ۶ |
| 3×10^{10} | $e_{aq}^- + OH \rightarrow OH^-$ | ۷ |
| 2×10^{10} | $\dot{H} + O_2 \rightarrow HO_2$ | ۸ |
| 2×10^{10} | $\dot{H} + O_2^- \rightarrow HO_2^-$ | ۹ |
| 2×10^{10} | $\dot{H} + HO_2 \rightarrow H_2O_2$ | ۱۰ |
| $3/44 \times 10^7$ | $\dot{H} + H_2O_2 \rightarrow OH + H_2O$ | ۱۱ |
| 7×10^9 | $OH + \dot{H} \rightarrow H_2O$ | ۱۲ |
| $7/9 \times 10^9$ | $e_{aq}^- + O_2 \rightarrow O_2^-$ | ۱۳ |
| $1/94 \times 10^{10}$ | $e_{aq}^- + O_2^- \rightarrow HO_2^- + OH^-$ | ۱۴ |
| $1/3 \times 10^{10}$ | $e_{aq}^- + HO_2 \rightarrow HO_2^-$ | ۱۵ |
| $2/0 \times 10^{10}$ | $e_{aq}^- + \dot{H} \rightarrow H_2 + OH^-$ | ۱۶ |
| $2/5 \times 10^{10}$ | $e_{aq}^- + H_2O_2 \rightarrow OH + OH^-$ | ۱۷ |
| $1/14 \times 10^{10}$ | $e_{aq}^- + H^+ \rightarrow OH + \dot{H}$ | ۱۸ |
| $2/3 \times 10^{10}$ | $e_{aq}^- + e_{aq}^- \rightarrow H_2 + 2OH^-$ | ۱۹ |
| $5/6 \times 10^9$ | $HO_2 + O_2^- \rightarrow HO_2^- + O_2$ | ۲۰ |
| $9/5 \times 10^7$ | $2HO_2 \rightarrow H_2O_2 + O_2$ | ۲۱ |
| $8/1 \times 10^5$ | $HO_2 + H_2O_2 \rightarrow O_2 + H_2O + OH$ | ۲۲ |
| $3/7$ | $HO_2 \rightarrow H^+ + O_2^-$ | ۲۳ |

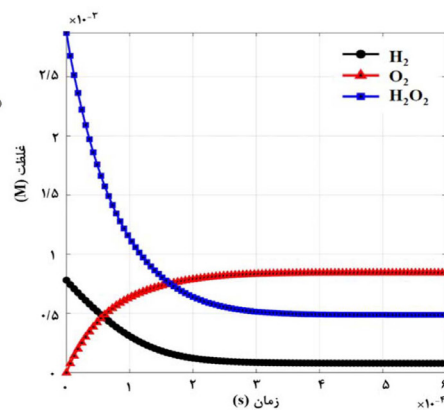
| | | |
|-----------------------|---|----|
| 7×10^{-5} | $H^+ + O_2^- \rightarrow HO_2$ | ۲۴ |
| $4/5 \times 10^{-10}$ | $H_2O_2 \rightarrow H^+ + HO_2^-$ | ۲۵ |
| 0.0356 | $H_2O_2 \rightarrow H^+ + HO_2^-$ | ۲۶ |
| 2×10^{-10} | $H^+ + HO_2^- \rightarrow H_2O_2$ | ۲۷ |
| $1/4 \times 10^{-11}$ | $H^+ + OH^- \rightarrow H_2O$ | ۲۸ |
| $2/5 \times 10^{-10}$ | $H_2O \rightarrow H^+ + OH^-$ | ۲۹ |
| $1/8 \times 10^{-7}$ | $H + OH^- \rightarrow e_{aq}^- + H_2O$ | ۳۰ |
| 0.3 | $O_2^- + O_2^- \rightarrow O_2 + OH^- + HO_2^-$ | ۳۱ |
| 16 | $H_2O_2 + O_2^- \rightarrow O_2 + OH^- + OH$ | ۳۲ |

جدول ۹ غلظت‌های اولیه اجزا در اعتبار سنجی مدل رادیولیز [۷].

| ردیف | گونه شیمیایی | غلظت (mol/L) |
|------|--------------|-----------------------|
| ۱ | | $7/8 \times 10^{-6}$ |
| ۲ | | 1×10^{-7} |
| ۳ | | ۰ |
| ۴ | | $7/8 \times 10^{-6}$ |
| ۵ | | $2/87 \times 10^{-3}$ |



(ب) مرجع [۷]



(الف) مدل توسعه داده شده

شکل ۱ مقایسه نتایج مدل‌سازی کد توسعه داده شده با نتایج مدل مرجع [۷].

می‌باشد، این نتیجه حاصل می‌شود که حلگر مورد استفاده معتبر می‌باشد.

اثر دوز جذبی گاما

مطابق جدول ۶ و جدول ۷ مقادیر G برای تابش

مشاهده می‌شود که نتایج با دقت خوبی (کمتر از ۵٪ خطا) بر هم منطبق می‌باشند. با توجه به این که در این اعتبارسنجی از واکنش‌های خود مرجع [۷] استفاده شده است، تنها روش حل متفاوت

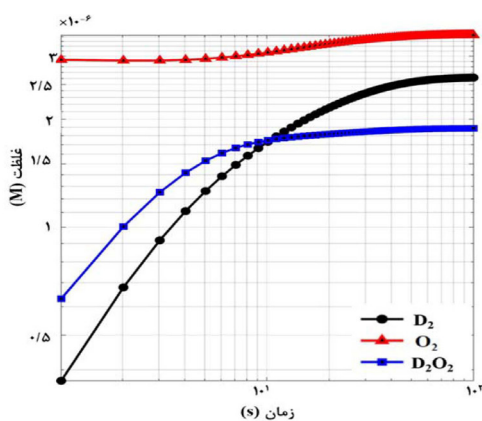
می‌شود شیب تغییرات غلظت نهایی برای اجزای موجود در آب سبک بیشتر از آب سنگین است. شکل ۳ نشان می‌دهد هرچه دوز جذبی گاما بیشتر باشد تفاوت مقادیر غلظت در آب سبک و سنگین بیشتر می‌شود. بیشترین تفاوت بین غلظت نهایی هیدروژن و دوتریم در دوز جذبی 100 Gy/S می‌باشد که غلظت هیدروژن تولیدی $3/5$ برابر بیشتر از دوتریم تولیدی ناشی از رادیولیز است. افزایش میزان دوز جذبی اثر بیشتری بر تولید هیدروژن (دوتریم) نسبت به ترکیبات اکسیژن و هیدروژن (دوتریم) پراکساید دارد. همچنین مشاهده می‌شود تأثیرپذیری آب سبک نسبت به آب سنگین بیشتر است.

اثر دما

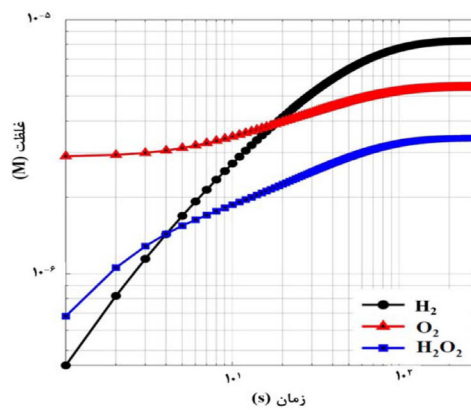
به‌منظور بررسی اثر دما بر تفاوت رادیولیز در آب سبک و سنگین، در شکل ۴ اثر تغییرات دما در دوز جذبی بالا (50 Gy/S) بررسی شده است. قبلاً در شکل ۳ مشاهده شده بود که هر چه دوز جذبی بیشتر باشد تفاوت اثرات رادیولیز گاما در آب سبک و سنگین بیشتر است. شکل ۴ نشان می‌دهد با افزایش دما مقادیر غلظت گونه‌های مورد بررسی در آب سبک و آب سنگین کاهش می‌یابد.

گاما آب سبک و آب سنگین متفاوت است. بررسی‌های منابع نشان می‌دهد مقادیر G برای آب سنگین اندکی کمتر است از آب سبک است [۲ و ۴]. در شکل ۲ پروفایل غلظت سه جزء تولیدی پایدار هیدروژن، اکسیژن و هیدروژن پراکساید در آب سبک و متناظر این ترکیبات در آب سنگین در دوز جذبی یکسان نشان داده شده است. مطابق شکل مشاهده می‌شود که غلظت‌های اجزاء با زمان افزایشی است تا به مقدار پایدار برسد. همچنین مشاهده می‌شود رادیولیز گاما بر آب سبک نسبت به آب سنگین اثرات بیشتری دارد. غلظت نهایی هیدروژن در آب سبک در دوز جذبی 10 Gy/S حدود ۳ برابر بیشتر نسبت به دوتریم در آب سنگین است. مطابق با معادله ۱ هر چه دوز جذبی بیشتر باشد ترم اول معادله $(G_i^?) (T) \rho (T) (D_i^?)$ رشد می‌کند. این تفاوت ممکن است به دلیل کمتر بودن مقادیر G و در نتیجه کاهش تعداد رادیکال‌ها و گونه‌های فعال تولیدی و همچنین تفاوت در واکنش بین رادیکال‌ها و رادیکال‌ها با گونه‌های شیمیایی طبق جدول ۱ تا ۵ متفاوت است.

در شکل ۳ اثر دوز جذبی گاما بر مقدار غلظت حالت پایدار هیدروژن (دوتریم)، اکسیژن و هیدروژن (دوتریم) پراکساید نشان داده شده است. مطابق شکل مشاهده

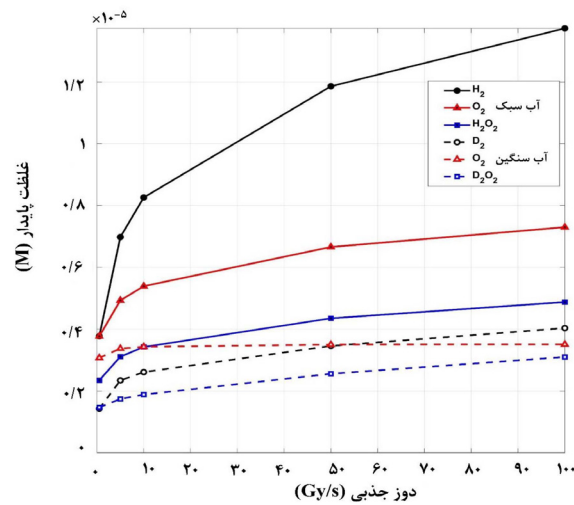


(ب)

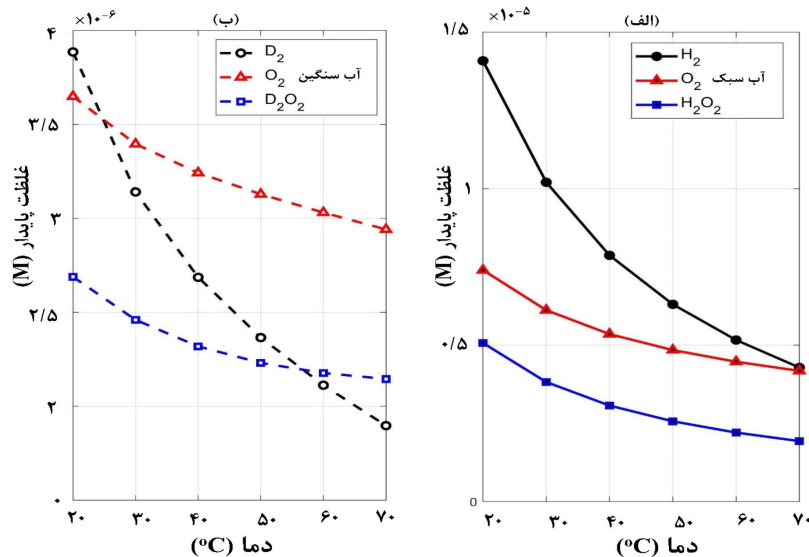


(ف)

شکل ۲ مقایسه پروفایل غلظت هیدروژن (دوتریم)، اکسیژن، هیدروژن (دوتریم) پراکساید در دوز جذبی برابر با 10 Gy/S ، دمای 25°C و pH برابر با ۷ (الف: آب سبک، ب: آب سنگین).



شکل ۳ نمودار تغییرات غلظت حالت پایدار هیدروژن (دوتریم)، اکسیژن، هیدروژن (دوتریم) پراکساید بر اساس دوز جذبی گاما در دمای °C ۲۵ و pH برابر با ۷.

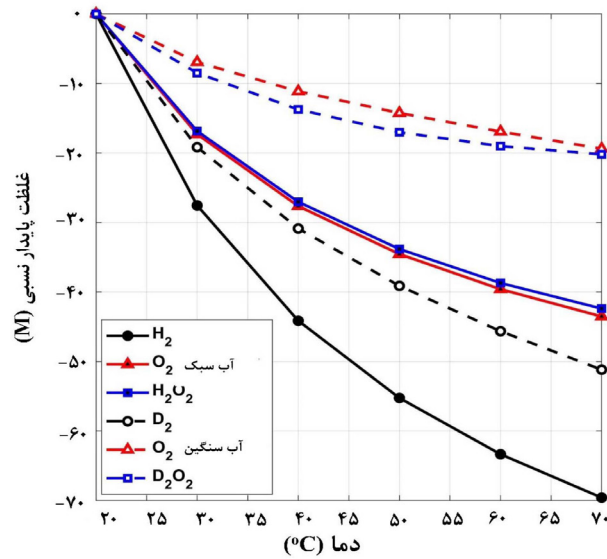


شکل ۴ الف- نمودار تغییرات غلظت حالت پایدار هیدروژن (دوتریم)، ب- اکسیژن، هیدروژن (دوتریم) پراکساید برحسب دما در دوز جذبی برابر با ۵۰ و pH برابر با ۷.

منجر به مصرف گونه‌های پایدار می‌شود را بیشتر افزایش می‌دهد.

در شکل ۵ نمودار درصد تغییرات غلظت حالت پایدار نسبت به دمای اولیه °C ۲۰، نشان داده شده است. مطابق با شکل ۵، نرخ تغییرات غلظت برحسب دما در مورد آب سنگین کمتر از آب سبک است. با افزایش دما از °C ۲۰ تا °C ۷۰، مقدار غلظت ترکیبات تولیدی پایدار از رادیولیز به میزان حداکثر ۷۰٪ در مورد هیدروژن و حداکثر ۵۰٪ در مورد دوتریم کاهش می‌یابد.

مقادیر G موجود در جدول ۶ و جدول ۷ با دما به مقدار کمی تغییر می‌کند که از روی ضرایب دما در معادلات این جدول آشکار است. بنابراین اثر افزایش دما را باید در ترم‌های دوم و سوم معادله ۱ که مربوط به تولید یا از بین رفتن در اثر واکنش شیمیایی بین گونه‌ها می‌باشد، جستجو کرد. افزایش دما ثابت سرعت واکنش‌هایی که منجر به تولید و مصرف گونه‌های پایدار را افزایش می‌دهد. مطابق شکل ۴ و جدول ۱ تا ۵ می‌توان استدلال نمود در مجموع افزایش دما، سرعت واکنش‌هایی که

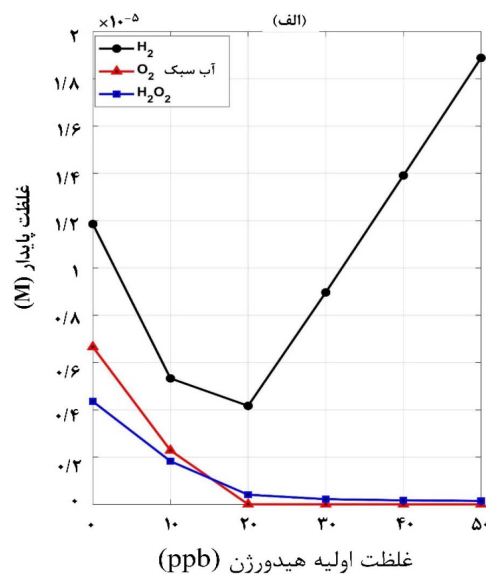
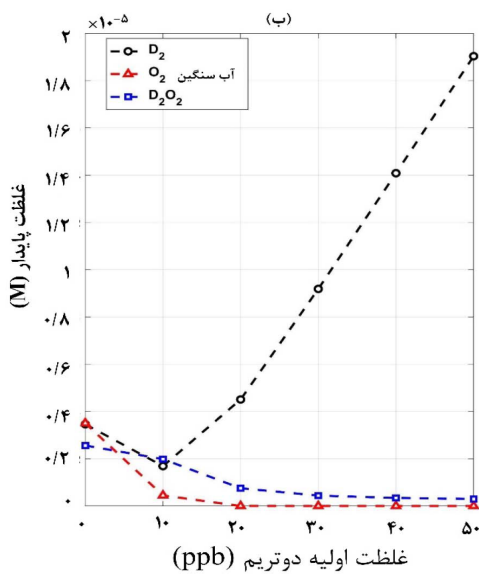


شکل ۵ نمودار درصد تغییرات غلظت حالت پایدار هیدروژن (دوتریم)، اکسیژن، هیدروژن (دوتریم) پراکساید نسبت به دمای اولیه ۲۰ °C بر اساس دما در دوز جذبی برابر با ۵۰ Gy/S و pH برابر با ۷.

اثر غلظت اولیه هیدروژن (دوتریم)

یکی از روش‌های کنترل رادیولیز در مدارهای راکتورهای هسته‌ای کنترل غلظت هیدروژن محلول در آب در ابتدای شروع رادیولیز است. در شکل ۶ اثر غلظت اولیه هیدروژن (دوتریم) بر تولید هیدروژن (دوتریم)، اکسیژن، هیدروژن (دوتریم) پراکساید نشان داده شده است.

نرخ تغییرات ترکیبات اکسندگی و هیدروژن (دوتریم) پراکساید کمتر از نرخ تغییرات هیدروژن (دوتریم) است. بنابراین افزایش دما می‌تواند سبب کاهش تولید ترکیبات اکسندگی و در نتیجه کاهش خوردگی محیط و همچنین کاهش تولید هیدروژن (و دوتریم) و در نتیجه افزایش میزان ایمنی شود و به‌عنوان یک راهکار جهت جلوگیری از رادیولیز پیشنهاد می‌گردد.



شکل ۶ نمودار تغییرات غلظت حالت پایدار هیدروژن (دوتریم)، اکسیژن، هیدروژن (دوتریم) پراکساید برحسب غلظت اولیه هیدروژن (دوتریم) در دوز جذبی گاما برابر با ۵۰ Gy/S، دمای ۲۵ °C و pH برابر با ۷.

است با جمع آوری اطلاعات مربوط به آب سنگین، پدیده رادیولیز در آن با پدیده رادیولیز آب سبک مقایسه شود. این مقایسه در مورد تابش گاما انجام شده است. از آنجایی که آب سبک یا سنگین در مدارهای مختلف راکتور، شرایط عملیاتی متفاوتی را تجربه می‌کند در این مطالعه اثر دوز جذبی، دما و همچنین اثر غلظت اولیه هیدروژن (دوتریم) به‌عنوان راهکاری برای کنترل رادیولیز، مدل‌سازی شده است. در این بخش ابتدا مدل توسعه داده شده برای آب سبک و آب سنگین با داده‌های موجود در مقالات اعتبارسنجی می‌شود و سپس اثر میزان دوز جذبی گاما، دما و مقدار غلظت اولیه هیدروژن (دوتریم) در آب سبک و آب سنگین مورد بررسی قرار گرفت و نتایج زیر حاصل گردید:

- رادیولیز گاما بر آب سبک نسبت به آب سنگین اثرات بیشتری دارد. بیشترین تفاوت بین غلظت نهایی هیدروژن و دوتریم در دوز جذبی 100 Gy/S می‌باشد که غلظت هیدروژن تولیدی $3/5$ برابر بیشتر از دوتریم تولیدی ناشی از رادیولیز است.
- با افزایش دما از 20°C تا 70°C ، مقدار غلظت ترکیبات تولیدی پایدار از رادیولیز به میزان حداکثر 70% در مورد هیدروژن و حداکثر 50% در مورد دوتریم کاهش می‌یابد. افزایش دما می‌تواند سبب کاهش تولید ترکیبات اکسند و در نتیجه کاهش خوردگی محیط و همچنین کاهش تولید هیدروژن (و دوتریم) و در نتیجه افزایش میزان ایمنی شود و به‌عنوان یک راهکار جهت جلوگیری از رادیولیز پیشنهاد می‌گردد.
- مطابق این شکل، با افزایش غلظت هیدروژن (دوتریم) اولیه همواره غلظت اجزای اکسند (اکسیژن، هیدروژن/دوتریم) پراکساید کاهش می‌یابد. اما نمودار هیدروژن (دوتریم) تولیدی دارای یک حد بهینه (20 ppb در مورد هیدروژن و 10 ppb در مورد دوتریم) می‌باشد. بنابراین با کنترل غلظت اولیه هیدروژن بر روی مقدار بهینه می‌توان از خوردگی ناشی از تولید اکسیدکننده‌ها و همچنین

مطابق این شکل، با افزایش غلظت هیدروژن (دوتریم) اولیه همواره غلظت اجزای اکسند (اکسیژن، هیدروژن/دوتریم) پراکساید کاهش می‌یابد. اما نمودار هیدروژن (دوتریم) تولیدی دارای یک حد بهینه می‌باشد. در مورد آب سبک با افزایش غلظت هیدروژن اولیه تا 20 ppb (شکل ۶-الف) و در مورد آب سنگین با افزایش غلظت هیدروژن اولیه تا 10 ppb (شکل ۶-ب) مقدار دوتریم تولیدی کاهش می‌یابد و پس از آن روند افزایشی دارد. این مقدار هیدروژن (دوتریم) تولیدی در فاز مایع بر اساس نوع راکتور مورد استفاده در تجهیزات مختلف مدار اول ممکن است در فاز گاز قرار گیرد. صورتی که غلظت هیدروژن (دوتریم) در محیط از غلظت بحرانی بسته به شرایط عملیاتی بیشتر شود باعث انفجار می‌شود. بنابراین با کنترل غلظت اولیه هیدروژن بر روی مقدار بهینه می‌توان از خوردگی ناشی از تولید اکسیدکننده‌ها و همچنین انفجار هیدروژن (دوتریم) جلوگیری کرد.

نتیجه‌گیری

در راکتورهای خنک‌کننده و کندکننده آبی در طول عملیات عادی، رادیولیز منبع تولید هیدروژن، دوتریم و اکسیژن است. در طی یک حادثه هسته‌ای، در حالی که منابع مهم دیگری از هیدروژن (و یا دوتریم) وجود دارد، اکسیژن تنها می‌تواند از طریق رادیولیز یا تماس مستقیم با هوا در دسترس باشد. اکثر تحقیقات انجام شده در مورد رادیولیز، محدود به بررسی پدیده رادیولیز در آب سبک و برهم‌کنش‌های شیمیایی مربوط به آن می‌شود. از طرفی یکی از پدیده‌های مهم که در بحث ایمنی مطرح می‌شود در مورد راکتورهای آب سنگین نیز مطرح است. بنابراین نیاز است تا اصول اساسی رادیولیز آب سنگین، تا آنجا که به تولید دوتریم و اکسیژن مربوط می‌شود، بررسی شود و سعی شود این مفاهیم هم در شرایط عملیاتی مختلف به راکتورها اعمال گردد. در این مطالعه تلاش شده

انفجار هیدروژن (دوتریم) جلوگیری کرد. کارهایی است که می‌توان به‌عنوان کارهای بررسی تأثیر قلیائیت محیط و بررسی تأثیرات ناخالصی‌های موجود در آب بر رادیولیز، از جمله پیشنهادی آتی به آن اشاره کرد.

مراجع

- [1]. Dzaugis, M. E., Spivack, A. J., & D'Hondt, S. (2015). A quantitative model of water radiolysis and chemical production rates near radionuclide-containing solids. *Radiation Physics and Chemistry*, 115, 127-134, doi.org/10.1016/j.radphyschem.2015.06.011.
- [2]. Ramshesh, V. (2001). Safety aspect concerning radiolytic gas generation in reactors. *Science Progress*, 84(1), 69-85, doi.org/10.3184/0036850017832390.
- [3]. Ramshesh, V., & Venkateswarlu, K. S. (1988). Radiolytic generation of gases in reactors (No. BARC--1438). Bhabha Atomic Research Centre.
- [4]. Vereshchinskii, I.V. & A.K. Pikaev (1964) Introduction to radiation chemistry, 1st edition, Israel Program for Scientific Translations, published in Holly Tel Aviv-Yafo University, 1-578.
- [5]. Elliot, A. J., & Bartels, D. M. (2009). The reaction set, rate constants and g-values for the simulation of the radiolysis of light water over the range 20 deg to 350 deg C based on information available in 2008 (No. AECL-153-127160-450-001). Atomic Energy of Canada Limited.
- [6]. Elliot, A. J., Ouellette, D. C., & Stuart, C. R. (1996). The temperature dependence of the rate constants and yields for the simulation of the radiolysis of heavy water.
- [7]. Ershov, B. G., & Gordeev, A. V. (2008). A model for radiolysis of water and aqueous solutions of H₂, H₂O₂ and O₂. *Radiation Physics and Chemistry*, 77(8), 928-935, doi.org/10.1016/j.radphyschem.2007.12.005.
- [8]. Hochanadel, C. J. (1952). Effects of cobalt γ -radiation on water and aqueous solutions. *The Journal of Physical Chemistry*, 56(5), 587-594, doi.org/10.1021/j150497a008.
- [9]. Swiatla-Wojcik, D. (2016). Hybrid method for numerical modelling of LWR coolant chemistry, *Radiation Physics and Chemistry*, 127, 236-242, doi.org/10.1016/j.radphyschem.2016.07.005.
- [10]. Swiatla-Wojcik, D. (2022). A numerical simulation of radiation chemistry for controlling the oxidising environment in water-cooled nuclear power reactors, *Applied Sciences*, 12(3), 947, doi.org/10.3390/app12030947.
- [11]. Yakabuskie, P. A., Joseph, J. M., Stuart, C. R., & Wren, J. C. (2011). Long-term γ -radiolysis kinetics of NO₃⁻ and NO₂⁻ solutions, *The Journal of Physical Chemistry A*, 115(17), 4270-4278, doi.org/10.1021/jp200262c.
- [12]. Yakabuskie, P. A., Joseph, J. M., & Wren, J. C. (2010). The effect of interfacial mass transfer on steady-state water radiolysis, *Radiation Physics and Chemistry*, 79(7), 777-785, doi.org/10.1016/j.radphyschem.2010.02.001.
- [13]. Markad, U. S., Lisouskaya, A., & Bartels, D. M. (2023). Reactions of Nickel Ions in Water Radiolysis up to 300° C, *The Journal of Physical Chemistry B*, 127(12), 2784-2791, doi.org/10.1021/acs.jpcc.3c00046 .
- [14]. Shadman, M. M., Ghazanfari, V., Amini, Y., Mansourzadeh, F., & Taheri, A. (2023). Modeling and simulation of the radiolytic deuterium and oxygen generation in heavy water reactors, *Nuclear Engineering and Design*, 413, 112514, doi.org/10.1016/j.nucengdes.2023.112514.
- [15]. JohnáElliot, A. (1993). Temperature dependence of g values for H 2 O and D 2 O irradiated with low linear energy transfer radiation. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, 89(8), 1193-1197, doi.org/10.1039/FT9938901193.
- [16]. Gear, C. W. (1971). Numerical initial value problems in ordinary differential equations, Prentice-Hall series in automatic computation.
- [17]. Huang, X., Wang, S., Tai, M., Zhang, L., & Li, Y. (2017). Solution and computer simulation of complex linear reaction kinetics, *Chemical Engineering Transactions*, 59, 583-588, doi.org/10.3303/CET1759098.
- [18]. Shampine, L. F., & Gear, C. W. (1979). A user's view of solving stiff ordinary differential equations, *SIAM Review*, 21(1), 1-17, doi.org/10.1137/102100.
- [19]. Manichev, V., Zhuk, D., & Feldman, E. (2019). The basic set of test problems for ODE system solvers. In *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 630(1), 012012, IOP Publishing.



Modeling of the Gamma Radiolysis Process in Light and Heavy Water Nuclear Reactors

Armin Taheri¹, Valiyollah Ghazanfari² and Mohammad Mahdi Shadman^{2*}

1. Department of Chemical Engineering, Science and Research Branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran

2. Nuclear Fuel Cycle Research School, Nuclear Science and Technology Research Institute, Tehran, Iran

mshademan@aeoi.org.ir

DOI:10.22078/pr.2024.5309.3358

Received: November/18/2023

Accepted: January/07/2023

Introduction

Radiolysis of water is the decomposition of water molecules by ionizing radiation. In order to understand the importance of water radiolysis, precise determination of the chemical production rate through radiolysis is vital [1, 2]. In water-cooled and moderated reactors during normal operation, radiolysis is the source of hydrogen, deuterium, and oxygen production. During a nuclear accident, while there are other important sources of hydrogen (and/or deuterium), oxygen can only be available through radiolysis or direct contact with air. In air saturated with water vapor at room pressure and when the concentration of hydrogen (and/or deuterium) exceeds 4% by volume (a conservative estimate), a flammable mixture with oxygen can be formed. The interaction of radiation (gamma or fast neutrons) with water involves chemical changes that depend on the type and intensity of the radiation source, as well as the physical and chemical conditions of water [3-7].

Research on the production of stable species in the radiolysis process, such as hydrogen, oxygen, and hydrogen peroxide, has been conducted experimentally. Most of the research conducted on radiolysis is limited to the investigation of radiolysis phenomena in light water and the associated chemical interactions. On the other hand, one of the important phenomena discussed in terms of safety is related to heavy water reactors. Therefore, it is necessary to examine the fundamental principles of radiolysis of heavy water, especially regarding the production of deuterium and oxygen,

and attempt to apply these concepts to reactors under various operational conditions. Simulating the radiolysis phenomenon helps to better understand the effects of this phenomenon.

In this study, an effort has been made to compare the radiolysis phenomenon in heavy water with the radiolysis phenomenon in light water by collecting relevant information on heavy water. This comparison has been performed for gamma radiation. Since light or heavy water experiences different operational conditions in various reactor circuits, in this study, the effects of absorbed dose rate, temperature, and the initial concentration of hydrogen (deuterium) as a means of controlling radiolysis have been modeled. In this study, while developing a governing model for radiolysis to solve the model, an appropriate solution method has been provided instead of using commercial software.

Governing Equations

In a single-phase solution, such as the heavy water coolant system in a pressurized heavy water reactor, the concentrations of radiolysis species over time are expressed as a set of nonlinear differential equations as follows:

$$\frac{dC_i}{dt} = G_i^\gamma(T)\rho(T)D_k^\gamma + \sum_{i,m \rightarrow i} v_i^{i,m} k_{i,m} C_i C_m - \sum_j v_i^{i,j} k_{i,j} C_i C_j \quad (1)$$

In the above equation, the variables and parameters used are as follows:

C_i : Concentration of species i (mol/L)

t : Time (s)

$G_i(T)$: G-value for species i at temperature T (mol/J)
 $\rho(T)$: Density of water as a function of temperature T (kg/L)
 D_R^γ : Absorbed γ dose rate (Gy/s or J/kg·s)
 $\nu_i^{l,m}$: Stoichiometric coefficient of species i in the production reaction of species I from consumption of species l and m .
 k_{ij} : Rate constant for the consumption reaction of species i and j (L/mol·s)

Model Parameters

The reaction rate constants for radiolysis reactions, as well as the equilibrium reactions, are taken from reference [8] for light water and reference [9] for heavy water.

Solution Method

In this study, the ode15s solver was used to solve the system of kinetic ODE equations. In solving kinetic equation problems, considering that the rate constants for some reactions are very large while others are very small, the problem falls into the category of stiffness. Many researchers have made efforts to solve these equations, and methods based on the Gear method have been identified as suitable approaches. Among these methods, ode15s is more suitable for solving stiff equations. Moreover, ode15s is a variable-order solver that provides significantly better accuracy compared to other solvers [10].

Results and Discussion

In this section, first, the developed model is validated using available data from relevant articles for both light water and heavy water. Then, the effects of gamma absorbed dose rate, temperature, and initial concentration of hydrogen (deuterium) in light water and heavy water will be investigated.

Validation of the Developed Model

In reference [11], a total of 32 reactions for gamma radiolysis of light water at 25 °C are considered. The absorbed dose rate for gamma radiation in this validation is 0.77 Gy/s. The simulation results show good agreement with less than 5% error.

Effect of Gamma Absorbed Dose Rate

Fig. 1 illustrates the effect of gamma absorbed dose rate on the final concentration of stable hydrogen (deuterium), oxygen, and hydrogen (deuterium) peroxide. As observed in the figure, the slope of concentration changes for the components present in light water is greater than that of heavy water.

Fig. 1 demonstrates that as the gamma absorbed dose increases, the difference in concentration values between light and heavy water becomes more pronounced. The greatest difference between the final concentrations of hydrogen and deuterium occurs at

a dose rate of 100 Gy/s, where the concentration of hydrogen produced is 3.5 times higher than that of deuterium resulting from radiolysis. Increasing the absorbed dose has a greater impact on the production of hydrogen (deuterium) compared to the formation of oxygen and hydrogen (deuterium) peroxide.

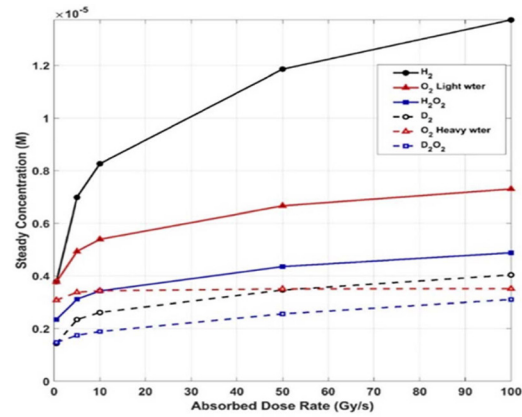


Fig. 1 Concentration changes of stable hydrogen (deuterium), oxygen, and hydrogen (deuterium) peroxide as a function of gamma absorbed dose at a temperature of 25 °C and pH.

Effect of Temperature

Fig. 2 presents the percentage changes in the concentration of stable species relative to the initial temperature of 20 °C. According to Fig. 2, the rate of concentration changes with respect to temperature is lower for heavy water compared to light water. As the temperature increases from 20 °C to 70 °C, the concentration of stable compounds produced from radiolysis decreases by a maximum of 70% for hydrogen and 50% for deuterium. The rate of change for oxidizing compounds, oxygen, and hydrogen (deuterium) peroxide is lower than that of hydrogen (deuterium). Therefore, increasing the temperature can lead to a reduction in the production of oxidized compounds, resulting in decreased corrosion in the environment. Additionally, it reduces the production of hydrogen (and deuterium), thus increasing safety levels. As a preventive measure against radiolysis, it is recommended to raise the temperature as a solution.

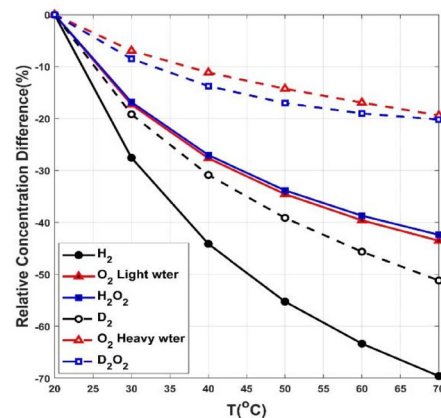


Fig. 2 The effect of initial temperature on the percentage changes in the concentration of stable hydrogen (deuterium), oxygen, and hydrogen (deuterium) peroxide at an absorbed dose of 50 gy/s and pH 7.

Effect of Initial Hydrogen (Deuterium) Concentration

One of the methods for controlling radiolysis in nuclear reactor circuits is by controlling the concentration of hydrogen dissolved in water at the start of radiolysis. Figure 3 illustrates the effect of the initial hydrogen concentration on the production of hydrogen, oxygen, and hydrogen peroxide. According to this figure, increasing the initial hydrogen concentration consistently reduces the concentration of oxidizing components (oxygen, hydrogen peroxide). However, the graph for the produced hydrogen exhibits an optimal limit. For light water, increasing the initial hydrogen concentration up to 20 ppb (Fig. 3) leads to a decrease in the amount of produced hydrogen, followed by an increasing trend. Similarly in the case of heavy water, increasing the initial hydrogen concentration up to 10 ppb results in a decrease in the produced deuterium, followed by an increasing trend. This amount of hydrogen (deuterium) produced in the liquid phase may exist in the gas phase, depending on the type of reactor used in different circuit equipment. If the concentration of hydrogen (deuterium) in the environment exceeds the critical concentration, an explosion can occur depending on the operational conditions. Therefore, by controlling the initial hydrogen concentration to an optimal value, corrosion resulting from the production of oxidizing agents and hydrogen (deuterium) explosion can be prevented.

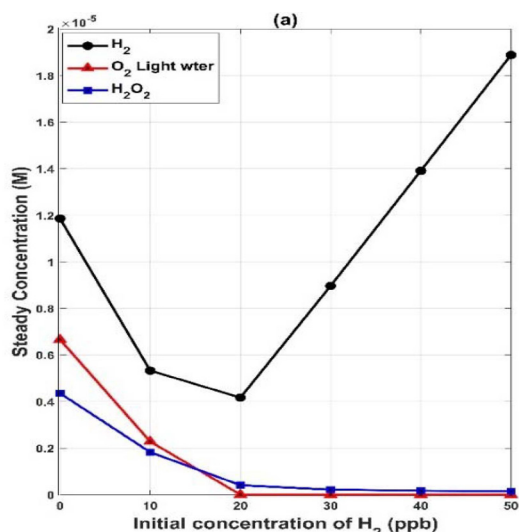


Fig. 3 Variation in the concentration of stable hydrogen, oxygen, and hydrogen peroxide as a function of initial hydrogen concentration at a gamma absorbed dose of 50 gy/s, temperature of 25 °C, and pH of 7.

Conclusions

This study focused on the effects of gamma absorbed dose, temperature, and initial hydrogen (deuterium) concentration on radiolysis control. The model was validated using data from literature for light and heavy water. The results showed that gamma radiolysis has a stronger impact on light water. Increasing the temperature from 20 °C to 70 °C resulted in a maximum

reduction of 70% in stable radiolysis products for hydrogen and 50% for deuterium. Higher temperatures decreased the production of oxidizing agents, reducing corrosion and increasing safety. Additionally, increasing the initial hydrogen (deuterium) concentration led to a decrease in oxidizing components. However, there was an optimal limit, where further increases resulted in an upward trend in hydrogen production. Controlling the initial hydrogen concentration within the optimal range can prevent corrosion and hydrogen (deuterium) explosions.

References

- Dzaukis, M. E., Spivack, A. J., & D'Hondt, S. (2015). A quantitative model of water radiolysis and chemical production rates near radionuclide-containing solids. *Radiation Physics and Chemistry*, 115, 127-134, doi.org/10.1016/j.radphyschem.2015.06.011.
- Ramshesh, V. (2001). Safety aspect concerning radiolytic gas generation in reactors, *Science Progress*, 84(1), 69-85, doi.org/10.3184/003685001783239087.
- Hochanadel, C. J. (1952). Effects of cobalt γ -radiation on water and aqueous solutions, *The Journal of Physical Chemistry*, 56(5), 587-594, doi.org/10.1021/j150497a008.
- Swiatla-Wojcik, D. (2016). Hybrid method for numerical modelling of LWR coolant chemistry, *Radiation Physics and Chemistry*, 127, 236-242, doi.org/10.1016/j.radphyschem.2016.07.005.
- Swiatla-Wojcik, D. (2022). A Numerical Simulation of Radiation Chemistry for Controlling the Oxidising Environment in Water-Cooled Nuclear Power Reactors, *Applied Sciences*, 12(3), 947, doi.org/10.3390/app12030947.
- Yakabuskie, P. A., Joseph, J. M., Stuart, C. R., & Wren, J. C. (2011). Long-term γ -radiolysis kinetics of NO₃⁻ and NO₂⁻ solutions, *The Journal of Physical Chemistry A*, 115(17), 4270-4278, doi.org/10.1021/jp200262c.
- Yakabuskie, P. A., Joseph, J. M., & Wren, J. C. (2010). The effect of interfacial mass transfer on steady-state water radiolysis, *Radiation Physics and Chemistry*, 79(7), 777-785, doi.org/10.1016/j.radphyschem.2010.02.001.
- Elliot, A. J., & Bartels, D. M. (2009). The reaction set, rate constants and g-values for the simulation of the radiolysis of light water over the range 20 deg to 350 deg C based on information available in 2008 (No. AECL--153-127160-450-001), Atomic Energy of Canada Limited.
- Elliot, A. J., Ouellette, D. C., & Stuart, C. R. (1996). The temperature dependence of the rate constants and yields for the simulation of the radiolysis of heavy water.
- Manichev, V., Zhuk, D., & Feldman, E. (2019),

October). The basic set of test problems for ODE system solvers. In IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, 630, 1, 012012, IOP Publishing.

11. Ershov, B. G., & Gordeev, A. V. (2008). A model

for radiolysis of water and aqueous solutions of H_2 , H_2O_2 and O_2 , Radiation Physics and Chemistry, 77(8), 928-935, doi.org/10.1016/j.radphyschem.2007.12.005.