

## Forskning

---

### **Jodkemi under svåra haverier**

En sammanställning och värdering av kunskapsläget inom området

APRI 5 – Rapport

Del I

Jodkemi vid hypotetiska svåra haverier – En genomgång av kunskapsläget år 2003

Del II

Jämförelse av kunskapsläget om jodkemi och fissionsprodukter med aktuella modeller i MAAP 4.0.5

Jan-Olov Liljenzin

Januari 2005

Forskningsprojektet APRI-5 är ett samarbetsprojekt mellan följande organisationer:

- Statens kärnkraftinspektion
- Ringhals AB
- OKG Aktiebolag
- Forsmarks Kraftgrupp AB
- Barsebäck Kraft AB

Projektet är underställd en styrgrupp med representanter från SKI och kraftbolagen enligt följande:

Mauritz Gärdinge, OKG (ordförande)

Oddbjörn Sandervåg, SKI

Ninos Garis, SKI

Anders Henoeh, Ringhals

Ingvar Berglund, FKA

Erik Larsen, BKAB

Lennart Agrenius, Agrenius Ingenjörbyrå (projektledare)

## Forskning

---

### **Jodkemi vid hypotetiska svåra haverier**

En genomgång av kunskapsläget år 2003

Jan-Olov Liljenzin

Liljenzins data och kemikonsult  
Dr Forselius gata 36  
413 26 Göteborg

November 2004

Denna rapport har gjorts på uppdrag av Statens kärnkraftinspektion, SKI. Slutsatser och åsikter som framförs i rapporten är författarens/författarnas egna och behöver inte nödvändigtvis sammanfalla med SKI:s.



## **SAMMANFATTNING**

Föreliggande rapport försöker sammanfatta och analysera dagsläget med avseende på vår kunskap om jodkemi under de betingelser som kan förekomma under svåra haverier i kärnkraftverk. Till en inte helt obetydlig omfattning har detta medfört att det blivit nödvändigt att jämföra många data, såväl moderna som mer historiska, för att eventuellt finna orsakerna till en ändrad uppfattning om jods kemiska uppträdande. Detta har inte alltid varit helt enkelt.

Många data finns i rapporten, men de får inte utnyttjas okritiskt eftersom de ofta bygger på mätningar som innehåller olika typer av systematiska skillnader i mätteknik, antaganden, använda "kända" konstanter och modellering.

Den viktigaste observationen är att man idag inte längre okritiskt bör anta att jod frigörs och transporteras enbart i form av cesiumjodid.

Den stora betydelse som styrstavsmaterial (även konstruktionsmaterial i härden) kan ha både på olycksförlopp och på jodkemi framgår klart av resultaten från de nu genomförda experimenten inom PHEBUS-FP-projektet.



## **ABSTRACT**

The current report tries to summarize and analyze the state-of-the-art on iodine chemistry relevant to the conditions expected during severe accidents in nuclear power plants. This has made it necessary to compare a considerable amount of data, new as well as old, in order to try to find the reasons behind some changes in the expected chemical behaviour of iodine. In a few cases this has been far from simple.

Many numerical values are given in this report. However, the numbers given should not be used in a non-critical way because they are often deduced from measurements whose interpretation depends on various kinds of systematic differences and assumptions with regard to technique, “known” constants, and models applied.

The most important observation today is that one can no longer uncritically assume that iodine is only released and transported as cesium iodide.

The considerable effect that control rod material (including other construction materials) can have on the way in which an accident develops and on its iodine chemistry is clearly seen from the results of the experiments performed within the PHEBUS FP project.





# INNEHÅLLSFÖRTECKNING

<b>1 INLEDNING</b> .....	<b>9</b>
<b>2 BRÄNSLE OCH KÄLLTERM</b> .....	<b>9</b>
2.1 INVERKAN AV UTBRÄNNINGEN.....	10
2.2 KÄLLTERMSMODELLER.....	11
<b>3 STYRSTAVSMATERIAL</b> .....	<b>12</b>
3.1 TRYCKVATTENREAKTORER.....	12
3.2 KOKVATTENREAKTORER.....	13
<b>4 REAKTIONER VID AVGIVNINGEN</b> .....	<b>15</b>
<b>5 REAKTIONER I REAKTORTANKENS GASFAS</b> .....	<b>15</b>
<b>6 REAKTIONER I INNESLUTNINGENS GASFAS</b> .....	<b>16</b>
6.1 REAKTIONER I GASEN.....	16
6.1.1 Kemiska reaktioner.....	16
6.1.2 Strålningsinducerade reaktioner.....	17
6.2 REAKTIONER MED VÄGGAR OCH AEROSOLER.....	18
6.2.1 Reaktiva metallytor.....	18
6.2.2 Målade ytor.....	19
<b>7 REAKTIONER I VATTENFAS</b> .....	<b>19</b>
7.1 I VATTENLÖSNING.....	19
7.1.1 Kemiska reaktioner och jämvikter.....	19
7.2 REAKTIVA METALLYTOR.....	23
7.3 MÅLADE YTOR.....	23
<b>8 FÖRDELNING MELLAN GAS OCH VÄTSKA</b> .....	<b>24</b>
8.1 ELEMENTÄR JOD.....	24
8.2 UNDERJODSYRA.....	26
8.3 JODVÄTESYRA.....	27
8.4 ORGANISKT BUNDEN JOD.....	27
8.4.1 Metyljodid.....	28
8.4.2 Övriga organiska jodider.....	29
<b>9 MODELLER FÖR JODKEMIN</b> .....	<b>29</b>
<b>10 JÄMVIKTSDATA</b> .....	<b>30</b>
10.1 GASFAS.....	30
10.2 VATTENLÖSNING.....	30
<b>11 KINETISKA KONSTANTER</b> .....	<b>32</b>
11.1 REVERSIBLA REAKTIONER.....	32
11.2 YTREAKTIONER.....	34
11.2.1 Reaktioner med metallytor i gasfas.....	34
11.2.2 Reaktioner med metallytor i vatten.....	35
11.3 STRÅLNINGSKEMISKA REAKTIONER.....	35
<b>12 INVERKAN AV ANDRA HALOGENER PÅ JODKEMIN</b> .....	<b>36</b>
<b>13 SLUTSATSER OCH REKOMMENDATIONER</b> .....	<b>36</b>
<b>14 REFERENSER</b> .....	<b>38</b>



# 1 INLEDNING

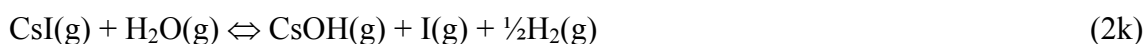
Jods uppträdande under hypotetiska svåra reaktorhaverier har betydelse av flera anledningar, men främst genom jods biologiska uppträdande som kan leda till stora sköldkörteldoser. Av denna anledning är det betydelsefullt att kunna beräkna den totala halten jod och dess isotopiska sammansättning i inneslutningens atmosfär som funktion av tiden under ett tänkt haveri med stora bränsleskador, men även storleken och tidsberoendet av ett diffust läckage. Det senare har bland annat studerats inom EU:s 4:e ramprogram.<sup>1</sup> Beräkning av isotopbråken vid olika tider ingår inte i den här presenterade studien.

Jod och jodföreningar i stora koncentrationer har en välkänd kemi som studerats och utnyttjats både i laboratoriet och i industriell skala i över 100 år<sup>2</sup>. I en haverisituation vid ett kärnkraftverk är däremot jodhalterna kemiskt sett mycket låga, vilket gör att reaktioner som ofta bara kan observeras i system med spårmängder av jod får stor betydelse. Powers<sup>3</sup> har gjort en databas med mer än 100 kända eller tänkbara jodföreningar och reaktioner i vattenlösning, samt deras termodynamiska bildningsenergier. Av dessa medtas i rapporten bara sådana reaktioner och föreningar som nu anses ha betydelse under svåra haverier.<sup>4</sup> Jod i alla dess kemiska former utsätts också för ett kraftigt strålfält i sådana situationer. I inneslutningens atmosfär orsakas detta strålfält i huvudsak av radioaktiva ädelgaser, vilka frigörs relativt tidigt under ett svårt haveri. I inneslutningens vatten härrör strålfältet från lösta eller uppslammade radioisotoper av diverse grundämnen, inklusive jod. Tyvärr innehåller ett försök att fullständigt modellera strålningskemin ett otal specier som är helt eller delvis av hypotetisk natur. Rapporten kommer därför bara att behandla några av de viktigare strålningsinducerade reaktionerna.

För att helt förstå jods uppträdande under ett svårt reaktorhaveri behöver man studera vad som kan hända med jod hela vägen från bränslet till inneslutningen, men även vissa andra ämnen som kan påverka jodkemin behöver beröras.

## 2 BRÄNSLE OCH KÄLLTERM

Källan till jod, både inaktiv och radioaktiv, är det använda kärnbränslet. De senaste mätningarna och utvärderingarna som utförts kommer från PHEBUS-FP-projektet. Det verkar som om PHEBUS-FP-data bör tolkas som att frigjord jod initialt föreligger i atomär eller molekylär form<sup>5</sup>. En viss försiktighet när det gäller att generalisera denna observation krävs dock, eftersom de flesta PHEBUS-FP-experiment genomförts med ett betydande överskott av ånga. Ett stort ångöverskott bör medverka till att driva följande reaktioner åt höger<sup>6</sup>:



Ovanstående typ av dubbelpil används i kemiska reaktioner i stället för ett par av normala kemiska reaktionspilar eftersom sådana pilar saknas i tillgängliga teckenuppsättningar för Word. I några fall där reaktionen antagligen bara kan gå åt ett håll används en enkel pil.

Om reaktioner sker mellan cesium och andra ämnen (t.ex. molybdenoxid eller borsyra), vilket leder till ett lågt partialtryck av cesiumhydroxid, kan reaktion 1k drivas åt höger<sup>7</sup>. Detta kan även ske om bildad HI reagerar med andra gasformiga eller fasta ämnen. Vid temperaturer över 1800 K, relativt högt vattenångtryck, lågt partialtryck av cesiumhydroxid och lågt partialtryck av vätgas, kan även reaktion 2k drivas åt höger. Reaktionen åt höger gynnas dessutom om bildad atomär jod kan reagera med metalliskt silver, indium eller kadmium från förångat styrstavsmaterial. Separata experiment tyder på att reaktionshastigheten med kadmium är högst.<sup>8,9</sup> I samtliga angivna fall erhålles relativt lite cesiumjodid, vilket verkar stämma med de observationer som gjorts i flertalet av PHEBUS-FP-experimenten.

Nyligen genomförda beräkningar av den kemiska sammansättningen hos högutbränt bränsle tyder på att cesium initialt kan vara bundet som både molybdat och uranat, vilket leder till ett kraftigt minskat partialtryck av cesium och cesiumhydroxid.<sup>10</sup> Vid oxidation av  $UO_{2+x}$  ( $x > 0.05$ ) ökar bildningen av molybdenoxid och cesiummolybdat kraftigt.

Ett antal äldre termokemiska beräkningar<sup>1</sup> har resulterat i slutsatsen att jod i huvudsak frigörs i form av cesiumjodid. Orsaken till detta resultat verkar vara att man inte tagit med bildningen av molybdenoxid och dess reaktion med cesium och rubidium i uppsättningen av möjliga reaktioner.

Nyare termokemiska beräkningar, där reaktionen mellan molybdenoxid och cesium i bränslet har medtagits, visar att nästan ingen CsI bildas i bränsle med högre utbränning. Cesium binds som  $Cs_2MoO_4$  och liknande föreningar vilket leder till ett kraftigt reducerat partialtryck av CsOH(g). Jod uppträder enligt dessa beräkningar huvudsakligen som rubidiumjodid, RbI(g), eftersom ingen reaktion mellan molybdenoxid och rubidium medtagits på grund av bristande data för denna reaktion.<sup>11</sup> Naturligtvis kommer även rubidium att kunna reagera med molybdenoxider till rubidiummolybdat. Detta kommer att leda till att en betydande andel av jod frigörs i elementär form från det heta bränslet och att cesium frigörs långsammare och vid högre temperaturer än huvuddelen av jod. Troligen kommer dock fortfarande en mindre del av joden att frigöras som cesiumjodid eller reagera snabbt efter avgivningen från bränslet med avgivet cesium till cesiumjodid.

Slutsatsen blir att en mindre andel av jodinventariet, kanske upp till 5 %, troligen lämnar den närmaste omgivningen kring bränslet som elementär jod, I(g) eller I<sub>2</sub>(g), samt eventuellt även som vätejodid, HI(g). Vilken mängd av dessa ämnen som når inneslutningen beror bland annat på strömningshastigheten från hård till inneslutning, på mängden av andra ämnen som kan reagera med jod och jodväte och på hur snabbt gasens temperatur sjunker.

## 2.1 Inverkan av utbränningen

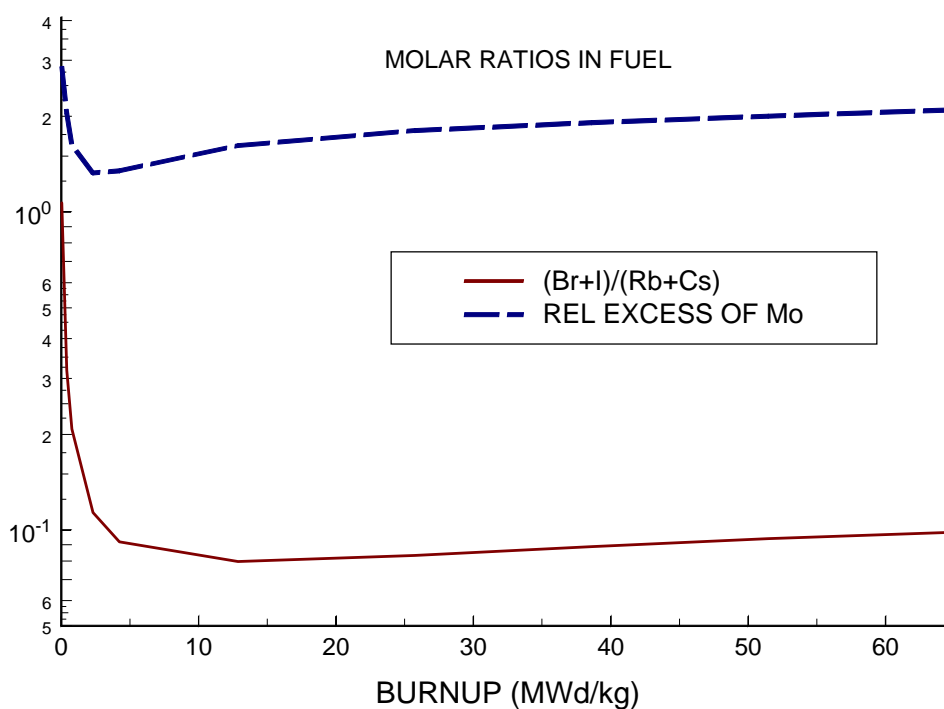
Enligt den information som erhållits vid en genomgång av litteraturen så påverkas avgivna bräkdelar av olika grundämnen bara marginellt av utbränningen, utom kanske initialt för

---

<sup>1</sup> Med termokemisk beräkning avses i denna rapport en jämviktsberäkning baserad på temperatur, totalhalter, entropier och entalpi för ett system omfattande ett urval av möjliga kemiska reaktioner och ämnen.

helt färskt bränsle. Däremot verkar det finnas ett samband mellan avgivningens hastighet och utbränningen. Högre utbränning – något snabbare avgivning. I färskt bränsle är kvoten mellan mängden av jod och mängden av cesium högre än i bränsle med högre utbränning. Detta minskar troligen bildningen av cesiumjodid något i fallet färskt bränsle. Skillnaden i avgiven mängd gasformig jod mellan PHEBUS-FPT-0 (färskt bränsle) och FPT-1 (utbränt bränsle) stöder detta antagande.

Figur 1 illustrerar hur förhållanden som har betydelse för i vilken form som jod kan avges från bränslet varierar med utbränningen. Det relativa molybdenöverskottet har beräknats som mängden Mo utöver det som åtgår för att fullständigt binda all rubidium och cesium som  $Rb_2MoO_4$  och  $Cs_2MoO_4$ , delat med mängden Rb+Cs.



Figur 1. Halogen/alkalimetall-kvot i molskala och relativt molybdenöverskott beräknade som funktion av bränslets utbränning<sup>ii</sup>

## 2.2 Källtermsmodeller

Den äldre MAAP-versionen 3.0b använder koden FPRAT för att beräkna avgivnings-hastigheten. Koden kan där välja mellan en ångoxidationsmodell och en modell som utnyttjar Arrhenius-liknande ekvationer anpassade till data i NRC-rapporten NUREG-0772 för att beskriva hur hastigheten beror på bränslets temperatur.

<sup>ii</sup> Nuklidsammansättningen beräknad m.h.a. BURNUP-programmet för en typisk PWR.

De flesta haverikoder verkar idag använda någon variant av Cubicciottis ångoxidationsmodell<sup>12</sup> för att beräkna frigörelsesraten. Efter det att MAAP-4.5:s källkod studerats står det klart att MAAP i dagsläget medger ett användarstyrt val mellan fem olika modeller för frigörelsesraten av fissionsprodukter (FP) och strukturella material. Dessa modeller är NCR, IDCOR, CORSOR-M, CORSOR-O och ORNL-BOOTH. Det är även möjligt att välja en kombination av CORSOR-O och CORSOR-M. För en närmare beskrivning av modellerna hänvisas till den senaste versionen av MAAP:s manualer.

### 3 STYRSTAVSMATERIAL

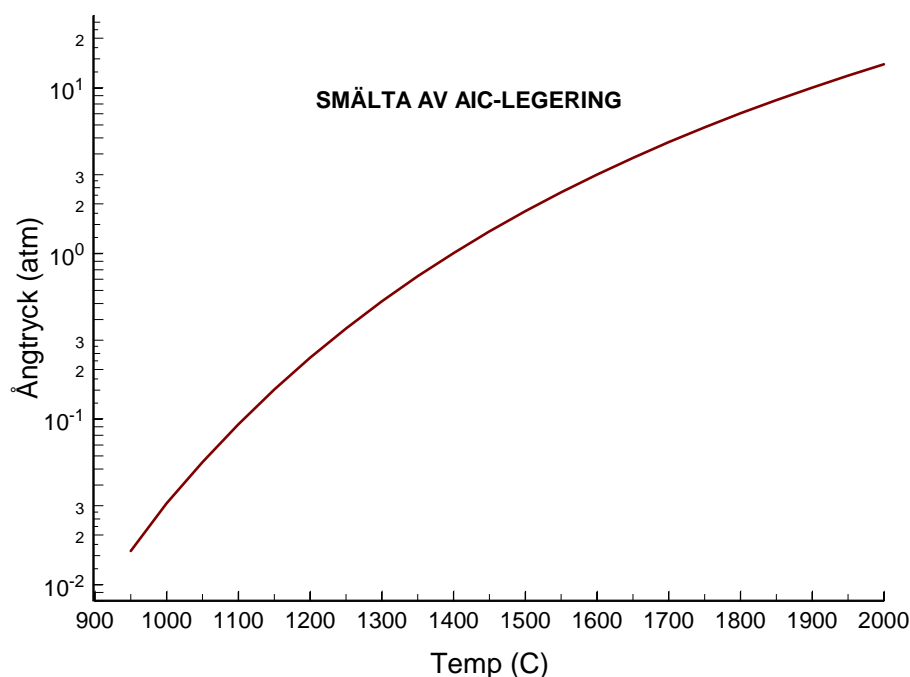
Det står idag helt klart att materialet i använda styrstavar kan ha en avgörande inverkan på jodkemin i tank, rörsystem och inneslutning. Enstaka publikationer har berört detta problem tidigare, men det var först genom resultaten från det första PHEBUS-FP-experimentet (FPT-0) som alla insåg hela betydelsen av detta för jodkemin. Framför allt tycks detta misstag ha berott på att jods reaktioner med indium, kadmium och silver inte funnits med i de tidigare beräkningarna.

#### 3.1 Tryckvattenreaktorer

I tryckvattenreaktorer av västlig typ används styrstavar som innehåller en silverlegering, AIC, i ett hölje av rostfritt stål. Legeringen består oftast av 80 vikt% silver, 15 vikt% indium och 5 vikt% kadmium. Denna sammansättning motsvarar 80.8 mol% Ag, 14.2 mol% In och 4.9 mol% Cd. Smältpunkten hos AIC anges ligga i området 775-825°C.<sup>13</sup> Den smälta legeringen uppträder som en ideal lösning.<sup>14</sup> Härigenom kan dess approximativa ångtryck beräknas som funktion av temperaturen hos smältan, se figur 2.

I huvudsak bestäms ångtrycket av kadmiums molbråk och flyktighet. Om stålhöljat brister kommer initialt avgiven ånga således att bestå av kadmium. När kadmium förångas kommer dess partialtryck vid en given temperatur att minska, eftersom molbråket i den flytande fasen minskar. Först i ett något senare skede, och vid högre temperatur, kommer förångning av indium och silver att ske i större utsträckning från smält legering. Alternativt kan smältan spruta eller rinna så att den kommer i kontakt med mycket hett bränsle. Då kan ånga av såväl indium som silver uppstå, vilken sedan kondenserar på kallare ytor eller bildar aerosol. Samtidigt kan smältan reagera med kapslingen på bränslet.<sup>15</sup>

Aerosoler innehållande silver, indium och kadmium (liksom ytor belagda med dessa) kan ha stor inverkan på jods uppträdande. En sådan inverkan har observerats i de PHEBUS-experiment där en AIC-stav ingick i testknippet av bränsle. Tidigare kemiska beräkningar hade inte predikerat någon bildning av AgI, eftersom detta ämne antingen inte medtagits i den använda uppsättningen av reaktioner eller (felaktigt) antagits ha en liknande kemisk potential som AgOH. Silverjodids betydelse kom därför som något av en överraskning för många.



Figur 2. Beräknat ångtryck över smält AIC-legering som funktion av temperaturen

MAAP-4 saknar möjligheten att beskriva reaktionen mellan jod och jodföreningar i gasfas och silverånga respektive silveraerosol i primärsystemet. Samma sak verkar gälla för den franska IODE-koden och IMPAIR. Alla reaktioner mellan jod och silver måste därför modelleras som reaktioner med vattenlösta jodföreningar i inneslutningen. Detta medför att man inför begreppet "oxiderat" silver, dvs. omvandling av en betydande andel av allt Ag till  $\text{Ag}_2\text{O}$  innan det hamnar i inneslutningens vatten, för att kunna förklara varför så mycket metalliskt silver har bildat silverjodid i PHEBUS-experimenten. Vid användning av IODE-koden förväntas användaren ange i indata vilken bråkdel av allt silver som oxiderats i primärsystemet innan det når inneslutningen. Det verkar som om detta även gäller för övriga jodkemikoder. Antagen oxiderad bråkdel av silver kan ha stor betydelse för jods fortsatta uppträdande.

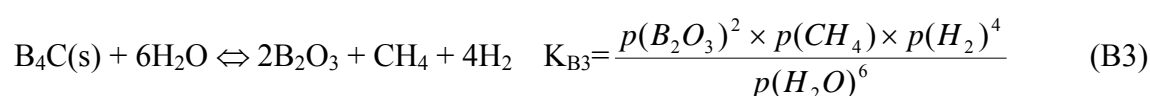
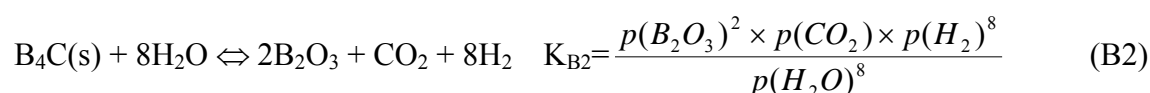
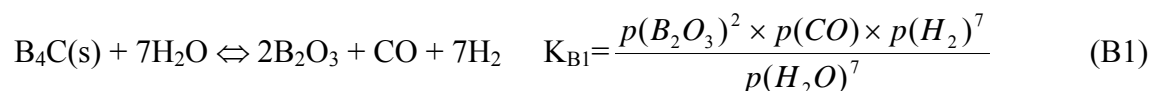
En av slutsaterna från ISP46<sup>iii</sup> är att samtliga testade haverikoder helt saknade (eller hade för dålig) modellering av såväl styrstavarnas uppträdande som förångningen av både konstruktions- och styrstavsmaterial.<sup>16</sup>

### 3.2 Kokvattenreaktorer

I kokvattenreaktorer används normalt korsformade styrstavar av rostfritt stål som innehåller pulver eller sintrade kutsar av borkarbid,  $\text{B}_4\text{C}$ . Vid temperaturer över ca  $1250^\circ\text{C}$  sker en snabb exoterm reaktion mellan stål och borkarbid.<sup>17</sup> Vid masskvoter mellan stål och borkarbid överstigande ca 9 kan hela styrstaven smälta mycket snabbt. En sådan smälta

<sup>iii</sup> ISP46 = International Standard Problem 46

steltnar först vid ca 950°C. ASEA-Atom BWR har en kvot mellan rostfritt stål och borkarbid i styrbladen som normalt ligger runt 10 (10–14 beroende på hur mycket av stålet som medräknas).<sup>18</sup> Vid lägre masskvoter, och sintrade kutsar av borkarbid, kan smältan lämna kvar en pelare av oreagerad borkarbid. En kvarstående pelare kan då oxideras av ånga varvid boroxid, kolmonoxid, koldioxid, metan, mm bildas. Dessa föreningar kan påverka jodkemin i tryckkärl, rörsystem och inneslutning. Reaktionerna mellan ånga och frilagd borkarbid är i huvudsak följande<sup>19</sup>:



Jämviktskonstanter för reaktioner mellan gasformiga ämnen brukar uttryckas som funktioner av de olika ämnenas partialtryck i gasblandningen. I dessa ekvationer betecknar  $p(x)$  partialtrycket av ämnet  $x$  i gasen. Om gasen antas vara ideal kan partialtrycket,  $p(x)$ , för ämnet  $x$  omräknas till koncentrationen av ämnet,  $[x]$ , med sambandet:

$$[x] = \frac{p(x)}{R \times T}$$

där  $R$  är allmänna gaskonstanten och  $T$  temperaturen i Kelvin.

Den inbördes betydelsen av reaktionerna beror på trycken av ånga och vätgas, på temperaturen och på hastigheten för respektive reaktion vid aktuell temperatur. Speciella experiment som utförts inför PHEBUS-FPT-3 antyder att ganska lite metan bildas. Mätningar som utförts inom det nordiska AKTI-150-projektet på ångoxidation av kristallina borkarbidbitar vid låga totaltryck gav följande resultat<sup>20</sup>:

$$\frac{dn}{dt} = A \times k \times \exp(-E/RT) \quad (\text{1b})$$

där  $dn/dt$  är oxidationshastigheten för borkarbid (mol/s),  $A$  den exponerade ytan ( $\text{m}^2$ ),  $k$  hastighetskonstanten,  $E$  aktiveringenergin ( $181 \pm 14$  kJ/mol),  $R$  allmänna gaskonstanten och  $T$  temperaturen (K), samt  $RT$  produkten av dessa. Hastigheten var oberoende av ångans partialtryck i det undersökta området (3.19–14.5 mbar) och det beräknade värdet på  $\log(k)$  var  $3.5 \pm 0.6$ .

Senare mätningar vid högre totaltryck, som utförts som stöd till PHEBUS-projektet, har visat att den effektiva ytan varierar med tiden på grund av att den delvis täcks med



oförångad boroxid. Detta leder till att A i ekvation 1b ovan blir en relativt komplicerad funktion av totaltryck, vattenångtryck, temperatur och tid.

Den bildade smältan angriper snabbt både stål och zircaloy som kommer i kontakt med den.<sup>21,22</sup> Nedsmältning av styrblad med borkarbid kan därför ha en betydande inverkan på hur härden uppträder under ett svårt haveri och därigenom både direkt och indirekt påverka jods uppträdande.

Första gången som joniserande strålning bevisligen ledde till bildning av metyljodid var i en mycket ren blandning av vatten, koldioxid och radioaktiv jod. Detta visar att produkterna från oxidationen av borkarbid kan påverka mängden av metyljodid som bildas under ett svårt haveri. Hur stor inverkan detta kan ha är ännu ej helt klart, men mer information väntas från PHEBUS-FPT-3 som planeras ske sommaren–hösten 2004.

Hafnium är ett tänkbart alternativ till borkarbid som neutronabsorbator i BWR. Tyvärr finns ännu inga detaljerade experimentella studier av sådana styrblads uppträdande under de förhållanden som väntas vid ett svårt haveri.

Hur som helst kommer det att vara nödvändigt att även koder för modellering av svåra haverier i BWR innehåller hyfsade modeller för styrbladens uppträdande och deras inverkan på haveri och jodkemi.

## **4 REAKTIONER VID AVGIVNINGEN**

Avgivna ämnen kommer snabbt att blandas med den gasfas som finns utanför den aktuella ytan. Om detta leder till en snabb temperaturminskning favoriseras nybildning av aerosolpartiklar. I konkurrens med detta sker också kondensation på befintliga aerosolpartiklar eller på svalare ytor. Dessa processer medför att tiden för en eventuell reaktion mellan gasens beståndsdelar och de i gasform avgivna ämnena blir kort, kanske bråkdelar av en sekund enligt flera dynamiska beräkningar. Som en första approximation kan man anta att det kemiska tillståndet för svårflyktiga ämnen fryses i befintligt tillstånd. Mer lättflyktiga ämnen har dock viss möjlighet att genomgå kemiska reaktioner med varandra, med ånga och vätgas, med ytor samt inte minst med ytan på närvarande aerosoler. I flera av PHEBUS-FP-experimenten tycks till exempel material avgivet från styrstaven ha hunnit reagera med jod avgivet från bränslet under bildning av indiumjodid, kadmiumjodid och silverjodid (troligen genom ytreaktion med en silveraerosol). Härigenom minskar den andel av jod som finns i form av cesiumjodid. Cesiumjodid skulle kanske annars ha varit huvudformen för jod enligt olika termokemiska beräkningar, se t.ex. Cronenberg et al<sup>23</sup>.

## **5 REAKTIONER I REAKTORTANKENS GASFAS**

Elementär jod, andra jodföreningar och jod bunden till aerosoler kan, med några undantag, undergå samma kemiska processer i reaktortanken som i inneslutningen. Den enda stora skillnaden är temperaturen och gasens sammansättning. Det är t.ex. låg sannolikhet för att påtagliga halter av kvävgas och syrgas finns i reaktortanken under de inledande faserna av

ett haveri, dvs. före en eventuell tankgenomsmältning. Små halter av syrgas som bildats genom vattnets radiolys kan dock förekomma. I stort kan därför samma modeller utnyttjas för reaktortankens gasfas och inneslutningens gasfas. Aktuella modeller och reaktioner kommer därför att behandlas i nästa avsnitt.

## 6 REAKTIONER I INNESLUTNINGENS GASFAS

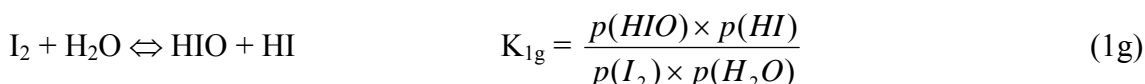
Vid utströmning i inneslutningen sjunker gasfasens temperatur kraftigt, vilket kan leda till ytterligare kondensation på befintliga aerosolpartiklar och på omgivande ytor, samt kanske även till nybildning av aerosoler. De två första processerna verkar vara de dominanta fenomenen, i varje fall under de betingelser som rått under PHEBUS-experimenten. Efter en kort tid börjar sådana kemiska processer få betydelse där masstransport sker till och från ytor (även aerosolytor). Samtidigt sker agglomeration och deponering av aerosolen, det senare i icke obetydlig grad genom sedimentation. Parallellt med dessa processer sker även reaktioner mellan jod och olika typer av organiskt material i gasfas, på ytor och i vatten<sup>24</sup>. De kemiska fenomenen kommer att behandlas i följande avsnitt, där först reaktioner i gasen och sedan reaktioner med olika ytor som står i kontakt med gasen betraktas. Vattenytor kommer dock att behandlas separat i samband med gas-vatten-jämvikterna.

### 6.1 Reaktioner i gasen

Gasen i inneslutningen kan, förutom material avgivet från härden, innehålla vattenånga, vätgas, kvävgas och syrgas – även i inerterade BWR-inneslutningar förväntas en liten resthalt av syrgas. Huvudsammansättningen av denna gasblandning beror på reaktorinneslutningens typ och ursprungliga atmosfär, på mängden vätgas som har bildats och på temperaturen. En serie kemiska reaktioner kommer att ske mot aktuellt jämviktstillstånd. Det är därför viktigt att känna respektive jämviktskonstanter vid aktuell temperatur. Eftersom systemet inte är statiskt och troligen inte når sitt jämviktsläge snabbt, måste reaktionskinetik och massöverföring beaktas. Därför är kunskap om aktuella hastighetskonstanter också viktig. För att skilja reaktioner i gasfas från de som sker i vattenlösning används beteckningen *g* som fogas till både jämviktskonstanter och reaktionsnummer.

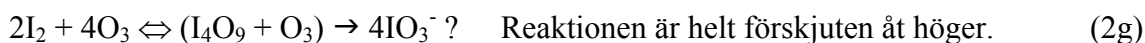
#### 6.1.1 Kemiska reaktioner

I gasfasen kan i princip jodgas reagera med vattenånga enligt:



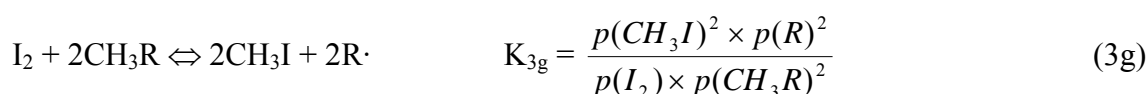
Jämviktskonstanten för denna gasreaktion har uppskattats till ca  $10^{-22}$  vid 25°C. Mätningar har visat att reaktionen saknar betydelse upp till åtminstone 110°C (se Lemire et al.). Detta har tolkats som att reaktionen bara kan ske i vatten.

Då gasen i inneslutningen utsätts för ett starkt strålfält från både ädelgaser och jod kan ozon bildas om gasen innehåller syre. Därvid kommer följande formella kemiska reaktion att ske:



Stor osäkerhet råder om vad som egentligen bildas som produkt genom detta förlopp och såväl  $\text{IO}_3^-$  som olika jod-kväve-oxider har föreslagits. I kraftiga strålfält verkar denna reaktion vara effektivast vid syrehalter på omkring 1 vol%, kanske på grund av att reaktionen med ozon då ersätts av radikalreaktioner. Om denna förmodan är riktig så borde reaktionen i stället ha behandlats under strålningsinducerade reaktioner.

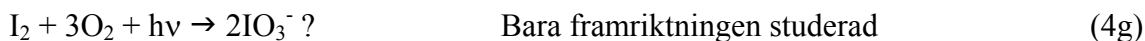
Om gasen innehåller organiska ämnen, t.ex.  $\text{CH}_3\text{R}$ , kan dessa reagera med elementär jod till metyljodid enligt följande reaktionstyp:<sup>25</sup>



Betydande källor till gasformiga organiska ämnen under ett svårt haveri är termisk sönderdelning av färg på målade ytor, plastdetaljer samt kablage och annan elektrisk utrustning.

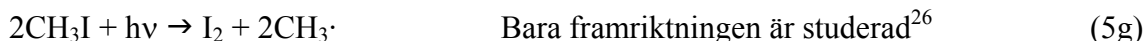
### 6.1.2 Strålningsinducerade reaktioner

De viktigaste reaktionerna är troligen radiolys av elementär jod och organiska jodider. Radiolys i gasfas av elementär jod kan formellt skrivas som<sup>iv</sup>:



Högerledet,  $\text{IO}_3^-$ , är i verkligheten okänt. Man anser idag att en serie olika jodoxider och föreningar mellan jod, syre och kväve kan bildas. Likheten med jods reaktion med ozon är stor, men här sker reaktionen utan att ozon först måste bildas som mellanprodukt vid bestrålning av gasen. Reaktionen har så stort G-värde att livslängden hos molekylär jod i inneslutningens gasfas blir relativt kort i det förväntade strålfältet från radioaktiva ädelgaser.

Radiolys av organiska jodider brukar modelleras som radiolytisk sönderdelning av metyljodid, eftersom uppträdandet av andra organiska jodider inte är väl undersökt:




---

<sup>iv</sup> Reaktionsformler för strålningsinducerade reaktioner är kraftigt förenklade i denna rapport genom att det aktuella mediet, dess olika intermediära och slutliga radiolysprodukter normalt saknas helt. Som följd av detta kan enskilda radiolysekvationer bryta mot laddningsvillkor, mm, men dessa formella fel saknar betydelse när bildningshastigheten för en slutprodukt, eller destruktionshastigheten för en reaktant, beskrivs med hjälp av G-värden i haveriberäkningar.

De bildade metylradikalernas vidare öde är något oklart. Om vattenånga eller syrgas finns närvarande kommer radikalerna troligen att reagera vidare med dessa ämnen.

## 6.2 Reaktioner med väggar och aerosoler

Inneslutningen begränsas av olika ytor. I många fall kan dessa bli belagda med aerosolpartiklar. Ytan på aerosoler – både i gas och efter deponering – kan i stort behandlas på samma sätt som övriga ytor. I inneslutningen finns dessutom diverse utrustning vars ytor också kan delta i reaktioner med jodföreningar. I huvudsak kan dessa ytor indelas i metallytor och målade ytor. Obehandlade betongytor finns sällan i någon större omfattning i inneslutningar, och plastytor kan grovt jämföras med målade ytor.

### 6.2.1 Reaktiva metallytor

Reaktionen mellan gasformig, elementär jod och reaktiva metallytor (dvs. ytor bestående av zircaloy, rostfritt stål, silver, kadmium, koppar, aluminium och zink) är mycket snabbare än motsvarande reaktion med samma yta under vatten. Om en yta är belagd med partiklar från en deponerad aerosol bör även dessas yta beaktas.

Adsorptionen av jod på ytor av rostfritt stål är reversibel.<sup>27</sup> Den har en betydelsefull depositionshastighet endast när ingen ångkondensation sker på ytan. Uppmätt depositionshastighet är vanligen under  $10^{-4}$  m/s. Funke et al. anger t.ex. denna hastighet till  $6.3 \times 10^{-5}$  m/s vid  $120^\circ\text{C}$  i torr luft. Om ångkondensation sker på ytan löser sig deponerad jod som jodidjoner i vattenfilmen och dränerar med tiden via denna till inneslutningens vattenvolym. Torra stålytor verkar ha en begränsad kapacitet för jod. När en viss beläggning nås upphör depositionen av jod nästan helt.

Adsorptionen av jod på ytor av silver och koppar är irreversibel genom att svårlösta och stabila metalljodider bildas. Jod förblir kemiskt bundet åtminstone upp till  $150^\circ\text{C}$ . Ångkondensation på ytan leder bara till att små mängder löses ut som jodidjoner. I fallet koppar kan detta uppträdande förändras om ytan oxideras, och förloppet blir då mer likt vad som sker på stål, aluminium och zink.

Adsorptionen av jod på aluminium- och zinkytor är bara irreversibel om ytan förblir torr. Bildas en vätskefilm så löser denna de bildade metalljodiderna som sedan dränerar med vätskan till inneslutningens vattenvolym. Effekten blir då liknande den som observeras för stålytor, dvs. en omvandling av gasformig, elementär jod till jodidjoner i vattenlösning.

Metyljodid sorberas bara i små mängder<sup>28</sup>, och sönderdelas relativt långsamt, på reaktiva metallytor. Denna skillnad i uppträdande gentemot elementär jod har ofta använts för att skilja mellan elementär jod i gasform och gasformig metyljodid med hjälp av filter som innehåller metalliskt silver. Metyljodid passerar igenom medan jod binds till metallen.

Några värden för depositionshastigheter på metallytor finns i avsnittet om kinetiska konstanter.

### 6.2.2 Målade ytor

Jod absorberas irreversibelt på målade ytor i kontakt med den jodhaltiga gasen. Om gasen har låg relativ fuktighet och om yta/volym-förhållandet är förhållandevis stort sker sorptionen relativt snabbt, eftersom den inte begränsas av masstransporthastigheten i gasfasen. Depositionshastigheter på upp till  $10^{-2}$  m/s har uppmätts i fall utan ångkondensation på ytan.

I fall där yta/volym-förhållandet är litet och ångkondensation sker på ytan, begränsas depositionshastigheten av masstransport i gasfasen och av transportmotståndet i vattenfilmen på ytan. Ett konservativt värde på depositionshastigheten under dessa betingelser och för en ytemperatur runt  $100^{\circ}\text{C}$ , anses vara  $10^{-4}$  m/s.

Jod som sorberats på målade och bestrålade ytor anses vara en källa till organiska jodföreningar. Reaktionen anges dessutom vara irreversibel.

## 7 REAKTIONER I VATTENFAS

De olika processer som kan ske under medverkan av en vattenlösning av jod kan indelas i dels reaktioner i lösningen och mellan lösning och väggytor av olika slag, dels fördelning av olika specier mellan gasfas och vattenlösning. Den senare processen behandlas separat längre fram.

### 7.1 I vattenlösning

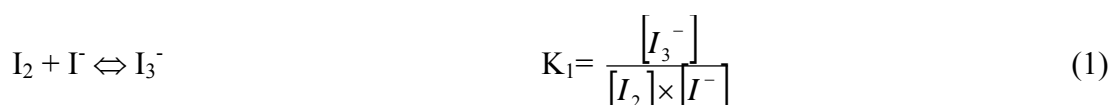
Behandlingen av reaktioner i vattenlösning kan indelas i två delar: den första behandlar kemiska jämvikter och den andra behandlar reaktionshastigheterna, se avsnitt 11 om kinetiska konstanter.

#### 7.1.1 Kemiska reaktioner och jämvikter

Halten vatten ingår nedan i samtliga jämviktskonstanter där vatten deltar, eftersom den inte är helt konstant när temperaturen varierar över ett större intervall. Vid reaktioner som sker när temperaturen är konstant brukar man utelämnat vattenhalten genom att låta dess konstanta värde ingå i jämviktskonstanterna. Vid andra temperaturer än standardtemperaturen  $25^{\circ}\text{C}$  låter man då oftast vattenhaltens temperaturberoende ingå i de enskilda konstanternas temperaturvariation. Ett antal jämviktskonstanter vid olika temperaturer för nedanstående reaktioner, tagna från olika källor, ges i avsnitt 10.

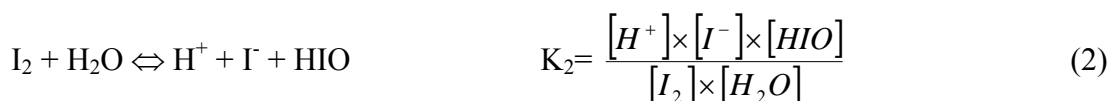
Följande kemiska jämvikter är aktuella för jod i vattenlösning:

Bildning av tri-jodid joner:



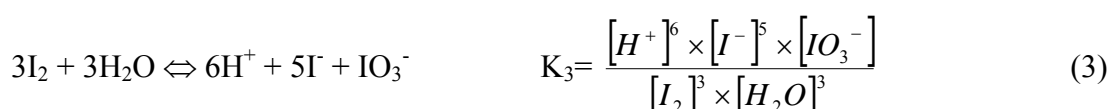
Denna reaktion har störst betydelse vid relativt höga halter av jodidjoner och anses nå jämvikt snabbt, varför den ofta anses momentan i en kinetisk modell av jodkemin.

Disproportionering av elementär, löst jod till jodidjoner och underjodsyra:

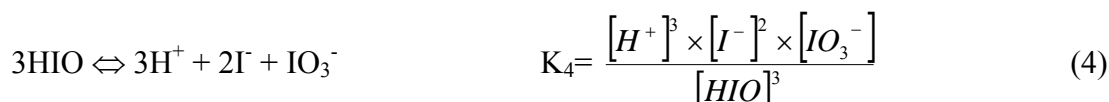


Denna reaktion har studerats i nya experimentella undersökningar<sup>29</sup> och utvärderingar.<sup>30</sup> Den når relativt snabbt jämvikt, i varje fall vid de temperaturer som väntas vid ett svårt haveri.

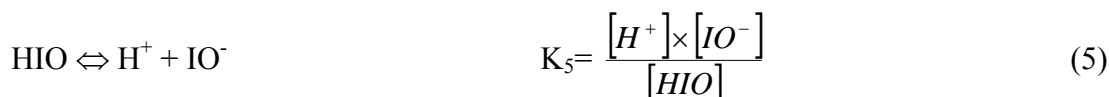
Disproportionering av elementär, löst jod till jodidjoner och jodatjoner:



Genom att subtrahera reaktion (2) tre gånger från ekvation (3), kan reaktion (3) ersättas av följande reaktion:

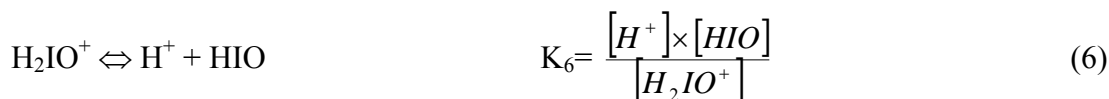


Underjodsyra är en svag syra och dissocierar enligt följande, snabba reaktion:

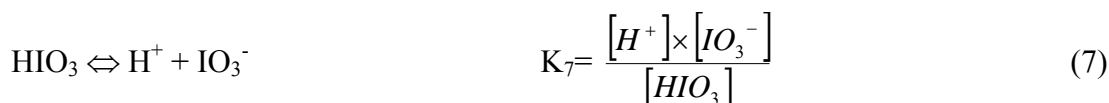


Denna jämvikt bör vara förskjuten åt höger vid de relativt höga pH-värden som väntas under de flesta svåra haverier.<sup>31</sup>

Underjodsyra antas också kunna finnas som jon med ytterligare en proton och denna jon dissocierar enligt reaktionen:

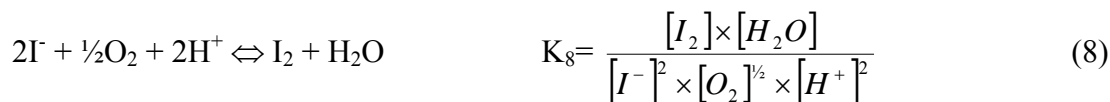


Bildad jodat kan addera en proton och bilda jodsyra. Denna kan sedan dissociera enligt reaktionen:



Den ordning som man antar att reaktionerna sker i, 1–7 etc., har betydelse vid behandling av kinetiken genom att den kan leda till något olika system av partiella differentialekvationer.

Om vattnet även innehåller löst syre kan följande oxidation av jodidjoner ske:



Vattnets egen protolys är också viktig. Om vattnets täthetsändring inkluderas i konstanten  $K_w$  kan den skrivas som:



Vattnets jonprodukt,  $K_w$ , vid aktuell temperatur beräknas ofta med någon formel som anpassats till lämpliga mätdata – vanligen emk-data. För området 0–60°C ger Harned och Owen följande, ofta använda ekvation (där T är temperaturen i Kelvin):<sup>32</sup>

$$\log(K_w) = -4470.99/T + 6.0875 - 0.01706 \times T$$

För att täcka ett större temperaturområde behöver man också ta hänsyn till vattnets täthetsändring. En ofta använd ekvation för vattnets densitet är:

$$d_w = 1.00017 - 2.36582 \times 10^{-5} \times T - 4.77122 \times 10^{-6} \times T^2 + 8.27411 \times 10^{-9} \times T^3 \quad (T \text{ är i } ^\circ\text{C})$$

Med hjälp av detta samband beräknas sedan  $\log(K_w)$  för ett större temperaturområde ur:

$$\log(K_w) = -4.098 - 3245.5/T + 2.2362 \times 10^5/T^2 - 3.984 \times 10^7/T^3 + \log(d_w) \times (13.957 - 1262.3/T + 8.5641/T^2) \quad (T \text{ är i Kelvin, utom vid beräkning av } d_w)$$

Tabellerade värden på  $K_w$  ges i avsnitt 10 och jämförs även med resultaten från ovanstående formler.

Systemets totaltryck påverkar  $K_w$  mycket lite. Millero et al.<sup>33</sup> anger att  $K_w$  vid 15°C och jonstyrkan 0.1 molar bara ändras med en faktor 1.2 när trycket ökas från 1 atm till 200 atm.

Jod kan även finnas som svårlösta metalljodider. Av speciellt intresse för PWR är förekomsten av silverjodid som både fast och löst material. Silverjodid deltar då i följande reaktion:



Här anger (s) att fast ämne finns i kontakt med lösningen. Denna reaktion har betydelse så länge som det finns, eller kan bildas, fast silverjodid enligt denna reaktion.

Även några andra metalljodider är mycket svårslösliga och kan påverka jodkemin i inneslutningen. Speciellt märks jodiden till envärd koppar, CuI, som till och med är stabilare och något mer svårslöslig än silverjodiden. Tyvärr kan koppar dock oxideras till tvåvärd  $\text{Cu}^{2+}$ , vars jodid,  $\text{CuI}_2$ , är löslig i vatten och inte alls lika stabil som CuI.

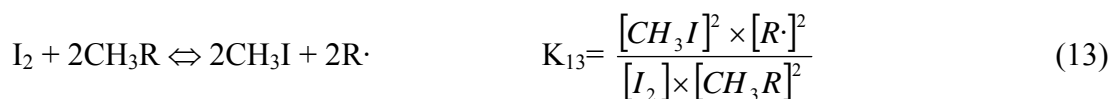
Metalliskt silver, i form av t.ex. före detta aerosolpartiklar, kan reagera med jodidjoner enligt följande två processer:



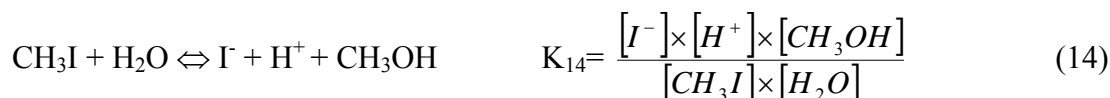
Här betecknar Ag-ox ett oxiderat ytlager på det metalliska silvret. Exakt vad Ag-ox är och vad som bildas utöver AgI(s) är ej undersökt. Dessa förlopp har modellerats av Krausmann och Drossinos för silverpartiklar uppslammade i vatten.<sup>34</sup> Det bör påpekas att denna modell bara gäller för tider större än noll.<sup>v</sup>

Många andra metalljoner kan bilda vattenlösliga komplex med jodidjoner. Bildning av sådana komplex antas ha en viss betydelse för strålningsutbytet vid radiolytisk bildning av elementär jod under bestrålning av jodidhaltiga vattenlösningar.

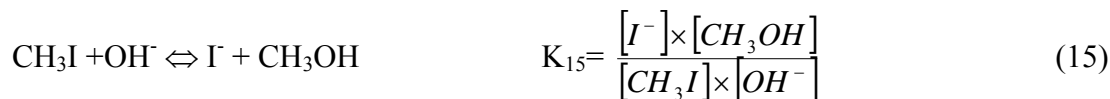
Metyljodid kan bildas i vatten genom följande reaktion:



Löst metyljodid i vatten sönderdelas relativt långsamt genom reaktionen:



Sönderdelning genom denna reaktion gynnas av högt pH i vattnet och låg halt av jodidjoner. Vid mycket höga pH-värden sker även hydrolys av metyljodid med hydroxidjoner genom reaktionen:



Reaktion (15) kan erhållas ur reaktion (14) och vattnets dissociation enligt reaktion (9). Reaktionerna (14) och (15) beskriver således samma process.

---

<sup>v</sup> Vid tiden noll ger modellen en oändlig reaktionshastighet. Detta fel beror på att andra ekvationer än Krausmanns och Drossinos modell kan härledas för det tillstånd som bara råder vid tiden noll. När dessa ekvationer används erhålls en ändlig begynnelsehastighet och den modifierade modellen kan nu integreras korrekt m.a.p. tiden.



Radiolys av vattnet kan producera solvatiserade elektroner, en rad radikaler och många kortlivade ämnen. Normalt utelämnas dessa i reaktionsformler och symboliseras i stället med beteckningen  $h\nu$  i vänsterledet. Effekten av alla dessa produkter på lösta jodidjoner kan därför beskrivas med följande formella reaktionsformel:



Detta leder till att elementär jod alltid bildas vid bestrålning av vatten som innehåller jodidjoner. Även svårlöslig silverjodid kan dissociera till  $\text{Ag}^+$  och  $\Gamma$ . Den kan därför sönderdelas långsamt genom radiolys om den utsätts för strålning i kontakt med vatten.<sup>35</sup> Det har även observerats att vissa lösta metalljoner, t.ex. järnjoner, kan öka den hastighet med vilken jodidjoner omvandlas till elementär jod.

På likartat sätt som i gasfasen kan joniserande strålning även orsaka sönderdelning av löst metyljodid enligt följande formella reaktionsformel:



## 7.2 Reaktiva metallytor

Det är sedan länge känt att många metallytor kan reagera med jod och jodidjoner i vattenlösning. Jods reaktionshastighet med ytor som består av zircaloy, rostfritt stål, aluminium, koppar, silver och zink har studerats. Deponeringshastigheten för jod tycks vara mycket lägre på sådana metallytor när de befinner sig under vatten än när de står i direkt kontakt med gasfasen.<sup>36</sup>

## 7.3 Målade ytor

Elementär jod i vattenlösning har förmågan att sorberas på målade ytor som står i kontakt med vattenlösningen. Härvid uppstår en transport av jod i lösningen till ytan. Sorptionen på ytan tycks gå mot en jämvikt, och de flesta typer av undersökta målade ytor verkar ha en begränsad förmåga att binda jod. Om den målade ytan inte innehåller organiska molekyler med dubbelbindningar, eller andra speciellt reaktiva grupper, förväntas inte någon snabb reaktion med färgen på ytan som leder till produktion av organiska jodider med relativt låg molekylvikt. Om den absorberade joden däremot är radioaktiv, eller om ytan samtidigt bestrålas, sker en strålningsinducerad bildning av organiska jodföreningar – däribland metyljodid.

De experiment med radioaktiv jod och extern bestrålning som genomförts i anslutning till EU-projektet ICHEMM tyder på att bildningen av flyktiga organiska jodider på målade ytor under vatten inte är särskilt stor. Tolkning av data från PHEBUS/RTF-experimenten vid 90°C antyder att ett konservativt värde på hastigheten för adsorption av jod på målade

---

<sup>vi</sup> G-värdet anger bildad eller förbrukad mängd per absorberad strålningsenergimängd. I äldre litteratur är enheten för G-värde antal molekyler/100 eV absorberad strålningsenergi. I SI-systemet är motsvarande enhet mol/J absorberad strålningsenergi.

ytor under vatten är  $10^{-5}$  m/s. Motsvarande hastighet för liknande ytor i kontakt med gasfasen under ångkondensation vid samma temperatur är ca  $10^{-4}$  m/s, dvs. 10 gånger högre.

## 8 FÖRDELNING MELLAN GAS OCH VÄTSKA

De produkter som bildas via reaktioner i gasfas eller i vattenfas deltar i en gas/vätske-jämvikt som gör att halterna i båda faserna är beroende av varandra. Av hävd anges dessa jämvikter i form av en fördelningskonstant för varje ämne. Fördelningskonstanten definieras som:

$$K_d = (\text{halt i vattenfas})/(\text{halt i gasfas})$$

Värden större än 1.0 på denna konstant betyder alltså att koncentrationen av ämnet är störst i vattenfasen. Totaltrycket i systemet påverkar  $K_d$  ganska lite, medan temperaturen har en betydande inverkan.

I detta sammanhang förtjänar det att påpekas att beräknade värden på fördelningskonstanter mellan gas och vätska för olika jodföreningar alltid är avhängiga av vilka jämviktskonstanter som använts i det aktuella fallet för modellering av jämvikterna i vattenlösningen. Konstantvärden kan därför inte väljas från olika källor och sedan kombineras, om inte en noggrann analys av bakomliggande experiment och beräkningar visar att de är baserade på samma modell av vattenkemin. En ganska vanlig systematisk felkälla är att uppmätt pH ansetts motsvara  $-\log[H^+]$  utan närmare analys. Riktigheten i detta antagande beror bland annat på vilken typ av pH-elektrod som använts och hur denna kalibrerats (mot buffertlösningar eller mot lösningar med kända  $[H^+]$ ). Om buffertlösningar använts finns ett litet systematiskt fel, eftersom pH-skalan och pH i buffertlösningar för kalibrering är definierade konventionellt<sup>vii</sup>.

### 8.1 Elementär jod

Elementär jod,  $I_2$ , kan existera både i vattenlösning och som gas. Fördelningen av elementär jod mellan vatten- och gasfas har undersökts av många forskare, t.ex. Furrer et al.<sup>37</sup> Sådana mätningar kräver dock att man modellerar jodkemin i vatten- och gasfasen rätt

---

<sup>vii</sup> pH-skalan infördes av Brönstedt i början av 1900-talet som  $-\log\{H^+\}$ . Eftersom aktiviteten, betecknad med  $\{x\}$ , hos enskilda joner inte kan mätas så grundade han sin pH-skala på ett antal buffertlösningar (stødpude) vars vätejonaktivitet,  $\{H^+\}$ , uppskattats teoretiskt. Osäkerhet i dessa, och modernare, beräkningar gör att en viss osäkerhet råder mellan pH-skalans via buffertlösningar definierade värden och motsvarande korrekta värden på den omätbara storheten  $-\log\{H^+\}$ . En pH-skala som baseras på den serie standardbuffertlösningar som IUPAC definierat kallas *konventionellt* pH då det bygger på en internationell konvention om pH-skalan. Under 1960-talet kämpade många framstående lösningskemister, inte minst Lars-Gunnar Sillén, för att den gamla pH-skalan skulle överges. I stället ville man införa en ph-skala, där ph definieras i form av den mätbara storheten  $-\log[H^+]$ . Tyvärr misslyckades detta försök till modernisering. Ett ytterligare problem uppstår genom att buffertlösningar, som används vid kalibreringen av pH-mätare, oftast har sinsemellan olika jonstyrka och en annan jonstyrka än den lösning där man sedan vill mäta pH. Härigenom blir vätskepotentialen över referenselektrodens saltbro olika vid kalibrering och vid mätning, vilket ger ett litet fel i emk och motsvarade fel i det avlästa pH-värdet.

vid de aktuella temperaturerna, eftersom man måste beräkna  $K_d$  för elementär jod ur en uppmätt fördelning som motsvarar kvoten (total jodhalt i vatten)/(total jodhalt i gasen). Detta är därför en inte helt trivial uppgift. Furrer et al. anger att följande  $K_d$  för elementär jod beräknats från mätdata vid en serie olika temperaturer:

Tabell 1.  $K_d$  för elementär jod enligt Furrer et al.

Temperatur	25°C	50°C	75°C	100°C	125°C	150°C
log( $K_d$ )	1.92	1.47	1.16	0.97	0.86	0.82

Lemire et al.<sup>38</sup> ger också  $K_d$  för jod som beräknats ur termodynamiska data vid en serie temperaturer:

Tabell 2.  $K_d$  för elementär jod beräknat av Lemire et al.

Temperatur	25°C	60°C	100°C	150°C
log( $K_d$ ) ?	3.30	0.753	0.292	0.185

I originalet finns ingen angivelse av om ovanstående värden är  $K_d$  eller dess logaritm. En jämförelse med Furrers data och andra uppgifter tyder dock på att dessa värden bör tolkas som log( $K_d$ ).

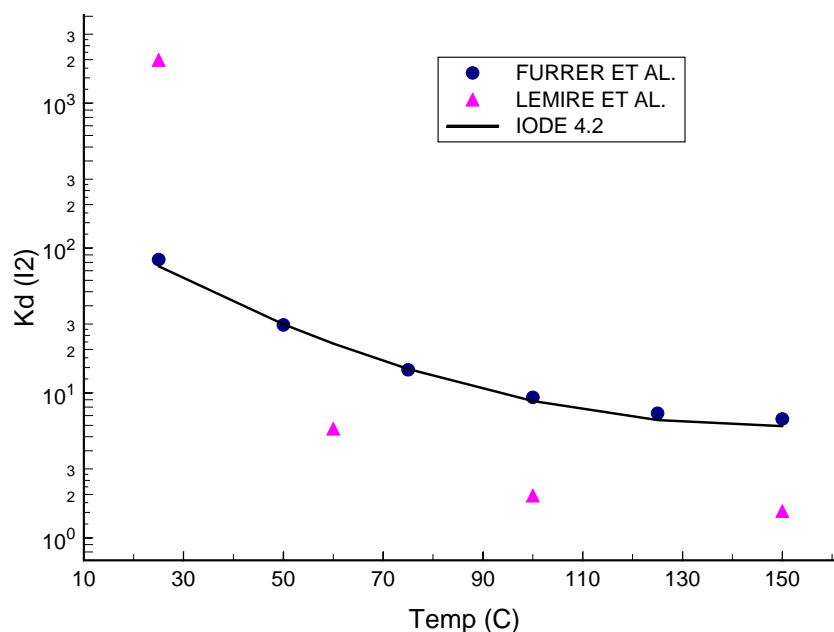
Enligt manualen för koden IODE 4.2<sup>39</sup> används följande ekvation för beräkning av  $K_d$  för elementär jod (där T är i Kelvin):

$$K_d = 231.285 \times \exp[1.65017 \times 10^{-4} \times \{(T-571.243) \times (T-273.15)\}]$$

Denna ekvation bär sig abnormt åt vid höga temperaturer ( $K_d$  ökar då med T). Anledningen är att man bara anpassat ekvationen till data för de måttliga värden på temperaturen som kan förväntas i inneslutningens vatten vid svåra haverier i franska tryckvattenreaktorer.<sup>40</sup> Om denna version av IODE hade använts för att modellera ett haveri i en kokvattenreaktor med högt tryck i inneslutningen, hade man därför kanske hamnat utanför ekvationens giltighetsområde med felaktiga resultat som följd.

Palmer och Lietzke<sup>41</sup> anger att de använder ett  $K_d$  som är 73.5 vid 25°C. Detta stämmer bra med data från Furrer et al.

I figur 3 jämförs de olika värdena på fördelningskonstanten för elementär jod:



Figur 3. Jämförelse mellan tillgängliga värden på fördelningskonstanten för elementär jod

## 8.2 Underjodsyra

Underjodsyra, HIO, antas kunna existera både i vattenlösning och som gas. Existensen av HIO har dock ofta ifrågasatts inom den oorganiska kemin eftersom man inte kunnat isolera denna förening i vare sig mikroskopiska eller makroskopiska mängder. Några författare hävdar att man kunnat påvisa existensen av HIO indirekt,<sup>42,43</sup> men högkänslig masspektrometri på gasfaser där HIO borde finnas enligt beräkningarna, har däremot inte kunnat påvisa några HIO-molekyler alls.<sup>44</sup> Ämnet ingår trots detta som en flyktig substans i alla moderna modeller av jodkemin för att kunna beskriva kemin och för att kunna förklara den lilla mängd jod som förekommer i gasfas trots höga pH-värden i vattenfasen.

Furrer et al. (se avsnittet om elementär jod ovan) utnyttjade sina mätningar av den totala fördelningen av jod mellan vatten och gas och en detaljerad jodkemimodell till att även beräkna  $K_d$  för HIO vid en serie temperaturer:

Tabell 3. Beräknade  $K_d$ -värden för HIO enligt Furrer et al.

Temperatur	25°C	50°C	75°C	100°C	125°C	150°C
$\log(K_d)$	3.66	2.86	2.23	2.74	1.38	1.11

För HIO finns även data från Lemire et al. (se ref. under elementär jod). De anger inte klart om deras värden är  $K_d$  eller  $\log(K_d)$ , men här antas att det bör vara  $\log(K_d)$ :

Tabell 4. Beräknade  $K_d$ -värden för HIO enligt Lemire et al.

Temperatur	25°C	60°C	100°C	150°C
$\log(K_d)$ ?	187	14	1.8	0.36

Uppenbarligen finns oförklarliga skillnader mellan dessa två serier av data. Speciellt visar den andra serien av  $K_d$ -värden ett mycket kraftigare beroende av temperaturen än den första. Orsaken kan vara relativt små skillnader i temperaturberoendet hos de konstanter som använts vid modellering av jodkemin.

Lin<sup>45</sup> ger följande serie värden på  $K = p_{\text{HIO}}/[\text{HIO}]$  vid olika temperaturer, där  $p_{\text{HIO}}$  är HIO:s partialtryck i gasfasen (i atm) och  $[\text{HIO}]$  är HIO-halten i vattenfasen (i mol/liter). Ur  $K$  kan sedan  $K_d$  beräknas (Lin har dock flera fel i tabellen med beräknade  $K_d$ , dessa har korrigerats):

Tabell 5. Korrigerade  $K$ ,  $K_d$  och  $\log(K_d)$  för HIO från Lin.

T [°C]	10	20	25	50	100	150	200	250	300
$K$	$2.24 \times 10^{-3}$	$4.04 \times 10^{-3}$	$5.34 \times 10^{-3}$	0.086	0.126	0.5	1.4	3.05	5.56
$K_d$	$1.04 \times 10^4$	5950	4580	308	243	69.5	27.7	14.1	8.46
$\log(K_d)$	4.02	3.77	3.66	2.49	2.39	1.84	1.44	1.15	0.93

Värdena på  $\log(K_d)$  stämmer acceptabelt för 25, 50 och 100°C med de värden som uppmätts av Furrer et al. Detta tyder på att de data som beräknats av Lemire et al. kanske inte är riktiga.

I manualen till IODE 4.2 finns inga data för fördelningskonstanten för HIO.

### 8.3 Jodvätesyra

Jodvätesyra, HI, är en mycket stark syra och bör därför vara fullständigt dissocierad till  $\text{H}^+$  och  $\text{I}^-$  även i kraftigt sura vattenlösningar. Dess dissociationskonstant,  $\log(K_s)$ , har uppskattats till -0.77 vid 25°C.<sup>46</sup> HI kan även förekomma som gas. Jodvätes affinitet till vatten är mycket stor på grund av dess nästan fullständiga dissociation i vattenlösningar. Vi kan följaktligen inse att HI(g) aldrig kan spela någon betydande roll för gasfasens totala jodhalt i närvaro av vatten och över längre tid. Om en kontinuerlig bildning sker i gasfasen kan dock en viss halt av HI finnas i gasen. En sådan halt bestäms då av bildningshastigheten och överföringshastigheten till vattenlösningen.

### 8.4 Organiskt bunden jod

Under de betingelser som förväntas råda under svåra haverisekvenser kan flera olika typer av organiska jodföreningar bildas. Av hävd har man dock brukat sammanfatta alla dessa under beteckningen metyljodid. Det är dock viktigt att förstå att en blandning av organiska jodföreningar kan uppkomma via strålningskemiska reaktioner i vatten, i gas och på olika typer av ytor, samt att varje förening har sin egen fördelningskonstant.

### 8.4.1 Metyljodid

Metyljodid,  $\text{CH}_3\text{I}$ , kan förekomma både i vattenlösning och i gasfas. Dess fördelning beror på aktuell temperatur. Hasty<sup>47</sup> bestämde fördelningen av metyljodid mellan gas och vätska vid låg koncentration i vattnet ( $10^{-7}$ – $10^{-8}$  M  $\text{CH}_3\text{I}$ ) för en serie olika temperaturer mellan 4.8 och 68.5°C. Han konstaterade även att det fanns ett visst koncentrationsberoende hos fördelningskonstanten. Konstanten var tidigare uppmätt av Glew och Moelwyn-Hughes<sup>48</sup> till 3.95 vid 29.9°C och vid en gasfashalt på  $5 \times 10^{-3}$  M, och den uppmättes av Hasty för samma temperatur till  $2.75 \pm 0.15$  i haltområdet  $10^{-7}$ – $10^{-9}$  M. Wren, Ball och Glowa<sup>49</sup> anger att  $K_d$  för metyljodid vid 25°C är 4.8. Hasty ger följande ekvation som skall vara giltig mellan 4.8 och 68.5°C (T är temperaturen i Kelvin):

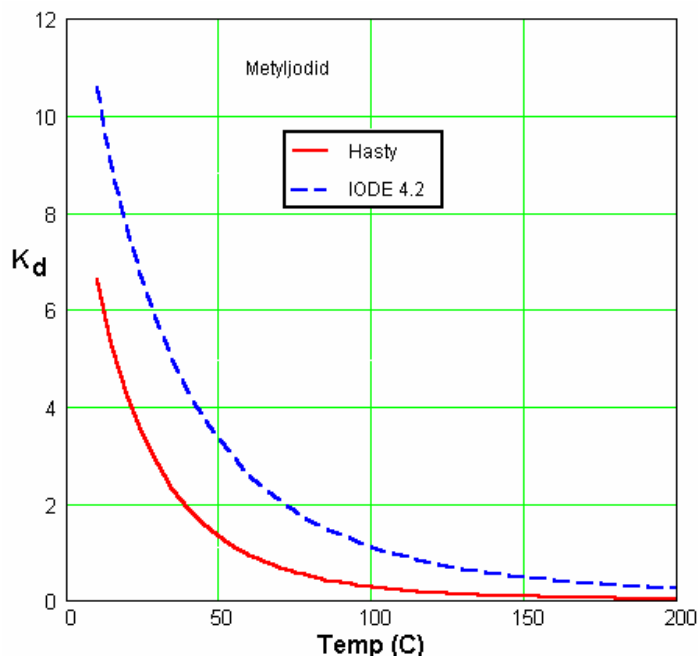
$$\log(K_d) = -4.82 + 1597/T \quad (\text{relativ osäkerhet i beräknade } K_d\text{-värden är ca 8 \%})$$

Manualen till IODE 4.2 anger att koden använder en ekvation för fördelningskonstanten hos metyljodid som anpassats av IPSN till olika tillgängliga data.<sup>50</sup> Den använda ekvationen lyder:

$$\ln(K_d) = -6.97 + 2641/T$$

där T är vattnets temperatur i Kelvin. Inget giltighetsområde för temperaturen finns angivet i IODE-manualen.

Figur 4 visar hur  $K_d$  för metyljodid, beräknat ur de båda ekvationerna ovan, varierar med temperaturen:



Figur 4. Beräknat  $K_d$  för metyljodid som funktion av temperaturen

#### 8.4.2 Övriga organiska jodider

Bland övriga organiska jodider märks kanske framför allt  $\text{CH}_2\text{I}_2$ ,  $\text{CHI}_3$  (jodoform) och  $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$  (etyljodid). Fördelningen av några sådana föreningar anges av Wren, Ball och Glowa. De anger följande värden (metyljodid är medtagen i tabellen som jämförelse):

Tabell 6.  $K_d$  för några organiska jodider enligt Wren et al.

Förening	$K_d$ vid 25°C
2-jodbutan, $\text{CH}_3\text{CHIC}_2\text{H}_5$	2.2
Etyljodid, $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$	2.8
Metyljodid, $\text{CH}_3\text{I}$	4.8
Jodoform, $\text{CHI}_3$	88
2-jodfenol	725
Jodetanol, $\text{CH}_2\text{ICH}_2\text{OH}$	71 000
Jodättiksyra, $\text{CH}_2\text{ICOOH}$	500 000

Det är uppenbart att bara de fyra översta ämnena i denna tabell kan ha någon betydelse för den totala jodhalten i gasfasen vid 25°C och vid en rimlig halt av organiskt bunden jod.

## 9 MODELLER FÖR JODKEMIN

De vanligaste koderna för modellering av jodkemin är IMPAIR, INSPECT, IODE och LIRIC. Samtliga behandlar jodkemin som ett dynamiskt problem med hjälp av bildnings-, destruktions- och massöverföringshastigheter. För de reaktioner som anses snabba används jämviktskonstanter för att minska antalet variabler. Det system av differentialekvationer som skapas ur reaktionerna och masstransporterna samt villkoret att totalmängderna av samtliga ingående grundämnen hela tiden skall motsvara tillförda mängder, löses sedan numeriskt som funktion av tiden. Denna teknik påminner om den som MAAP 3.0b använder för klyvningsprodukter. Skillnaderna mellan de angivna koderna för modellering av jodkemin består huvudsakligen i vilka reaktioner som medtagits, i vilken ordning detta skett, hur reaktionerna formulerats, hur reaktionshastigheten beskrivits, hur detaljerat radiolysen beskrivits och vilka konstantvärden som använts. I dagsläget ingår en jodkemimodell i MAAP som i stora drag liknar den som ursprungligen användes i IODE.

I vissa lägen uppkommer överbestämda system av ekvationer och någon eller några reaktioner bör då utelämnas. Till exempel används tydligen inte fördelningen av HIO mellan gas och vatten i IODE 4.2. Fördelningen av  $\text{I}_2$  och  $\text{CH}_3\text{I}$ , samt de reaktioner i båda faserna där HIO ingår, ger nämligen tillräckligt underlag för att matematiskt lösa fördelningen av HIO. Om dylika förhållanden inte eliminerades vid modellbildningen skulle de överbestämda halterna eller fördelningarna naturligtvis i stället kunna utnyttjas för en feluppskattning.

## 10 JÄMVIKTSDATA

### 10.1 Gasfas

Reaktion (1g):  $I_2 + H_2O \rightleftharpoons HIO + HI$   $K_{1g} \approx 10^{-22}$  vid 25°C

### 10.2 Vattenlösning

Furrer et al. ger följande data för de olika jämviktskonstanterna i vattenlösning där halten vatten antagits ingå i konstanten:

Tabell 7. Värderna på jämviktskonstanter givna av Furrer et al.

Konstant	25°C	50°C	75°C	100°C	125°C	150°C
$\log_{10}(K_1)$	2.87	2.60	2.27	1.91	1.52	1.12
$\log_{10}(K_2)$	-12.3	-11.5	-10.9	-10.4	-9.98	-9.69
$\log_{10}(K_3)$	-48.5	-45.0	-42.5	-40.7	-39.6	-39.0
$\log_{10}(K_5)$	-10.5	-10.2	-10.1	-10.2	-10.4	-10.7
$\log_{10}(K_6)$	-1.37	-1.28	-1.13	-0.94	-0.71	-0.45
$\log_{10}(K_7)$	-0.81	-0.85	-0.92	-0.99	-1.08	-1.16

Med hjälp av  $K_2$  och  $K_3$  från denna uppsättning av konstanter kan även värden för  $K_4$  beräknas. Då erhålles:

Tabell 8. Ur data i tabell 7 beräknade värden på jämviktskonstanten  $K_4$

Konstant	25°C	50°C	75°C	100°C	125°C	150°C
$\log_{10}(K_4)$	-11.6	-10.5	-9.8	-9.5	-9.66	-9.93

För en del av dessa konstanter ger IODE 4.2-manualen följande temperaturberoende ekvationer:

$$\log(K_2) = -5.634 \times 10^5 / T^2 + 5.757 \times 10^2 / T - 7.893$$

$$\log(K_5) = -80670 / T + 2800.48 + 0.7335 \times T - 1115.1 \times \log(T)$$

Palmer och Lietzke ger följande ekvationer för jämviktskonstanterna vid olika temperaturer (T är i Kelvin):

$$T \times \ln(K_1) = 3727.86 - 11.6326 \times T + 0.019221 \times T^2$$

$$T \times \ln(K_2) = -1392.91 - 44.7642 \times T + 0.07069 \times T^2$$

$$\ln(K_4) = 6 \times \ln(K_w) + 5132.85 / T + 67.6321$$

$$\log(K_5) = -80670 / T + 2800.48 + 0.7335 \times T - 1115.1 \times \log(T)$$



$$\log(K_6) = \log(K_w) + 12.47712$$

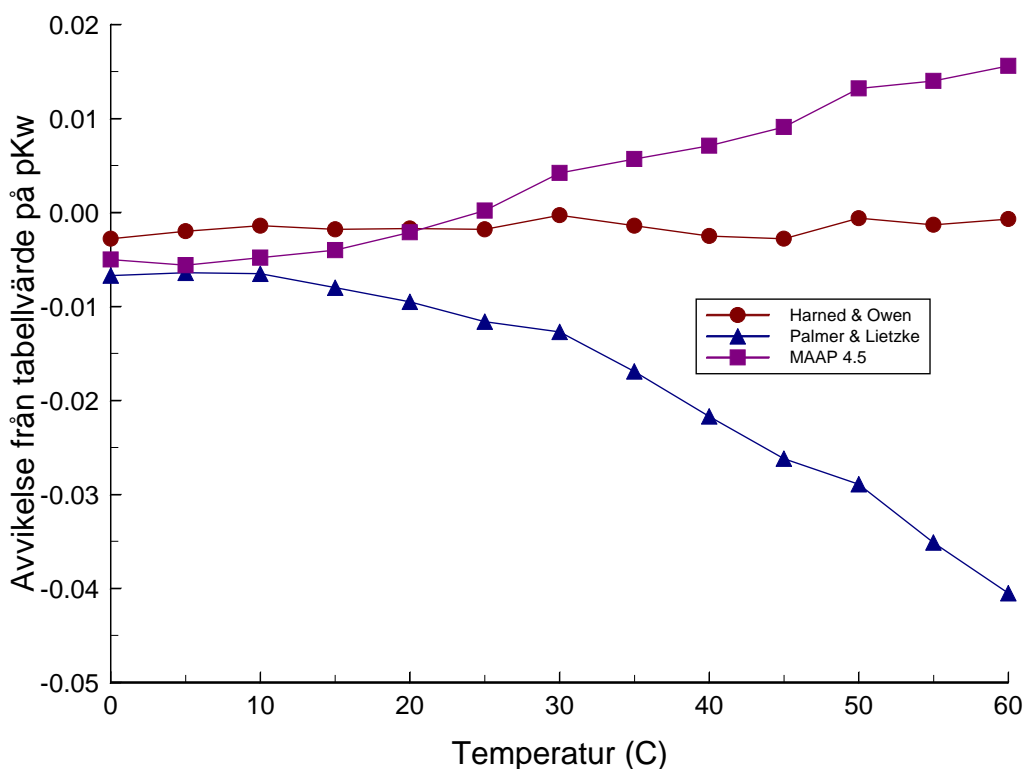
$$T \times \log(K_7) = 1678.04 - 10.0874 \times T + 0.012324 \times T^2$$

Vattnets jonprodukt,  $pK_w = -\log(K_w)$ , anges för temperaturer från 0 till 60°C, varav bara data upp till 40°C återges i följande tabell:<sup>51</sup>

Tabell 9. Vattnets jonprodukt (som  $pK_w$ ) enligt *Handbook of Chemistry and Physics*.

T [°C]	0	5	10	15	20	25	30	35	40
$pK_w$	14.9435	14.7338	14.5346	14.3463	14.1669	13.9965	13.8330	13.6801	13.5348

Det är av viss betydelse vid användning av konstanter som hämtats ur litteraturen att veta vilket värde på  $pK_w$  som använts. Därför ges en figur här som visar avvikelserna mellan  $pK_w$  beräknat med de vanligaste ekvationerna som givits tidigare i denna rapport och tabellerade data för  $pK_w$  vid olika temperaturer:



Figur 5. Jämförelse mellan tabellerade och beräknade värden på  $pK_w$

Som framgår av figur 5 ovan ligger avvikelserna normalt i 2:a eller 3:e decimalen av  $pK_w$ . Detta begränsar ofta noggrannheten i logaritmen av jämviktskonstanter till ca två decimaler när vatten och vätejoner ingår och  $K_w$  beräknats med angivna ekvationer.

## 11 KINETISKA KONSTANTER

Vid jämvikt måste reaktionshastigheten från vänster till höger för en viss reaktion vara densamma som hastigheten från höger till vänster, om inte reaktionen behandlas som irreversibel. Om man betecknar hastighetskonstanten för reaktion (1) i riktningen från vänster till höger med  $k_1$  och den i omvänd riktning med  $k_{-1}$ , så gäller att jämviktskonstanten,  $K_1$ , i princip är given genom sambandet  $K_1 = k_1 / k_{-1}$ . Om två av dessa konstanter är kända kan då den tredje lätt beräknas. Undantag finns där den modellerade reaktionen passerar över flera mellanprodukter.

Reaktionshastigheten  $v$  (i mol per sekund) ges för framriktningen, och negativt tecken betyder att reaktionen går i motsatt riktning. Aktiveringsenergin,  $E_a$ , ges också (om den är känd) för respektive hastighetskonstant. Med denna och Arrhenius ekvation kan konstanten normalt omräknas till andra temperaturer.

### 11.1 Reversibla reaktioner

Följande reaktioner antas normalt vara reversibla, dvs. kan i princip förlöpa åt båda hållen.

Reaktion (2g):  $2I_2 + 4O_3 \rightleftharpoons (I_4O_9 + O_3) = 4IO_3^-$  i området 25–100°C:

$$v(2g) = k_{2g} \times [I_2] - \frac{1}{2} k_{-2g} \times [IO_3^-]^2, \quad \begin{array}{l} k_{2g} = 1.1 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1} \\ k_{-2g} = 0 \text{ eller mycket liten} \\ E_a = 2.5 \times 10^4 \text{ J/M} \end{array}$$

Reaktion (3g):  $I_2 + 2CH_3I \rightleftharpoons 2CH_3I + 2I$

$$v(3g) = k_{3g} \times [I_2]^{0.74} - k_{-3g} \times [CH_3I], \quad \begin{array}{l} k_{3g} = 1.11 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1} \\ k_{-3g} = 5.1 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1} \text{ gäller ej vid höga } [CH_3I] \end{array}$$

Reaktion (4g):  $I_2 + 3O_2 + hv \rightleftharpoons 2IO_3^-$       Produkten är osäker.

Reaktion (5g):  $2CH_3I + hv \rightleftharpoons I_2 + 2CH_3\cdot$

Reaktionen studerad inom ICHEMM, men data sprider kraftigt.

Reaktion (1):  $I_2 + I^- \rightleftharpoons I_3^-$       Snabb

Reaktion (2):  $I_2 + H_2O \rightleftharpoons H^+ + I^- + HIO$

$$v(2) = -k_2 \times [I_2] + k_{-2} \times [I^-] \times [HIO] \times [H^+]$$

$$\begin{array}{l} k_2 = 3 \text{ s}^{-1} \text{ (vid } 20^\circ\text{C)} \\ k_{-2} = 4.4 \times 10^{12} \text{ M}^{-2} \times \text{s}^{-1} \text{ (vid } 20^\circ\text{C)} \end{array}$$

Reaktion (3):  $3I_2 + 3H_2O \rightleftharpoons 6H^+ + 5I^- + IO_3^-$       Se reaktion (4)



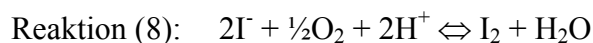
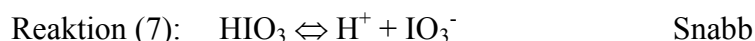
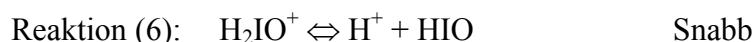
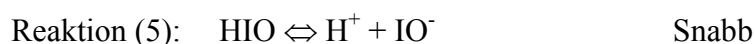
$$v(4) = -k_4 \times [\text{HIO}]^2 - k_{41} \times [\text{HIO}]^2 \times [\text{I}^-]/[\text{OH}^-] + 3 \times k_{-4} \times [\text{IO}_3^-] \times [\text{I}^-] \times [\text{H}^+]^2$$

$$k_4 = 0.05 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

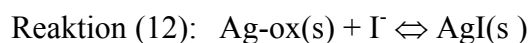
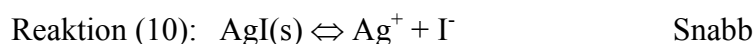
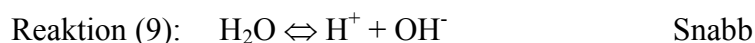
$$k_{41} = 1.7 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

$$k_{-4} = 400 \text{ M}^{-3} \text{ s}^{-1}$$

(samtliga vid 25°C)



Reaktionen har studerats av bland annat Funke, men data uppvisar relativt kraftig spridning.

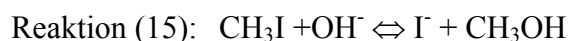


Krausmann et al. har sammanfattat kunskapsläget för reaktionerna (11) och (12), samt skapat en kinetisk modell för sfäriska silverpartiklar uppslammade i vatten som gäller för tider större än noll.



$$v(13) = k_{13} \times [\text{I}_2] \times [\text{CH}_3\text{R}] - k_{-13} \times [\text{CH}_3\text{I}], \quad k_{13} = 10 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

$$k_{-13} = 0 \text{ eller mycket liten}$$



Reaktionerna (14) och (15) beskriver samma händelse. Med hjälp av reaktion (9) kan de omvandlas till varandra. Anledningen till att ha två separata formuleringar kan vara numeriska problem vid lösningen med hjälp av partiella differentialekvationer.

## 11.2 Ytreaktioner

Sorberad jod på målade ytor reagerar ofta med ytan och avges i annan kemisk form, vanligen metyljodid. I huvudsak är detta en strålningsinducerad reaktion. Jods reaktion med metallytor är ofta sådan att man inte kunnat observera någon reaktion i backriktningen.

I de följande hastighetsekvationerna betecknas den exponerade ytan med  $A$  ( $\text{m}^2$ ), fasens totala volym med  $V$  ( $\text{m}^3$ ) och den initiala jodhalten vid tiden noll med  $[I_2]_0$  (M).

### 11.2.1 Reaktioner med metallytor i gasfas

Reaktionen mellan jod och metalliskt silver:



Denna reaktions hastighet beror på ytans tillstånd, t.ex. blank eller oxiderad. Den anses dock i allmänhet vara snabb.

Reaktionen mellan jod och metalliskt koppar:



på en yta i fuktmättad kvävgas följer initialt sambandet:

$$[I_2]_t = [I_2]_0 \times \exp(-2 \times k_{Cu} \times (A/V) \times t) \quad \begin{array}{l} k_{Cu} = 8.62 \times 10^{-4} \text{ m} \times \text{s}^{-1} (25^\circ\text{C}) \\ k_{Cu} = 9.74 \times 10^{-4} \text{ m} \times \text{s}^{-1} (50^\circ\text{C}) \\ k_{Cu} = 1.90 \times 10^{-3} \text{ m} \times \text{s}^{-1} (70^\circ\text{C}) \end{array}$$

Reaktionen mellan jod och metallisk zink:



på en yta i fuktmättad kvävgas följer initialt sambandet:

$$[I_2]_t = [I_2]_0 \times \exp(-k_{Zn} \times (A/V) \times t) \quad \begin{array}{l} k_{Zn} = 6.88 \times 10^{-4} \text{ m} \times \text{s}^{-1} (25^\circ\text{C}) \\ k_{Zn} = 1.05 \times 10^{-3} \text{ m} \times \text{s}^{-1} (50^\circ\text{C}) \\ k_{Zn} = 2.21 \times 10^{-3} \text{ m} \times \text{s}^{-1} (70^\circ\text{C}) \end{array}$$

Reaktionen mellan jod och metalliskt aluminium:



på en yta i fuktmättad kvävgas följer initialt sambandet:

$$[I_2]_t = [I_2]_0 \times \exp(-k_{Al} \times (A/V) \times t) \quad \begin{array}{l} k_{Al} = 6.91 \times 10^{-4} \text{ m} \times \text{s}^{-1} (25^\circ\text{C}) \\ k_{Al} = 1.08 \times 10^{-3} \text{ m} \times \text{s}^{-1} (50^\circ\text{C}) \\ k_{Al} = 2.53 \times 10^{-3} \text{ m} \times \text{s}^{-1} (70^\circ\text{C}) \end{array}$$

Inga metallytor var särskilt rengjorda eller förbehandlade vid de mätningar som givit angivna hastighetskonstanter för reaktionerna (7s), (8s) och (9s). När jodhalten på ytan stiger avtar även reaktionshastigheten, förmodligen på grund av att jod måste diffundera genom ett ytlager av nybildad metalljodid. Data kommer från mätningar utförda inom EU-projektet ICHEMM.

Sorption av metyljodid sker på metallytor i fuktmetad kvävgas. Aluminium, koppar och zink uppträder i stort på samma sätt. Vid 25°C erhöles efter ett antal timmar en slutkoncentration som var  $10^{-4}$  mol/m<sup>2</sup> (räknat som jod). Vid högre temperatur steg gränsvärdet för den sorberade mängden något, i extremfall till  $10^{-2}$  mol/m<sup>2</sup>, men data uppvisar stor spridning.

### 11.2.2 Reaktioner med metallytor i vatten

Jod reagerar normalt långsammare med metallytor under vatten. Detta beror troligen på att masstransporthastigheten genom lösningsskiktet närmast ytan blir hastighetsbestämmande. Här är V den totala vattenvolymen i kontakt med ytan A.

Reaktion mellan jod och metalliskt silver:



$$v(6s) = k_{6s} \times [I_2] \times (A/V) - k_{-6s} \times [AgI] \quad \begin{array}{l} k_{6s} = 10^{-5} \text{ m/s} \\ k_{-6s} = 0 \text{ eller mycket liten} \end{array}$$

### 11.3 Strålningskemiska reaktioner

I de följande hastighetsekvationerna är D doshastigheten (Gy/s) i respektive medium.



$$v(16) = k_{16} \times [I^-] \times [H^+]^{0.5} \times D - k_{-16} \times [I_2] \quad \begin{array}{l} k_{16} = 1 \times 10^{-2} \text{ M}^{-0.5} \text{ Gy}^{-1} \\ k_{-16} = 1 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1} \end{array}$$



$$v(17) = k_{17} \times [CH_3I] \times D - k_{-17} \times [I_2][CH_3\cdot] \quad \begin{array}{l} k_{17} = 5.6 \times 10^{-4} \text{ Gy}^{-1} \\ k_{-17} = 0 \text{ eller mycket liten} \end{array}$$

CH<sub>3</sub>I-bildning från jod på en målad yta i vatten under bestrålning vid 90°C följer sambandet:

$$v(\text{CH}_3\text{I-bildning}) = (A/V) \times (k_{\text{kem}} + k_{\text{strål}} \times D) \times [H^+]^{0.24} \times ([I^-] + 2 \times [I_2])$$

$$k_{\text{kem}} = 5.317 \times 10^{-11} \text{ m} \times \text{s}^{-1} \times \text{M}^{-0.24}$$

$$k_{\text{strål}} = 1.0 \times 10^{-5} \text{ m} \times \text{Gy}^{-1} \times \text{M}^{-0.24}$$

där  $(A/V)$  är kvoten mellan den målade ytans area ( $m^2$ ) och vattenlösningens volym ( $m^3$ ), samt  $[x]$  symboliserar halten av  $x$  i vattnet ( $M$ ).

## 12 INVERKAN AV ANDRA HALOGENER PÅ JODKEMIN

Vid ett svårt haveri kommer totala mängden av klor och svavel från olika pyrolysisprocesser att mycket kraftigt överstiga totala mängden jod i inneslutningen (räknat mol/mol).<sup>52</sup> Även påtagliga mängder fluor kan frigöras från det överhettade bränslet eftersom små mängder fluorider kan finnas kvar i bränslet som rester efter omvandlingen av uranhexafluorid till urandioxid.

Samtliga dessa ämnen kan undergå olika kemiska och radiolytiska reaktioner i inneslutningen och dess vatten. De på detta sätt bildade produkterna kan mycket väl komma att helt styra jods oxidationstillstånd. Tyvärr är detta ett ganska försummat område varför kunskaperna är mycket små eller nära obefintliga.

## 13 SLUTSATSER OCH REKOMMENDATIONER

De resultat som erhållits från PHEBUS-FP-projektet visar klart på betydelsen av att inkludera flera reaktiva ämnen än tidigare i det system som bestämmer jods uppträdande i såväl bränsle, reaktortank, rörsystem som inneslutning. Resultaten från de beräkningskoder som jämförts inom ISP-46 visar på nödvändigheten av att utvidga behandlingen av jodkemi och aerosolfysik till fler av de material som finns i en reaktorhård vid ett svårt haveri än som sker i dagsläget. Detta bör därför ske så långt som det är realistiskt och praktiskt möjligt.

Den tidigare allmänt accepterade uppfattningen att jod enbart frigörs från överhettat kärnbränsle i form av cesiumjodid måste helt klart revideras. Förmodligen har en misstolkning av jodkemin i TMI-II-haveriet bidragit till att hypotesen om cesiumjodids dominans i svåra haverier levt kvar så länge. Mot bakgrund av vad som observerats i PHEBUS-experimenten är det nu mer sannolikt att jodkemin under TMI-II styrdes av reaktioner mellan styrstavsmaterial – främst silver och kadmium – och jod i olika former. Resultaten blir inte helt olika i båda fallen. En relativt genomgripande revision av de modeller som används för simulering av fissionsprodukternas avgivning från hett bränsle bör genomföras. Här kan dock begränsningar finnas i form av ofullständiga, eller obefintliga, termokemiska data för ett antal kemiska föreningar som kan medverka till att bestämma avgivna ämnens kemiska form och tidsförloppet för olika ämnens frigörelse. En termokemisk beräkning kan aldrig beskriva betydelsen av ämnen och reaktioner som inte är medtagna vid beräkningen. Om ett betydelsefullt ämne eller en viktig reaktion utelämnas kommer oftast andra ämnen att bildas i stället och i kompenserande mängder. Ett typexempel som citerats tidigare i rapporten är en beräkning som utfördes inom PHEBUS-FP-projektet där reaktioner mellan Cs och Mo-oxider i bränslet togs med. Detta ledde till att avgiven jod från bränslet i huvudsak bildade RbI i stället för CsI eftersom inga reaktioner mellan molybdenoxider och rubidium medtagits på grund av bristande termodynamiska data för dessa.

För att erhålla realistiska resultat för jodutsläpp vid haveriberäkningar behöver man med stor säkerhet även inkludera övriga halogens och svavels kemiska uppträdande och deras interaktioner med jod på ytor samt i inneslutningens atmosfär och vatten.

Jodkemin under transport från bränsle till inneslutning måste också i görligaste mån simuleras i haverikoderna. Under denna transport kan nämligen en jodförening omvandlas till en eller flera andra, vilket sedan påverkar jods uppträdande i förhållande till aerosoler och dess eventuella deposition i rörsystem, samt dess senare uppträdande i inneslutningen.

Sist men inte minst bör man betona vikten av att använda termodynamiska data som är internt konsistenta med avseende på samtliga ingående kemiska reaktioner. Att skapa sådana dataset kräver ett oerhört stort och systematiskt beräkningsarbete, oftast med användning av minsta-kvadratmetoden, se t.ex. Cohen et al.<sup>53</sup> Ett exempel på ett sådant dataset är den termokemiska databasen CODATA.<sup>54</sup> Tyvärr innehåller denna databas inte alla de jodföreningar som är av betydelse vid svåra haverier. Den kan heller inte utökas utan att man riskerar att användningen av denna kompletterade databas kan resultera i enstaka orimliga resultat.

Jag avslutar den här statusrapporten om jodkemi vid svåra reaktorhaverier något pessimistiskt med att citera vad Shirley Dickinson (en av Europas ledande experter på jodkemi) ansåg vid senaste PHEBUS-seminariet att man lärt sig genom den omfattande jodforskning med anknytning till svåra haverier, som bedrivits inom EU:s 4:e och 5:e ramprogram och inom PHEBUS-FP-projektet: "We now know more about what we don't know".

## 14 REFERENSER

(Genom vissa egenheter i Word har det varit enklare att upprepa en referens med nytt nummer vid en upprepad hänvisning än att utnyttja samma nummer. Samma artikel kan därför förekomma mer än en gång i denna lista.)

---

<sup>1</sup> P. N. Smith, Source Term Leakage from Containment (CONT-LEAK), in A, Zurita, G. Van Goethem, G. Keinhorst (Eds), EU co-sponsored research on reactor safety/severe accidents. Final summary reports – ‘Source term (ST)’ cluster projects, EUR 19963 en (2003) 273-288.

<sup>2</sup> A. J. Downs, C. J. Adams, Chlorine, Bromine, Iodine and Astatine, in Comprehensive Inorganic Chemistry, Vol. 2, Pergamon Press, 1973.

<sup>3</sup> D. Powers, A Thermodynamic Data Base for Aqueous Species Formed During the Irradiation of Iodide Solutions, Draft, Sandia, September 10, 1998. (Ingen slutversion finns ännu enl. personlig kontakt med Dana Powers i november 2003).

<sup>4</sup> E. Krausmann, A State-of-the-Art Report on Iodine Chemistry and related Mitigation Mechanisms in the Containment, SAM-ICHEMM-D003, JRC Ispra, January, 2001.

<sup>5</sup> D. Jacquemain, N. Hanniet, C. Poletiko, S. Dickinson, C. Wren, D. Powers, E. Krausmann, F. Funke, R. Cripps and B. Herrero, An overview of the iodine behaviour in the two first PHEBUS tests FPT0 and FPT1, p. 57-78 in Proc. OECD Workshop on iodine aspects of severe accident management, Vantaa, Finland, May 18-20, 1999, Report NEA/CSNI/R(99)7.

<sup>6</sup> C. F. Weber, E. C. Beam, T. S. Kress, 5.6 Iodine Chemical Forms in LWR Severe Accidents, Third CSNI Workshop on Iodine Chemistry in Reactor Safety, Tokai-mura, Japan, September 11-13, 1991, JAERI-M 92-012.

<sup>7</sup> C. G. Benson, Fission Product Vapour/Aerosol Chemistry in the Primary Circuit (CHEM), in A, Zurita, G. Van Goethem, G. Keinhorst (Eds), EU co-sponsored research on reactor safety/severe accidents. Final summary reports – ‘Source term (ST)’ cluster projects, EUR 19963 en (2003) 79-106.

<sup>8</sup> S. Dickinson, Iodine Chemistry (IC), in A, Zurita, G. Van Goethem, G. Keinhorst (Eds), EU co-sponsored research on reactor safety/severe accidents. Final summary reports – ‘Source term (ST)’ cluster projects, EUR 19963 en (2003) 173-203.

<sup>9</sup> C. G. Benson, Fission Product Vapour/Aerosol Chemistry in the Primary Circuit (CHEM), in A, Zurita, G. Van Goethem, G. Keinhorst (Eds), EU co-sponsored research on reactor safety/severe accidents. Final summary reports – ‘Source term (ST)’ cluster projects, EUR 19963 en (2003) 79-106.

<sup>10</sup> J. McFarlane, J. C. Wren and R. J. Lemire, Chemical Aspects of Iodine Source Term to Containment, Nuclear Technology, 138 (2002) 162.

<sup>11</sup> I. Drosik, Preliminary FPT-2 Transport Interpretation, Paper presented at Phebus CACIC meeting, october, 2002.

<sup>12</sup> D. Cubicciotti, A Model for Release of Fission Gases and Volatile Fission Products from Irradiated UO<sub>2</sub> in Steam Environment, Nuclear Technology, 53 (1981) 5.

<sup>13</sup> H. Etherington (Ed), Nuclear Engineering Handbook, 1st Ed, McGraw-Hill, 1958.

<sup>14</sup> R. P. Wichner and R. D. Spence, A Chemical Equilibrium Estimate of the Aerosols Produced in an Overheated Light Water Reactor Core, Nuclear Technology, 70 (1985) 376.



- 
- <sup>15</sup> G. W. Parker, A. L. Sutton, G. E. Creek, Interaction of PWR Control Rod Molten Silver Alloy with Zircaloy Fuel Cladding, NUREG/CR-2299, 3, 1982.
- <sup>16</sup> W. Plumecocq, Analysis of Control Rod and Structural Material Behaviour: Modelling Proposals, Presentation at Phebus Bundle Interpretation Circle Meeting, Aix-en-Provence, 2003-10-29.
- <sup>17</sup> M. Heim and J. O. Liljenzin, High Temperature Behaviour of Boron Carbide and Stainless Steel, Dept. of Inorg. Chem and Dept. of Nucl. Chem., Chalmers Univ. of Techn. and Univ. of Göteborg, 1993.
- <sup>18</sup> K. Lundgren, BWR 3000 - Neutron induced activity in structural materials, ASEA-ATOM Teknisk Rapport, KPC 82-58, Tabell 14 sid. 28, 1982-10-01.
- <sup>19</sup> E. C. Beam, Y-M. Wang, S. J. Wisbey and W. E. Shockley, Organic Iodide Formation During Severe Accidents in Light Water Nuclear Reactors, Nuclear Technology, 78 (1987) 34.
- <sup>20</sup> J. P. Omtvedt and J. O. Liljenzin, Reactions of boron carbide with steam and stainless steel, p. 38-45, in J. O. Liljenzin (Ed.), The Influence of Chemistry on Core Melt Accidents, NORD 1990:56, September 1990.
- <sup>21</sup> R. O. Gauntt, The DF-4 fuel damage experiment in ACRR with a BWR control balde and channel box, Nuclear Regulatory Commission, Washington D.C, Nov, 1989.
- <sup>22</sup> J. P. Omtvedt and J. O. Liljenzin, Reactions of boron carbide with steam and stainless steel, p. 38-45, in J. O. Liljenzin (Ed.), The Influence of Chemistry on Core Melt Accidents, NORD 1990:56, September 1990.
- <sup>23</sup> A. W. Cronenberg and D. J. Ostek, Reaction Kinetics of Iodine and Cesium in Steam/Hydrogen Mixtures, Nuclear Technology, 81 (1988) 347.
- <sup>24</sup> S. Dickinson, Organic Iodine Chemistry (OIC), in A. Zurita, G. Van Goethem, G. Keinhorst (Eds), EU co-sponsored research on reactor safety/severe accidents. Final summary reports – ‘Source term (ST)’ cluster projects, EUR 19963 en (2003) 205-236.
- <sup>25</sup> E. C. Beam, W. E. Shockley and C. F. Weber, Chemistry and Transport of Iodine in Containment, IAEA-SM-281/41, (1986) 479.
- <sup>26</sup> G. Baston and H. E. Simms, Radiolysis of gaseous methyl iodide, in Iodine Chemistry and Mitigation Mechanisms (ICHEMM) Final Report, SAM-ICHEMM-D022, March, 2003.
- <sup>27</sup> F. Funke, G.-U. Greger, S. Hellmann, A. Bleier, W. Morell, Iodine - steel reactions under severe accident conditions in light-water reactors, Nuclear Engineering and Design, 166 (1996) 357.
- <sup>28</sup> H. Glänneskog and J. O. Liljenzin, Interaction of Iodine with Reactive Metals, in Iodine Chemistry and Mitigation Mechanisms (ICHEMM) Final Report, SAM-ICHEMM-D022, March, 2003.
- <sup>29</sup> D. A. Palmer and M. H. Lietzke, The equilibria and kinetics of iodine hydrolysis, Radiochim. Acta, 31 (1982) 37.
- <sup>30</sup> J. T. Bell, D. O. Campbell, M. H. Lietzke, D. A. Palmer and L. M. Toth, Aqueous iodine chemistry in LWR accidents: Review and assessment, Report NUREG/CR-2493 (1982).
- <sup>31</sup> C. Hueber, C. Chuaqui, S. Dickinson and D. Jacquemain, Radioiodine chemistry in light water reactor in severe accident, Note Technique SEMAR 95/20, IPSN, 1995.
- <sup>32</sup> H. S. Harned and B. B. Owen, The Physical Chemistry of Electrolyte Solutions, 3rd ed., van Nostrand Reinhold, New York, (1958) 638.
- <sup>33</sup> F. J. Millero, E. V. Hoff and L. Kahn, J. Solution Chemistry, 1 (1972) 309.

- 
- <sup>34</sup> E. Krausmann, Y. Drossinos, A model of silver-iodine reactions in a light water containment sump under severe accident conditions, *J. Nuclear Materials* 264 (1999) 113.
- <sup>35</sup> S. Guntay, H. Bruchertseifer, R. Cripps and B. Jaeckel, Radiolytic Stability of Silver Iodide, TM-42-02-02, PSI Villigen, February, 2002.
- <sup>36</sup> H. Glänneskog and J. O. Liljenzin, Interaction of Iodine with Reactive Metals, in *Iodine Chemistry and Mitigation Mechanisms (ICHEMM) Final Report, SAM-ICHEMM-D022*, March, 2003.
- <sup>37</sup> M. Furrer, R. C. Cripps and R. Gubler, Measurement of Iodine Partition Coefficient, *Nuclear Technology*, 70 (1985) 290.
- <sup>38</sup> R. J. Lemire, J. Paquette, D. F. Torgerson, D. J. Wren and J. W. Fletcher, Assessment of Iodine Behaviour in Reactor Containment Buildings from a Chemical Perspective, AECL-6812, Whiteshell, 1981, sid 34.
- <sup>39</sup> D. Jacquemain, ASTEC V0.2 - IODE code - Version 4.2 - Reference Report - Analysis of the Iodine Behaviour in a Reactor Containment in the Event of a Severe Accident, Note Technique SEMAR 99/09, Cadarache, 1999-05-06.
- <sup>40</sup> L. Cantrel, personal communication during an ICHEMM meeting.
- <sup>41</sup> D. A. Palmer and M. H. Lietzke, The Equilibria and Kinetics of Iodine Hydrolysis, *Radiochim. Acta*, 31 (1982) 37.
- <sup>42</sup> M. J. Kabat, Selective Sampling of Hypoiodous Acid, ERDA CONF-760822, (1977) 490.
- <sup>43</sup> J. H. Keller, F. A. Duce, D. T. Pence and W. J. Maeck, Hypoiodous Acid: An Airborne Inorganic Iodine Species in Steam-Air Mixtures, AEC CONF-700816 (1970) 467.
- <sup>44</sup> J. Paquette, S. Sunder, D. F. Torgerson, C. J. Wren and D. J. Wren, The chemistry of iodine and cesium under reactor accident conditions, *Water chemistry 3*, BNES, London, (1983) 71.
- <sup>45</sup> C.-C. Lin, Volatility of Iodine in Dilute Aqueous Solutions, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 43 (1981) 3229.
- <sup>46</sup> Handbook of Chemistry and Physics, 62 (1982) D-144.
- <sup>47</sup> R. A. Hasty, Partition coefficient of methyl iodide between vapor and water, *Canadian Journal of Chemistry*, 46 (1968) 1643.
- <sup>48</sup> D. N. Glew and E. A. Moelwyn-Hughes, *Discussions Faraday Soc.*, 15 (1953) 150 (citerad från Hasty:s referenslista)
- <sup>49</sup> J. C. Wren, J. M. Ball and G. A. Glowa, The Chemistry of Iodine in Containment, *Nuclear Technology*, 129 (2000) 297.
- <sup>50</sup> R. Borkowski, Untersuchungen zum chemischen Verhalten des Methyljodides bei schweren Störfällen in Druckwasserreaktoren, Kernforschungszentrum Karlsruhe, KfK 3968, Karlsruhe, 1985. Observera att denna avhandling innehåller beräkningsfel som påverkar resultaten i flera av tabellerna.
- <sup>51</sup> Handbook of Chemistry and Physics, 62 Ed., sid. D-145, CRC Press, Boca Raton, 1981.
- <sup>52</sup> A. Auvinen, J. Jokiniemi, and R. Zilliacus, Chlorine release by pyrolysis from hypalon cable insulation material and its effect on iodine speciation in the containment, p. 91-102 in Proc. OECD Workshop on iodine aspects of severe accident management, Vantaa, Finland, May 18-20, 1999, Report NEA/CSNI/R(99)7.

---

<sup>53</sup> E. R. Cohen and B. N. Taylor, *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 17 (1988) 1795.

<sup>54</sup> CODATA Bulletin 28, April, 1978.



## Forskning

---

# Jämförelse av kunskapsläget om jodkemi och fissionsprodukter med aktuella modeller i MAAP 4.0.5

Jan-Olov Liljenzin

Liljenzins data och kemikonsult  
Dr Forselius gata 36  
413 26 Göteborg

Oktober 2004

Denna rapport har gjorts på uppdrag av Statens kärnkraftinspektion, SKI. Slutsatser och åsikter som framförs i rapporten är författarens/författarnas egna och behöver inte nödvändigtvis sammanfalla med SKI:s.



## **SAMMANFATTNING**

I denna rapport utvärderas ny kunskap om jodkemin vid svåra haverier som framkommit på senare år. Även viss ny information om övriga fissionsprodukters uppträdande och kemi har sammanställts. Baserat på denna kunskap har nuvarande jodkemimodellering i koden MAAP version 4.0.5 undersökts. Inga modelleringsfel har upptäckts, men vissa ekvationer för ångtrycket av PWR-styrstavsmaterial kan ifrågasättas. Ett fel i manualen påträffades dock och förslag till ändring ges (se fotnot i avsnitt 2.2.1). Slutligen ges ett antal rekommendationer för framtida förbättringar av MAAP:s nuvarande modellering av förloppet vid svåra haverier i såväl BWR som PWR.





## **ABSTRACT**

This report evaluates new knowledge on iodine chemistry and iodine behaviour of importance in severe nuclear reactor accidents. Also some new information regarding the behaviour and chemistry of other fission products has been collected. In the light of this information, the current modelling of iodine behaviour in the MAAP code version 4.0.5 has been investigated. No modelling errors have been found. However, some of the equations used to calculate the vapour pressure of the components in the AIC-alloy used in PWR control rods give questionable results. An error in the MAAP manual was found which should be corrected (see footnote in section 2.2.1). Finally, some suggestions are given for future improvements in the modelling of severe accidents used in MAAP for both BWRs and PWRs.



# INNEHÅLLSFÖRTECKNING

<b>1 INLEDNING .....</b>	<b>9</b>
<b>2 KUNSKAPSLÄGET OM JOD- OCH JODFÖRENINGAR.....</b>	<b>9</b>
2.1 JOD .....	9
2.1.1 Radiolys i gasfas.....	9
2.1.2 Reaktionen med metallytor.....	9
2.2 ORGANISKT BUNDEN JOD .....	10
2.2.1 Fördelning av metyljodid mellan vatten och gasfas .....	10
2.2.2 Radiolys av metyljodid i gasfas .....	11
2.2.3 Radiolys av färg och kablage i inneslutningen.....	12
2.2.4 Pyrolys av färg och kablage i inneslutningen.....	12
2.2.5 Inverkan av saltsyra, klorgas och organiska klorider .....	13
<b>3 JODMODELLERING I MAAP 4.0.5 .....</b>	<b>13</b>
3.1 GENERELLT.....	14
3.2 SPECIFIKT FÖR BWR .....	14
3.3 SPECIFIKT FÖR PWR.....	15
<b>4 KUNSKAPSLÄGET OM ÖVRIGA FISSIONSPRODUKTER .....</b>	<b>15</b>
4.1 FRIGÖRELSE FRÅN BRÄNSLE OCH STYRSTAVAR.....	15
4.2 TRANSPORT I PRIMÄRSYSTEMET.....	19
4.3 UPPTRÄDANDE I INNESLUTNINGEN.....	19
<b>5 FÖRSLAG TILL FÖRBÄTTRINGAR I MAAP 4.0.5 .....</b>	<b>20</b>
5.1 BWR-MODELLER.....	21
5.2 PWR-MODELLER .....	21
<b>6 SLUTSATSER.....</b>	<b>22</b>
<b>7 REFERENSER.....</b>	<b>23</b>



# 1 INLEDNING

MAAP innehåller idag en relativt avancerad jodmodell som ursprungligen utvecklats av det franska kraftbolaget EDF. Huvuddelen av de reaktioner och fenomen som därvid modelleras stämmer ganska väl överens med de modeller som finns i den franska IODE-koden, vilken utvecklas av IRSN. Den aktuella jodmodellen beskrivs relativt väl i nuvarande dokumentation. En del ny information och data om organiska jodider av betydelse vid svåra haverier återfinns i en ny publikation av Glowa och Wren<sup>1</sup>. Borkowskis doktorsavhandling om metyljodid har anskaffats och studerats<sup>2</sup>. Ett flertal av MAAP:s subrutiner har testats separat för att man skulle kunna studera mer i detalj hur dessa fungerar. Därvid har Yngve Waaranperäs kursmaterial från en tidigare MAAP-kurs varit till stor hjälp för att strukturera arbetet. Det bör påpekas att ordet ämne kommer att användas både för ett grundämne och för någon av dess kemiska föreningar.

## 2 KUNSKAPSLÄGET OM JOD- OCH JODFÖRENINGAR

En kort sammanfattning ges i detta avsnitt om ny information som kan påverka MAAP eller dess indata.

### 2.1 Jod

Ingen betydelsefull ny information om den ”oorganiska” jodkemin har hittats. Däremot finns viss ny information om radiolys av elementär jod i gasfas. Tyvärr krävs uppenbarligen ytterligare forskningsinsatser på detta område.

#### 2.1.1 Radiolys i gasfas

I dagsläget anses radiolys av elementär jod i gasfas vara relativt snabb vid de doshastigheter som förväntas i inneslutningen under svåra reaktorhaverier<sup>3</sup>. Det är tyvärr okänt vilken jodförening som bildas. Föreslagna alternativ är någon jodoxid eller någon jod-kväve-syreförening. Bildning av ozon medverkar till att elementär jod övergår till jodoxider. Detta har studerats inom ICHEMM av Funke<sup>4</sup>. Att bestrålning av jodhaltig gas medför att elementär jod försvinner och någon annan jodförening bildas, har visats i flera olika experiment, se t.ex. Funke et al.<sup>5</sup> Jodradiolysen verkar vara snabbast vid en syrehalt runt 1 vol%. Orsaken till att radiolysen sedan avtar med minskande syrehalt antas vara att den lägre syrehalten minskar halten av en nödvändig reaktant, dvs. syre. Vid högre syrehalter avtar också reaktionshastigheten. Detta antas bero på att syremolekylerna konkurrerar med jod om tillgängliga fria radikaler eller fria elektroner.

#### 2.1.2 Reaktioner med metallytor

Det faktum att elementär jod reagerar med ett flertal metaller har varit känt under lång tid. Däremot har detta fenomen inte modellerats särskilt utförligt i olika haverikoder. Studier gjorda av Glänneskog<sup>6</sup> inom ICHEMM-projektet har visat att koppar, aluminium och zink reagerar med elementär jod. I fallen aluminium och zink bildas därvid löslig jodid, medan koppar ger en mycket svåröslig jodid, CuI, fullt jämförbar med AgI. Tyvärr kan bildad CuI

oxideras till den mycket mindre stabila  $\text{CuI}_2$ . Koppar med stor yta kan bildas som aerosol eller granulat om kablage, elmotorer och annan elutrustning utsätts för extrema temperaturer.

En sekundär konsekvens av stora zinkbelagda ytor i kontakt med inneslutningens vatten är deras påverkan på lösningens redoxpotential. Det är känt att förändringar i redoxpotentialen kraftigt ändrar jods fördelning mellan gas och vatten.<sup>7</sup>

## 2.2 Organiskt bunden jod

I dagsläget behandlar alla vanliga haverianalysprogram organiskt bunden jod som om den endast bestod av metyljodid. Under lång tid har det varit känt att detta är en relativt grov förenkling, se t.ex. Glowa och Wren<sup>1</sup>. Anledningen till att denna förenkling kan accepteras är att metyljodid är mer flyktig än övriga organiska jodföreningar. Den kommer därför att dominera halten av organiskt bunden jod i de gaspolymer som förekommer vid svåra reaktorhaverier, medan övriga organiska jodföreningar i huvudsak förekommer i vattenlösning. Detta gör att man anser sig helt kunna försumma bildningen av de övriga organiska jodföreningarna eftersom detta leder till små underskattningar i den via gasen utsläppta mängden organiskt bunden jod. Vid tidiga och stora vattenläckage från inneslutningen kan dock samtliga organiska jodföreningar få betydelse för omgivningen. Detta problem behandlas dock normalt inte i MAAP.

### 2.2.1 Fördelning av metyljodid mellan vatten och gasfas

Fördelningen av  $\text{CH}_3\text{I}$  mellan vatten och gasfas beskrivs av fördelningskonstanten<sup>i</sup>  $K_d(\text{CH}_3\text{I})$ :

$$K_d(\text{CH}_3\text{I}) = \frac{[\text{CH}_3\text{I}]_{aq}}{[\text{CH}_3\text{I}]_g}$$

Enligt källkoden till MAAP 4.0.5 beräknas  $K_d(\text{CH}_3\text{I})$  vid aktuell temperatur med sambandet:

$$K_d(\text{CH}_3\text{I}) = \exp(a + b/T)$$

där a och b är två konstanter, samt T är temperaturen i Kelvin<sup>ii</sup>. Standardvärden på a och b sätts i rutinen DEFPAR till -6.97 och 2641. Dessa värden är enligt manualen hämtade från Borkowskis doktorsavhandling. Tyvärr innehåller denna avhandling ett antal räknefel vid beräkning av  $K_d(\text{CH}_3\text{I})$  ur uppmätta data. Hydrolys av metyljodid löst i vatten sker enligt reaktionen:



med hastighetskonstanten (k) åt höger given av:

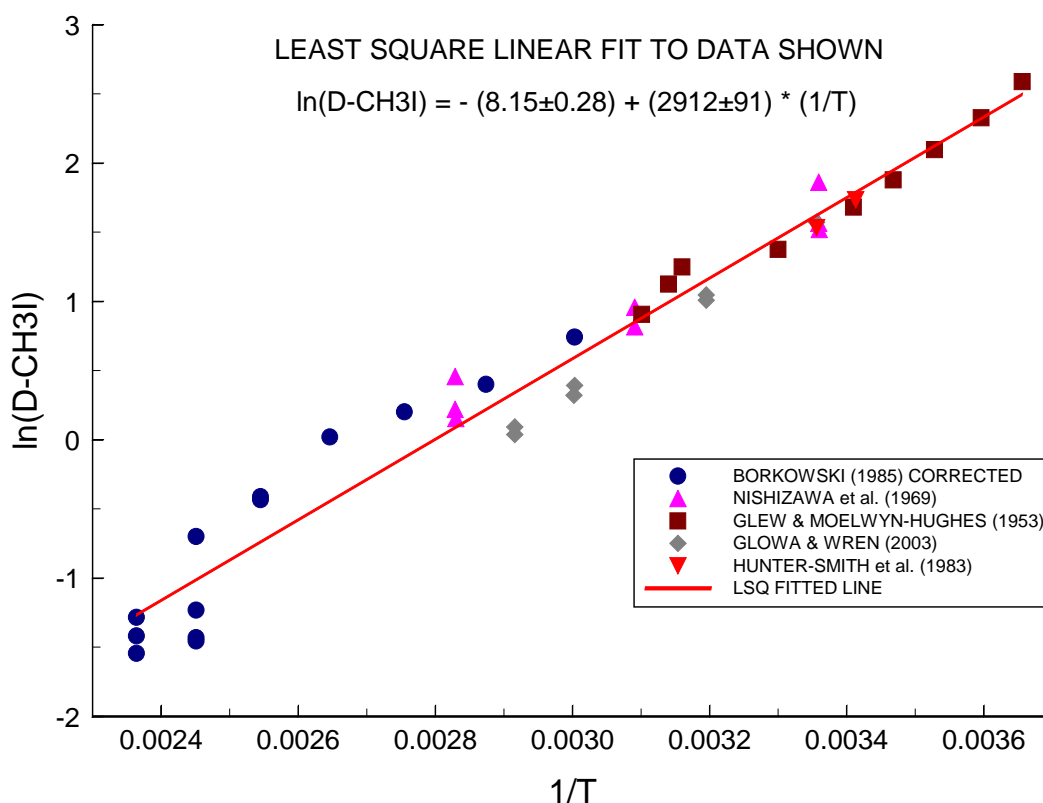
$$\log(k) = 93.14585 - 9661.274/T - 27.42937 \times \log(T)$$

<sup>i</sup> I manualer och liknande använder MAAP oftast beteckningen D för fördelningskonstanter i stället för  $K_d$ .

<sup>ii</sup> I MAAP manualen anges felaktigt att  $K_d(\text{CH}_3\text{I})$  beräknas ur:  $\log[K_d(\text{CH}_3\text{I})] = 6.97 + 2641/T_w + 5.404$ . Detta tryckfel bör rättas.

Riktigheten i detta samband har kontrollerats mot den publikation där det hämtats av Borkowski<sup>8</sup>. De värden som Borkowski beräknar ur denna ekvation är ej helt korrekta, vilket i sin tur påverkar hans beräknade värden på  $K_d(\text{CH}_3\text{I})$ .

Korrigerade data från Borkowski<sup>2</sup> och data från Nishizawa et al.<sup>9</sup>, Glew och Moelwyn-Hughes<sup>10</sup>, Glowa och Wren<sup>1</sup> samt Hunter-Smith et al.<sup>11</sup> har använts för en ny anpassning av aktuell ekvation. Därvid har en vanlig minstakvadratmetod använts med antagandet att alla värden (som  $\ln[K_d(\text{CH}_3\text{I})]$ ) har samma absoluta osäkerhet och att temperaturerna är utan fel. Resultatet framgår av figur 1. I figuren angivna osäkerheter motsvarar en standardavvikelse i respektive anpassade värde. Observera att speciella regler gäller för osäkerheten i värden beräknade med hjälp av en anpassad ekvation.<sup>12</sup>



Figur 1. Experimentella data för fördelningen av metyljodid mellan vatten och gasfas och till dessa data anpassad modell. Figurens beteckning  $D-\text{CH}_3\text{I}$  motsvarar  $K_d(\text{CH}_3\text{I})$  och temperaturen,  $T$ , är i grader Kelvin.

### 2.2.2 Radiolys av metyljodid i gasfas

Radiolys av metyljodid i fuktig och torr luft har studerats inom det nu avslutade ICHEMM-projektet.<sup>13,14</sup> Denna reaktion är ej med i den uppsättning av jodreaktioner som används i MAAp 4.0.5. Där beaktas bara radiolys i vattenlösning.

### 2.2.3 Radiolys av färg och kablage i inneslutningen

Bildningshastigheten för metyljodid beskrivs med hjälp av halten lösta organiska ämnen i vattenfasen,  $[\text{CH}_3\text{R}]$ . Radiolys av färg på målade ytor och kablage i gasfas resulterar i bildning av lågmolekylära organiska ämnen, t.ex. metan. Weber et al.<sup>15</sup> ger följande samband för bildningshastigheten av gasformiga organiska ämnen via radiolys<sup>iii</sup>:

$$R = \frac{10^5}{V \times N_A} \times \left( 10 \times E_\gamma \times \left( 1 - e^{-3.74 \times 10^{-5} \times r} \right) \times \left( 2.21 \times G_P \times S_P + 4.79 \times G_H \times S_H + 4.90 \times G_R \times S_R \right) \right. \\ \left. + E_\beta \times \left( 4.98 \times G_P \times S_P + 2.53 \times G_H \times S_H + 1.83 \times 10^{-4} \times G_R \times S_R \right) \right)$$

R = produktionshastigheten av gasformiga organiska ämnen (mol/s)

$E_\gamma$  och  $E_\beta$  = totala energiavgivningshastigheten från  $\gamma$  och  $\beta$ -strålare (MeV/s)

V = totala gasvolymen ( $\text{cm}^3$ )

$G_P$ ,  $G_H$ ,  $G_R$  = G-värden för gasbildning från strålning absorberad i färg, hypalon och gummi (molekyler/100 eV)

$S_P$ ,  $S_H$ ,  $S_R$  = totala externa ytan hos färg, hypalon och gummi ( $\text{cm}^2$ )

r = medeltjockleken av bestrålat organiskt material mätt vinkelrätt mot strålkällan (cm)

$N_A$  = Avogadros tal =  $6.02 \times 10^{23}$  (molekyler/mol)

Användning av denna typ av ekvation skulle medge en direkt uppskattning av källtermen för de organiska molekyler ( $\text{CH}_3\text{R}$ ) som medverkar i bildningen av metyljodid. Material i gasutrymmet kommer troligen i första hand att utsättas för strålning som härrör från ädelgaserna. Material i vattenvolymerna får troligen sin största dos från löst rubidium, cesium, brom och jod. Tyvärr krävs här mer information om de aktuella sönderfallshastigheterna, om fördelningen mellan gamma- och betastrålning samt om medelenergierna för dessa strålslag än som erhålls med MAAP:s förenklade behandling av strålkällor och radioaktiva sönderfallsenergi.

Man kan misstänka att även saltsyra, klorgas och organiska klorider (t.ex. metylklorid) bildas genom radiolys. Detta kräver kännedom om aktuella G-värden för bildning av dessa ämnen från respektive material. Ingen information om detta har dock hittats.

### 2.2.4 Pyrolysis av färg och kablage i inneslutningen

Redan under RAMA-projektet uppmärksammades att betydande mängder av olika organiska gaser och saltsyra bildas när kablage av den typ som används i svenska BWR utsätts för högre temperaturer. Vid den undersökning som utfördes uppmättes dock inte bildningshastigheter utan bara totalmängder som funktion av temperaturen.<sup>16</sup> Senare, finska undersökningar har verifierat dessa observationer och vidgat det studerade temperaturområdet nedåt. Enligt dessa mätningar börjar frigörelsen av saltsyra redan i området 200–220°C. Finska källor anger att mellan 3000 och 16000 mol av HCl kan frigöras vid ett svårt haveri i en finsk BWR, se t.ex. Auvinen et al.<sup>17</sup> Denna mängd motsvarar mellan ca 109 och ca 583 kg ren HCl. I samma temperaturområde frigörs även svaveldioxid. Ingen modellering av dessa förlopp finns idag i MAAP utan användaren måste ge tillförsel-hastigheten som indata i form av stark syra.

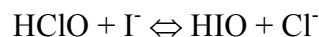
<sup>iii</sup> Då en viss osäkerhet råder om ifall ekvationen innehåller tryckfel eller ej i originalrapporten bör den härledas på nytt innan den används.



Ett lågt pH-värde hos inneslutningens vatten medför mycket högre jodhalt i gasfasen än ett högt pH-värde. Frigörelsen av de sura ämnena medför således att man måste tillföra relativt stora mängder alkali för att behålla ett önskvärt högt pH-värde i inneslutningens vatten, åtminstone i BWR-fallet. Om alkaliserings sker med alkalihydroxid, t.ex. NaOH, kommer jonstyrkan i inneslutningens vatten att stiga. Detta medför att jämviktskonstanterna för samtliga reaktioner där joner deltar i vattenlösning behöver justeras med lämpliga aktivitetsfaktorer. En uppskattning visar att vattnets jonprodukt kan påverkas så mycket att enbart detta motsvarar en ändring i beräknat pH på ca 0.2 enheter. Modelleringen av åtskilliga jämvikter i vatten där jod deltar kommer också att förändras när motsvarande korrekationer för aktuella aktivitetsfaktorer införs. I de fall alkaliserings av inneslutningens vatten utförs genom tillsats av borater, fosfater eller andra salter av polyvalenta anjoner kommer jonstyrkan att stiga i betydligt större utsträckning än vad som är fallet vid användning av alkalihydroxider. Detta kommer i sin tur att medföra betydligt större korrekationer i använda jämviktskonstanter. Man bör dock inte driva denna typ av korrekationer för långt eftersom många av de aktuella konstanterna och konventionell pH-skala är behäftade med inte helt försumbara osäkerheter.

### 2.2.5 Inverkan av saltsyra, klorgas och organiska klorider

Om radiolys eller pyrolys av färg och kablage medför en påtaglig halt av klorider i inneslutningens vatten så kommer klorkemin att dominera jods uppträdande. Detta beror på att klor kommer att finnas i en mängd som är många tiopotenser större än den totala jodmängden. Många reaktioner mellan klor i olika oxidationstillstånd och jod är kända. Till exempel reagerar HClO och jodidjoner snabbt enligt följande reaktion:



Hastighetskonstanten åt höger ( $k_1$ ) anges vid rumstemperatur vara<sup>18</sup>:

$$k_1 = 3.3 \times 10^8 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

HClO kan uppstå om radiolytiskt bildad  $\text{Cl}_2$  löses i vatten. I detta fall är således den normalt använda modelleringen av jodkemin otillräcklig för att beskriva jods speciering<sup>iv</sup> och uppträdande i närvaro av grundämnet klor. Experiment vid VTT har visat att den radiolytiska produktionen av elementär jod från en vattenlösning av natriumjodid stiger när kloridjoner tillförs. Det räcker därför inte med att bara betrakta eventuellt frigjord saltsyra som en stark syra vars tillförsel endast påverkar vattnets pH.

## 3 JODMODELLERING I MAAP 4.0.5

Den modellering av jodkemin som finns i MAAP 4.0.5 härrör från EDF:s jodkemiprogram. I stora drag motsvarar nuvarande modeller de mest betydelsefulla reaktioner som modelleras i den franska IODE-koden, vilken utvecklas av franska IRSN. Liksom hos IODE kan bara ny jod tillföras systemet i form av cesiumjodid som antas lösas i vattnet i respektive utrymme.

---

<sup>iv</sup> Med "speciering" avses normalt ett grundämnes relativa fördelning på de molekyltyper där grundämnet ingår.

### 3.1 Generellt

Källkoden till de rutiner som används vid modellering av jodkemin har granskats. Vissa rutiner har även kompilerats och testats separat från MAAP för att rimligheten i deras resultat skulle kunna bedömas. Som exempel kan nämnas PIOW och DDW som båda genererar data på vattnets täthet, PIOW direkt och DDW som en temperaturderivata.  $pK_w$ -värden från PIOW har även jämförts med data från IUPAC<sup>v</sup> och en tillfredställande överensstämmelse noterats vid jonstyrkan noll (helt rent vatten). Beräkningen av fördelningsfaktorer för elementär jod och metyljodid mellan vatten och gasfas har kontrollerats och jämförts med data från litteraturen. I andra fall har lämpliga delar av en eller flera MAAP-rutiner extraherats och inlemmats i ett litet testprogram specialskrivet för önskad studie.

Inga modellerings- eller programmeringsfel har observerats i de rutiner som behandlar jodkemin.

En egendomlighet hos nuvarande jodmodellering i MAAP är att fördelningen av jod mellan gas och vatten uppenbarligen inte påverkar värmeutvecklingen och dosraten i respektive volym. Båda dessa storheter beräknas av MAAP utan hänsyn till den införda modelleringen av jodkemin. MAAP antar t.ex. att energiutveckling och dosrat i vattnet bestäms av den mängd av CsI och andra fissionsprodukter som hamnat i vattenlösningen och de förblir därför opåverkade av jods fördelning mellan gas och vätska.

När effekterna av radiolys beräknas vore det betydligt bättre om en något mer realistisk beskrivning av strålningens och energiutvecklingens tidsvariation infördes. Att bara tillskriva varje fissionsproduktgrupp en viss andel av det totala restvärmets vid aktuell tid och sedan omvandla detta till dosrat, är alltför förenklat och kan medföra betydande tidsberoende fel i radiolyshastigheterna. Detta påpekades redan i slutrapporten från RAMA:s källtermsgrupp och konstaterandet återfinns med illustrerande figur även i RAMA-III 89/01. I nuvarande version kan användaren förändra andelen av det totala restvärmets som hänförs till en viss fissionsproduktgrupp. Denna möjlighet bör utnyttjas vid lämpliga tidpunkter under det simulerade haveriet för att i någon mån efterlikna verkligheten.

### 3.2 Specifikt för BWR

Endast ett fåtal data från större experiment är direkt applicerbara på kokvattenreaktorer med P/S-inneslutning<sup>vi</sup>. Typiskt för denna reaktortyp i jämförelse med PWR är en betydligt mindre gasvolym i inneslutningen, en betydligt större vattenvolym, högre maximaltryck under haverier, högre maximala vattentemperaturer och styrtavar av rostfritt stål med fyllning av borkarbid ( $B_4C$ ) i stället för Ag/In/Cd-legering, samt betydande mängder kablage och annan elutrustning i utrymmen under reaktortankens botten. Nedsmältning av styrtavsbladen och åtföljande kemiska reaktioner är bara primitivt eller inte alls modellerade i MAAP.

Uppvärmning av kablage och motorer under reaktortanken har normalt inte modellerats i parameterfiler för BWR. Enligt diskussioner med Yngve Waaranperä borde detta dock kunna göras. Tyvärr saknas i dagsläget viktiga, kinetiska data för pyrolyshastigheten hos kablar och drivdonsaggregat liksom aktuell information om mängder och sammansättningar av dessa i de olika stationerna.

---

<sup>v</sup> IUPAC = International Union of Pure and Applied Chemistry

<sup>vi</sup> P/S = Pressure Suppression

Även radiolytisk sönderdelning av kablage och liknande material kan ha en effekt på både utvecklingen av saltsyra och bildningen av organiska, lågmolekylära gaser. De senare kan ha stor betydelse för bildningen av metyljodid och andra organiska jodider.

### 3.3 Specifikt för PWR

Ett stort antal mätdata från olika PHEBUS-FP-tester visar att jod ofta förekommer bundet till silver i form av silverjodid, AgI. I de flesta PHEBUS-FP-testerna har bara en liten andel av jod förekommit som cesiumjodid under transporten genom primärsystemet. Transport av en annan gasformig jodförening genom primärsystemet har observerats. En del av detta fenomen har tillskrivits bildning av indiumjodid, InI, genom reaktion mellan elementär jod och indium frigjord från styrstavarna.

PWR skiljer sig från BWR genom en normalt större gasvolym<sup>vii</sup>, ett lägre tryck och en mindre vattenvolym i inneslutningen, samt i de flesta fall förekomst av styrstavar med Ag/In/Cd-legering, AIC. Den större inneslutningsvolymen och det lägre trycket medför att även den högsta vattentemperaturen blir lägre i PWR- än i BWR-fall.

Vid nuvarande modellering i MAAP kan AgI bara bildas genom reaktion mellan silver och elementär jod, eller mellan ”oxiderat” silver och jodidjoner, i inneslutningens vattenvolymer. Införandet av ”oxiderat” silver kan delvis ses som ett konstgrepp för att kompensera för den bildning av AgI som kan ske redan under transport genom primärsystemet. Eftersom andelen av allt silver som skall anses ”oxiderat” är en parameter vars värde användaren sätter, blir naturligtvis resultatet av jodkemimodelleringen beroende på användarens antaganden om storleken på denna parameter.

## 4 KUNSKAPSLÄGET OM ÖVRIGA FISSIONSPRODUKTER

Huvuddelen av den nya kunskap som framkommit under senare år om frigörelse, transport, aerosolbildning och kemi hos fissionprodukterna (FP) är ett direkt eller indirekt resultat av PHEBUS-FP-projektet och dess stödjande forskning. Nuvarande kunskapsläge summeras kortfattat nedan.

### 4.1 Frigörelse från bränsle och styrstavar

Erfarenheter från PHEBUS-FP visar att man bör ta hänsyn till bränslets degradering när frigörelsehastigheten av olika fissionprodukter skall beräknas. De modeller som nu finns i MAAP gör implicit antagandet att geometrin förblir oförändrad under hårdnedsmältningen, vilket naturligtvis är en grov förenkling. En annan observation som gjorts vid det senaste experimentet (FPT2) visar att gapfrigörelsen<sup>viii</sup> bara ger en ”puff” av de mest långlivade

---

<sup>vii</sup> Undantag är PWR med iskondensatorer i inneslutningen.

<sup>viii</sup> Med gapfrigörelse åsyftas den relativt snabba frigörelse som sker vid kapslingsbrott. Detta beror på att flera av de material som frigörs redan befinner sig i gapet mellan bränsle och kapsling och därför inte behöver diffundera ut genom bränslet. Till stor del rör detta sig om relativt lätt förångade kemiska föreningar mellan alkalimetaller och halogener. Flera andra FP diffunderar under reaktordriften i stället in mot de höga temperaturerna i bränslets centrum och deltar därför inte i gapfrigörelsen. Dessa fenomen beror på att

fissionsprodukterna medan de mer kortlivade frigörs med konstant hastighet under den period som kapslingen brister. Detta beror troligen på att bara långlivade fissionsprodukter hinner ansamlas i påtaglig mängd i kapslingsspalten under normal reaktordrift. De mer kortlivade måste däremot troligen hela tiden diffundera genom bränslet innan de kan nå dess utsida och frigöras.

När en eller flera polar av smält bränsle bildats, måste en frigörelsemodell användas som är relevant för smältor. Vad som inträffar är en minskning av ett flertal av fissionsprodukternas ångtryck genom att de befinner sig i lösning i smältan. Samtidigt minskar yta/volym-kvoten oftast kraftigt i jämförelse med osmält bränsle i normal geometri. Båda dessa fenomen leder till en minskad förångningshastighet. För smältan gäller Raoult's lag för närvarande ämnen som antingen finns i hög halt eller uppträder idealt. Raoult's lag säger att ångtrycket av ett ämne i en vätska beror dels på molbråket av ämnet i vätskan, dels på ångtrycket av det rena ämnet vid aktuell temperatur. I övriga fall gäller Henry's lag som säger att ångtrycket är proportionellt mot molbråket i lösningen med en proportionalitetskonstant som kallas för Henry's konstant. Eftersom alla fissionsprodukter tillsammans endast utgör högst ca 3 % av bränslets massa får de en mycket låg halt (lågt molbråk) i smält bränsle (och därmed minskat ångtryck även om Henry's konstant är relativt stor i jämförelse med det rena ämnets ångtryck). Detta medför i sin tur att deras partialtryck och frigörelsehastighet minskar i jämförelse med fast bränsle där de oftast förekommer som mikroskopiska inklusioner av de rena ämnena<sup>ix</sup>. MAAP 4.0.5 beräknar därför molbråket av respektive ämne i smältan och uppskattar sedan partialtrycket och aktuell förångningshastighet från smältan för FP-grupperna och övriga komponenter – däremot behandlas inte styrstavsmaterial på detta sätt. Beräkningsmetoden simulerar ganska väl den minskning av frigörelseraten för ett ämne som inträder när halten av ämnet sjunker.

Frigörelsen av vissa fissionsprodukter verkar också bero på bränslets utbränning och syreöverskott ( $x$  i  $UO_{2+x}$ ), samt på eventuellt överskott av vattenånga. Uppenbarligen kan t.ex. cesium och rubidium reagera med molybden (som  $MoO_2$ ) varigenom relativt stabila molybdateter bildas. Detta kan medföra att den mängd av dessa alkalimetaller som kan reagera med jod minskar kraftigt och att en viss mängd jod därigenom frigörs i elementär form.

För PWR är det viktigt att styrstavarnas nedsmältning och förångning av material från dessa modelleras någorlunda riktigt. Samtliga ämnen i styrstavarna (silver, indium och kadmium) har nämligen visat sig kunna reagera med elementär jod både i härden och i primärsystemet. I fallet silver sker dessutom ytterligare reaktioner med jod i inneslutningen.

I subrutinen ROWFP i MAAP beräknas ångtryck av det silver, indium och kadmium som finns i PWR-styrstavar. Ingen hänsyn tas då till den ångtrycksnedsättning för dessa grundämnen som uppstår över den bildade styrstavssmältan. Vidare beräknas bara förångning av indium när förångning av rostfritt stål kan ske (styrs av variabeln IBCCR).

Det är oklart varifrån man hämtat konstanterna till ångtrycksberäkningarna i MAAP. De ångtryck av silver, indium och kadmium som beräknas i ROWFP vid olika temperaturer stämmer inte särskilt väl med publicerade data för de rena metallerna,<sup>19</sup> se tabell 1 nedan (för indium har  $X_{H_2O}=X_{H_2}=0$  antagits i ROWFP):

---

temperaturgradienten kan vara så hög att diffusion sker i en viss riktning trots att den motverkas av koncentrationsgradienten i samma riktning.

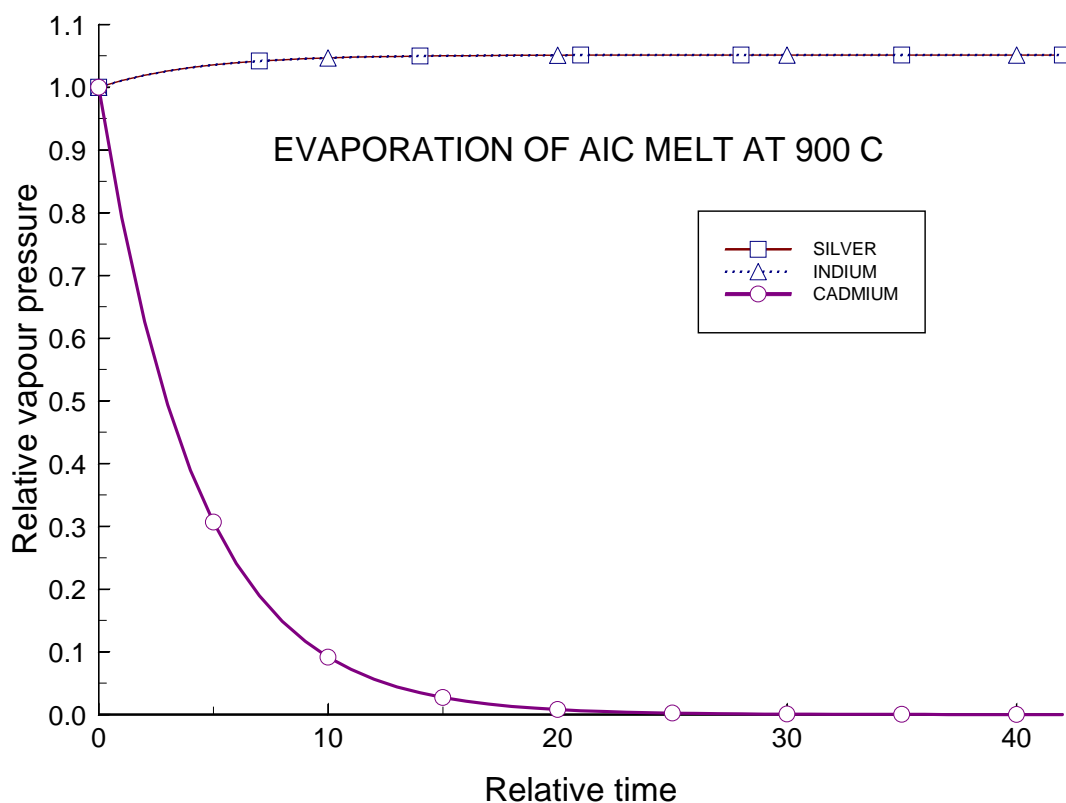
<sup>ix</sup> Undantag är de få fissionsprodukter som kan bilda en fast lösning i  $UO_2$ -matrisen.

Tabell 1. Jämförelse mellan ångtryck för Ag, In och Cd i ren form vid olika temperaturer, beräknade i MAAP och givna i litteraturen.

<b>Silver</b>		
T (°C)	p(MAAP) mmHg	p(litt) mmHg
1190	0.142	0.1
1360	1.345	1
1580	13.412	10
1870	135.09	100
2212	1029.9	760
<b>Indium</b>		
T (°C)	p(MAAP) mmHg	p(litt) mmHg
156	6.98E-28	1.07E-19
727	5.33E-05	6.26E-05
855	4.79E-03	1.55E-03
960	8.94E-02	1.22E-02
2080	6999	760
<b>Kadmium</b>		
T (°C)	p(MAAP) mmHg	p(litt) mmHg
394	1.504	1
484	16.51	10
611	211.64	100
765	2020.3	760

Normalt består styrstavarna av en legering med 80 vikt% silver, 15 vikt% indium och 5 vikt% kadmium.<sup>20</sup> Detta motsvarar följande molbråk: Ag 0.809, In 0.142, Cd 0.049. Det är känt att smältan uppträder som en ideal lösning. På grund av AIC:s relativt låga smältpunkt sker oftast en kongruent nedsmältning av hela, eller stora delar av, stavens innehåll innan dess kapsling av rostfritt stål smälter eller brister. Således bör ångtrycken för de rena metallerna multipliceras med respektive molbråk för att man ska erhålla de ångtryck som råder innan något material har hunnit förångas från styrstavssmältan. Under pågående förångning ändras sedan smältans sammansättning med tiden, se Figur 2.

Eftersom kadmium kommer att förångas snabbt vid temperaturer över AIC:s smältpunkt går dess molbråk mot noll samtidigt som dess ångtryck också går mot noll. Samtidigt stiger molbråken, och ångtrycken, för silver och indium något. Figur 2 illustrerar kvalitativt vad som förväntas hända med de tre metallernas ångtryck under pågående förångning vid konstant temperatur och konstant gasflöde över smältan. För att bättre visa vad som händer har samtliga ångtryck normaliserats med det ångtryck som de tre metallerna har över en styrstavssmälta vid aktuell temperatur innan förångningen börjar.



Figur 2. Beräknade relativa ångtryck av Ag, In och Cd över en styrstavssmälta som funktion av tiden vid 900°C. Ändringen med tiden beror på att smältans sammansättning ändras.

Detta visar att det är viktigt att MAAP behandlar förångning av dessa tre metaller på ett korrekt sätt. Det är särskilt viktigt med hänsyn till ämnenas betydelse för jodkemin vid svåra haverier i PWR. En viktig fråga är naturligtvis om man bör behandla bränslesmälta och styrstavssmälta var för sig eller som en enda smält fas.

För styrstavsbladen i en BWR är det sannolikt också viktigt att kunna modellera deras nedsmältning och eventuell bildning av metan på ett rimligt sätt. Om metan bildas så kan detta medföra en ökad bildning av metyljodid i inneslutningen. Tyvärr är dagens kunskap om borkarbidhaltiga styrblads termiska och kemiska uppträdande under de betingelser som råder under ett svårt haveri ofullständig. Detta beror till viss del på att flertalet studier av styrstavarnas uppträdande inriktats på integrala effekter. Vad som i huvudsak saknas är grundläggande fysikalisk-kemiska mätningar av entropier och entalpier för reaktionen mellan borkarbid och rostfritt stål, av reaktionshastigheter, av stelningvärmet och av smältans viskositet, samtliga som funktion av mängdförhållandet mellan borkarbid och rostfritt stål.

Äldre mätningar har visat att reaktionen mellan borkarbid och rostfritt stål sker under ganska kraftig värmeutveckling.<sup>21</sup> Detta finns inte modellerat i MAAP, troligen i brist på kvantitativa data för energiutvecklingen. Ej heller den observerade skillnaden mellan reaktions- och stelningstemperatur på upp till ett par hundra grader modelleras idag i MAAP.

## 4.2 Transport i primärsystemet

Under ett av de senaste PHEBUS-FP-experimenten, FPT2, noterades hur tellur, som deponerat i rörsystemet mellan härd och inneslutning, utgjorde en jodkälla under en påtaglig tid efter det att frigörelse av jod från härd upphört. Man kan således få en fördröjd tillförsel av elementär jod till inneslutningen. Den totala mängden jod som härrör från tellurs sönderfall är mycket mindre än den som redan finns i inneslutningen. Trots detta innebär den en ny tillförsel av elementär jod i gasform, som – på grund av kinetiska begränsningar – kan dominera sammansättningen av den gasformiga joden i inneslutningen under en tid innan tillförseln upphör. Fenomenet kan ha betydelse för både BWR och PWR. Idag finns ingen modell för detta i MAAP.

Man har observerat i flera av PHEBUS-FP-försöken att jod och cesium deponerar vid olika temperaturer i det rör med temperaturgradient som finns mellan reaktor och simulerad ånggenerator. Liknande termokromatografiska separationseffekter under strömning mellan härd och inneslutning kan förväntas vid verkliga, svåra haverier.

I PWR kan med mycket stor sannolikhet silverhaltig aerosol och elementär jod reagera under transporten från bränslet till inneslutningen. Detta medför att en av jodkällorna till inneslutningen kommer att kunna vara silverjodid och således inte enbart cesiumjodid.

## 4.3 Uppträdande i inneslutningen

Huvuddelen av jods kemiska uppträdande i inneslutningen är ganska väl modellerat i nuvarande version av MAAP. Å andra sidan saknas i stort kemin för övriga fissionsprodukter i inneslutningens gasfas och vattenlösning.

En effekt som uppenbart saknas i MAAP är radiolys i inneslutningens gasfas. Dosraten i inneslutningens gasfas domineras av strålningen från de frigiorda ädelgaserna. Ett flertal experiment har visat på betydelsen av radiolys i gasfas vid höga dosrater. Således kan elementär jod på kort tid oxideras till någon typ av jod-syre- eller jod-kväve-syre-föreningar. Analytiska svårigheter har hittills hindrat en kemisk identifiering av vilka ämnen som bildas under de betingelser som förväntas i en inneslutning. I PWR med luftfylld inneslutning kan radiolytisk bildning av ozon medverka till att gasformig, elementär jod övergår till jod-oxider.<sup>22</sup> Det är dock oklart om den relativt låga syrehalt som kan förekomma i en BWR-inneslutning gör att bildningen av ozon blir så låg att reaktionen mellan jod och ozon blir betydelselös. När det gäller jodoxider så har dessa en mycket hög löslighet i vatten. Även metyljodid undergår uppenbarligen radiolys i såväl torr som fuktig luft.

Speciellt i BWR-inneslutningar förekommer stora ytor belagda med zink. Mätningar av Glänneskog<sup>6</sup> har visat att sådana ytor binder jod i gasfas. Motsvarande ytor under vatten leder till en omvandling av elementär jod till jodidjoner, samtidigt som zink går i lösning. Hastighetskonstanter för dessa reaktioner finns bestämda vid en serie temperaturer. Metallitor har bara en mycket begränsad effekt på metyljodid och denna effekt kan ganska säkert försummas.

## 5 FÖRSLAG TILL FÖRBÄTTRINGAR I MAAP 4.0.5

De flesta av de nya modellerna för jodkemi som finns i MAAP rör reaktioner i vattenlösning. Detta gör att många av de använda jämviktskonstanterna inte bara är temperaturberoende utan även beroende på jonstyrkan i vattnet. Så länge som inga kemikalier för pH-kontroll tillförs är denna effekt försumbar. Om man tillför större mängder av pH-reglerande medel – särskilt sådana med flervärda anjoner – kan jonstyrkan stiga så mycket att korrekationer av ett flertal jämviktskonstanter för deras beroende av jonstyrkan vid aktuell temperatur blir önskvärda. Speciellt betydelsefullt kan detta bli för BWR-fall med betydande kabelpyrolys. Den nödvändiga beräkningen är inte speciellt komplicerad och borde gå lätt att införa i någon lämplig subrutin.

Radiolys i gasfas av elementär jod och metyljodid bör införas i modellerna för jodkemin. Doshastigheten i inneslutningens gasfas kan ganska väl erhållas från halten av radioaktiva ädelgaser. En svårighet är att vissa mätdata för radiolys av metyljodid i gasfas från ICHEMM-projektet ännu inte är offentliga.

Reaktioner mellan elementär jod och galvaniserade ytor bör införas i jodmodelleringen. Denna utökning är säkert mest betydelsefull för reaktorer med P/S-inneslutning, dvs. BWR. I andra hand bör även reaktioner mellan jod och aluminiumklädda ytor medtas i modelleringen.

Radiolytisk sönderdelning av färg, gummi och kabelisolering genom bestrålning i gasfas bör kunna modelleras. Data på G-värden för produktion av lågmolekylär organisk gas finns i litteraturen och bör kompletteras med motsvarande G-värden för produktion av HCl, Cl<sub>2</sub> och SO<sub>2</sub>. Om de senare värdena inte är kända bör de uppmätas.

På sikt bör jodkemimodellerna också utökas så att de även kan behandla reaktioner där klor ingår. Tyvärr kräver detta antagligen nya experimentella undersökningar innan det kan genomföras. För att skapa en utökad och konsistent databas måste samtliga nya data sedan behandlas tillsammans med tidigare data i ett minimeringsförfarande av samma typ som använts för beräkning av IUPAC:s databas och för beräkning av bästa värden på naturkonstanterna<sup>23</sup>.

Man bör även på sikt kontrollera ångtrycksdata för alla ämnen och kemiska föreningar som behandlas av MAAP mot nyaste och/eller mest trovärdiga data. Detta kräver troligen en ordentlig och omfattande litteraturgenomgång.

Slutligen förtjänar det att uppmärksammas att de korrelationer som används i subrutinen POWER fortfarande har en övre tidsgräns på 3.009 dygn för giltighet av resultatet. Det vore önskvärt att en korrelation infördes som skarvade i när nuvarande beräkningsmodell upphör att gälla och härigenom förlängde giltighetstiden. En förlängd giltighet kan ha betydelse för haverier med långsamt förlopp eller när man vill fortsätta beräkningen för att täcka mer än tre dygn från reaktorstopp. Aktuella fall kan t.ex. vara studier av förloppet i inneslutningen under längre tid efter ett haveri.



## 5.1 BWR-modeller

I första hand bör man göra en rimlig modellering av utrymmet under reaktortanken. Härigenom kan temperaturer hos kablage och drivdonsmotorer beräknas som funktion av tiden. Dessa temperaturer bör sedan kombineras med pyrolysdatabaser så att användaren kan välja att utnyttja dessa resultat i stället för en manuellt beräknad tillförsel av organisk gas, saltsyra, klorgas och svaveldioxid.

Modelleringen av nedsmältning och relokering av styrstavarna kan förbättras om man inför skilda smältpunkts- och stelningstemperaturer. Reaktionen sker nämligen vid en temperatur som överskrider stelningstemperaturen med ett par hundra grader. I andra hand bör reaktionsvärmegraden vid nedsmältningen också modelleras. Även stelning av smältan frigör naturligtvis värme, men detta finns redan modellerat. I nuvarande modell utvecklas således ingen energi utan energi förbrukas vid nedsmältning av styrstavar med borkarbid. Detta strider mot dagens kunskap.

## 5.2 PWR-modeller

Ekvationerna för ångtrycken av silver, indium och kadmium i ROWFP bör verifieras mot nyare data. Troligen kommer detta att leda till vissa ändringar.

För utförd verifiering av dessa ekvationer hänvisar MAAP-manualen till att använda uttryck ger god överensstämmelse med ångtryckstabellerna i Handbook of Chemistry and Physics. Två tabeller existerar i denna. En bygger på ett arbete av Stull,<sup>24</sup> där han samlat gamla data och gjort en grafisk utvärdering för att erhålla i tabellen avgivna värden. Data för silvers och kadmiums ångtryck upp till deras kokpunkt återfinns i denna tabell. En andra tabell är sammanställd av R. Loebel och omfattar bara ångtryck av de olika grundämnena i elementär form<sup>25</sup>. Loebels tabell anger ofta data betydligt över kokpunkten. Utöver dessa tabeller finns sammanställningar för respektive grundämne och många av dess föreningar i bokverket Comprehensive Inorganic Chemistry<sup>26</sup>. Ofta är dessa data baserade på nyare mätningar än de två tabellerna i Handbook of Chemistry and Physics.

Frigörelse av silver, indium och kadmium bör kunna modelleras bättre än idag om man beaktar att smält styrstavslegering uppträder som en ideal lösning. Genom att i varje tidssteg beräkna sammansättning och molbråk av de tre komponenterna kan Raoult's lag användas för att göra en mer rimlig beräkning av de enskilda ångtrycken. Detta bör relativt enkelt kunna införas i rutinen ROWFP. Det ökade beräkningsarbetet bör då kunna kompenseras genom en bättre strukturering av motsvarande avsnitt i koden så att den blir effektivare. Ett förslag på hur en omstrukturering av en del av ROWFP borde se ut har översänts till Waaranperä för kommentarer, dock utan att molbråksberäkning och ångtryckskorrekktioner med Raoult's lag tillförts. Båda dessa är tämligen triviala att programmera och borde i princip ge en snabbare kod<sup>27</sup>.

Tyvärr har praktiska prov visat att använda FORTRAN-kompilatorer ointetgör många typer av försök att optimera en del av beräkningarna för att utnyttja INTEL-processorerna i PC-datorer effektivare. Detta sker till exempel genom att samtliga av de testade kompilatorerna ofta systematiskt lägger in helt meningslösa ovillkorliga programhopp över enstaka platser med tillfälligt lagrade konstanter i binärkoden när källkoden modifieras för att undvika onödiga villkorliga hopp. Detta leder till att förväntade vinster i beräkningsfart uteblir helt.

## 6 SLUTSATSER

Befintliga modeller av jodkemin i MAAP är bra, men kan utan tvivel förbättras genom att de kompletteras på en del punkter.

Ett antal förslag till förbättringar eller förändringar i nuvarande modellering har föreslagits. En del av dessa kan genomföras utan större problem. Andra kräver att nödvändiga data först mäts genom riktade experiment i liten skala.

När det gäller beräkningshastigheten så torde denna vara kraftigt beroende av hur använd kompilator omvandlar källkoden för MAAP till körbar binärkod. Särskilt bör man uppmärksamma om detta sker med hänsyn till de unika egenskaper som ofta finns hos den aktuella kombinationen av processor och datorstruktur i den maskin som skall användas vid själva beräkningen. Här kan troligen mycket större tidsvinster uppnås än genom något smartare källkod.

## 7 REFERENSER

---

- <sup>1</sup> C. A. Glowa and J. C. Wren, Aqueous-gas phase partitioning and hydrolysis of organic iodides, *Can. J. Chem.*, 81 (2003) 230-243.
- <sup>2</sup> R. Borkowski, Untersuchungen zum chemischen Verhalten des Methyljodides bei schweren Störfällen in Druckwasserreaktoren, DP 2296, UB/TIB Hannover, 1985.
- <sup>3</sup> S. Dickinson, personlig information under avslutande ICHEMM-möte.
- <sup>4</sup> F. Funke, The reaction of gaseous iodine with ozone, SAM-ICHEMM-D011, 2002.
- <sup>5</sup> F. Funke, P. Zeh, S. Hellman, Radiolytic oxidation of molecular iodine in the containment atmosphere, OECD Workshop on Iodine Aspects of Severe Accident Management, Vantaa, Finland, May 18-20, 1999, 79-89.
- <sup>6</sup> H. Glänneskog, Interaction of Iodine and Methyl Iodide with Reactive Metals, Chalmers University of Technology, March 2003 (lic.avh.)
- <sup>7</sup> M. Furrer, R. C. Cripps and R. Gubler, Measurement of the Iodine Partition Coefficient, *Nucl. technology*, 70 (1985) 290-293.
- <sup>8</sup> Hepolette and Robertson, The Neutral Hydrolysis of the Methyl Halides, *Proc. Roy. Soc. (London)*, A 252 (1959) 273.
- <sup>9</sup> Y. Nishizawa et al., Gas-Water Partition Coefficient of Iodine and Organic Iodides, *J. Atomic Energy Soc. Japan*, 11 (1969) 205.
- <sup>10</sup> Glew and Moelwyn-Hughes, Chemical States of the Methyl Halides in Water, *Disc. Farad. Soc.*, 15 (1953) 150.
- <sup>11</sup> J. Hunter-Smith, P.W. Balls, and P.S. Liss, *Tellus*, 35B (1983) 170
- <sup>12</sup> G. Meinrath, C. Ekberg, A. Landgren, J-O. Liljenzin, Assessment of Uncertainty in Parameter Evaluation and Prediction, *Talanta* 51(2) (2000) 231-246.
- <sup>13</sup> G. M. N. Baston, S. Dickinson and H. E. Simms, The radiolysis of gaseous methyl iodide in air, AEA Technology, SAM-ICHEMM-D009, 2002.
- <sup>14</sup> F. Aubert, Destruction par radiolyse  $\gamma$  de l'iodure de méthylène en faible concentration dans l'air humide, Thèse de doctorat de l'Université Aix-Marseille III, (2002); även SAM-ICHEMM-D010.
- <sup>15</sup> C. F. Weber, E. C. Beam and T. S. Kress, Models of Iodine Behavior in Reactor Containments, ORNL/TM-12202, October 1992.
- <sup>16</sup> L. Fridemo och J.O. Liljenzin, Produkter från kabelpyrolys, Institutionen för kärnkemi, Chalmers tekniska högskola, rapport KKR 841108, 1984.

---

<sup>17</sup> A. Auvinen, J.K. Jokiniemi and R. Zilliacus, Chlorine Release by Pyrolysis from Hypalon Cable Insulator Material and its Effect on Iodine Speciation in the Containment, Iodine Aspects of Severe Accident Management, workshop Proceedings, Vantaa, Finland, 18-20 May 1999, 91-102.

<sup>18</sup> M. W. Lister and P. Rosenbom, *Can. J. Chem.*, 41 (1963) 3013.

<sup>19</sup> *Comprehensive Inorganic Chemistry*, Pergamon, Oxford 1973.

<sup>20</sup> H. Etherington (Ed.) *Nuclear Engineering Handbook*, 1st Ed., McGraw-Hill, 1958, sid. 10-101.

<sup>21</sup> M. Heim and J.O. Liljenzin, Investigation of Interactions between Boron Carbide and Stainless Steel, Departments of Inorganic chemistry, GU, and Nuclear Chemistry, Chalmers, 1993.

<sup>22</sup> F. Funke, P. Zeh, S. Hellmann, Radiolytic Oxidation of Molecular Iodine in the Containment Atmosphere, OECD Workshop on Iodine Aspects of Severe Accident management, Vantaa, Finland, May 18-20, (1999) 79-89

<sup>23</sup> R. Cohen, B. Taylor, The 1986 Adjustment of the Fundamental Physical Constants, *Codata Bulletin* 63, Nov. 1986.

<sup>24</sup> D. R. Stull, *Industrial and Engineering Chemistry*, 39 (1947) 517.

<sup>25</sup> R. Loebel, Vapor Pressure of the Elements, in R. C. Weast, M. J. Astle, Eds, *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 62<sup>nd</sup> Ed, CRC Press, Boca Raton, Florida, sid. D-193.

<sup>26</sup> J. C. Bailar Jr., H. J. Emeléus, R. Nyholm, A. F. Trotman-Dickenson, Eds, *Comprehensive Inorganic Chemistry*, vol. 1-5, Pergamon Press 1973.

<sup>27</sup> T. Kientzle, Optimization Techniques – Sharing Hard-Won Insights, *Dr. Dobb's Journal*, May 2004.

[www.ski.se](http://www.ski.se)

**STATENS KÄRNKRAFTINSPEKTION**  
Swedish Nuclear Power Inspectorate

**POST/POSTAL ADDRESS** SE-106 58 Stockholm

**BESÖK/OFFICE** Klarabergsviadukten 90

**TELEFON/TELEPHONE** +46 (0)8 698 84 00

**TELEFAX** +46 (0)8 661 90 86

**E-POST/E-MAIL** [ski@ski.se](mailto:ski@ski.se)

**WEBBPLATS/WEB SITE** [www.ski.se](http://www.ski.se)