

含铜离子水溶液的辐射分解行为

林蕴良¹ 郭子方¹ 林子健¹ 吴志豪¹ 周煜筑² 张鹏¹ 林铭章¹

¹(中国科学技术大学核科学技术学院 合肥 230026)

²(中国科学技术大学国家同步辐射实验室 合肥 230029)

摘要 铜与铜合金广泛应用于核材料领域,对于材料腐蚀控制和氢爆风险评估,含铜离子水溶液辐解的影响必须予以考虑。本工作开展了含铜离子水溶液 γ 辐解实验,探究了不同吸收剂量、吸收剂量率和 Cu^{2+} 浓度对 H_2O_2 、 O_2 和 H_2 生成的影响。实验结果表明:随着吸收剂量的增加(0~1.80 kGy), H_2O_2 和气相中 H_2 的浓度先增大后趋于稳态,其稳态浓度分别为 5.41×10^{-6} mol/L和 7.91×10^{-5} mol/L,而气相中 O_2 的浓度则维持在 9.04×10^{-4} mol/L。 Cu^{2+} 的存在使 H_2 、 H_2O_2 的平衡浓度分别提升一个和两个数量级,对 H_2O_2 、 H_2 的生成起到促进作用,但对 O_2 的生成基本没有影响。 H_2O_2 和 H_2 的平衡浓度随着吸收剂量率的增大而升高,当吸收剂量率从1.40 Gy/min增大到46.93 Gy/min,其平衡浓度分别从 4.56×10^{-6} mol/L和 1.78×10^{-5} mol/L升高到 2.46×10^{-5} mol/L和 3.81×10^{-4} mol/L,而在此吸收剂量率范围内 O_2 基本不受影响。同时,基于水辐解反应动力学和气液两相传质双膜理论,我们构建了含铜离子水溶液辐解计算模型。模拟结果与实验数据相比,标准化平均偏差的绝对值基本在1%~7%之间,最大约24%,证明了计算模型的有效性和正确性。在此基础上,运用该模型计算了 C^{6+} 离子辐照下含铜离子水溶液的辐解行为,模拟结果与文献报道的实验数据吻合良好,表明模型具备可扩展性。

关键词 含铜离子水溶液, γ 射线, 辐射分解, 化学动力学模拟

中图分类号 TL13

DOI: 10.11889/j.1000-3436.2023-0006

引用该文:

林蕴良, 郭子方, 林子健, 等. 含铜离子水溶液的辐射分解行为[J]. 辐射研究与辐射工艺学报, 2023, 41(4): 040201. DOI: 10.11889/j.1000-3436.2023-0006.

LIN Yunliang, GUO Zifang, LIN Zijian, *et al.* Radiolysis of aqueous solution containing copper ions[J]. Journal of Radiation Research and Radiation Processing, 2023, 41(4): 040201. DOI: 10.11889/j.1000-3436.2023-0006.



Radiolysis of aqueous solution containing copper ions

LIN Yunliang¹ GUO Zifang¹ LIN Zijian¹ WU Zhihao¹ ZHOU Yuzhu²

ZHANG Peng¹ LIN Mingzhang¹

¹(School of Nuclear Science and Technology, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China)

²(National Synchrotron Radiation Laboratory, University of Science and Technology of China, Hefei 230029, China)

基金资助: 国家自然科学基金“叶企孙”科学基金(U2241289)资助

第一作者: 林蕴良,男,1997年7月出生,2020年6月于中国科学技术大学获学士学位,目前为中国科学技术大学在读硕士研究生,核科学与技术专业

通信作者: 林铭章,教授,博士生导师, E-mail: gelin@ustc.edu.cn

收稿日期: 初稿 2023-02-10; 修回 2023-04-04

Supported by Ye Qi-sun Science Foundation of National Natural Science Foundation of China (U2241289)

First author: LIN Yunliang (male) was born in July 1997, and obtained his bachelor's degree from University of Science and Technology of China in June 2020. Now he is a graduate student at University of Science and Technology of China, majoring in nuclear science and technology

Corresponding author: LIN Mingzhang, professor, doctoral supervisor, E-mail: gelin@ustc.edu.cn

Received 10 February 2023; accepted 04 April 2023

ABSTRACT Copper and copper alloys are widely used in the field of nuclear materials. The effects of aqueous solutions that have undergone copper ion radiolysis on the generation of H_2O_2 , O_2 , and H_2 must be considered for material corrosion control and hydrogen explosion risk assessment. In this study, a γ -radiolysis experiment of an aqueous solution containing copper ions was conducted to explore the effects of different absorbed doses, absorption dose rates, and Cu^{2+} concentrations on the generation of H_2O_2 , O_2 , and H_2 . The results showed that with an increase in the absorbed dose (0–1.80 kGy), the concentrations of H_2O_2 and $\text{H}_2(\text{g})$ firstly increased and then tended to stabilize under steady-state concentrations of 5.41×10^{-6} and 7.91×10^{-5} mol/L, respectively, whereas the concentration of $\text{O}_2(\text{g})$ remained at 9.04×10^{-4} mol/L. The presence of Cu^{2+} enhanced the equilibrium concentrations of H_2 and H_2O_2 by one and two orders of magnitude, respectively, which in turn promoted the generation of H_2O_2 and H_2 ; however, it had a negligible effect on O_2 generation. The equilibrium concentrations of H_2O_2 and H_2 increased with an increase in the absorption dose rate. Specifically, when the absorption dose rate was increased from 1.40 to 46.93 Gy/min, the equilibrium concentrations of H_2O_2 and H_2 increased from 4.56×10^{-6} and 1.78×10^{-5} mol/L to 2.46×10^{-5} and 3.81×10^{-4} mol/L, respectively, whereas O_2 remained essentially unaffected within this absorption dose rate range. In addition, based on the kinetics of water radiolysis and two-film theory of gas–liquid mass transfer, we constructed a calculation model for the radiolysis of aqueous solutions containing copper ions. Compared with the experimental data, the absolute values of the normalized mean bias in the simulation results were mostly between 1% and 7%, with a maximum of approximately 24%, thereby demonstrating the effectiveness and correctness of the calculation model. Accordingly, the model was used to calculate the radiolytic behavior of an aqueous solution containing copper ions under C^{6+} ion irradiation, and the simulation results matched well with the experimental data reported in the literature, indicating that the model can be expanded to other applications.

KEYWORDS Aqueous solution containing copper ion, γ -rays, Radiolysis, Chemical kinetics modeling

CLC TL13

铜与铜合金因其独特的性能，在核材料领域有着广泛的应用。铜具备良好的耐化学腐蚀性、抗辐照损伤性和足够的机械强度，可作为乏燃料深层地质储存罐的屏蔽材料。在使用 50 mm 厚的铜屏蔽层时，乏燃料深层地质储存罐可服役 10 年以上^[1]。另外，铜合金（如 CuCrZr）具有高热导率、较高的强度、较好的热稳定性和耐中子辐照性能，是未来聚变堆水冷偏滤器的首要候选热沉材料^[2]。偏滤器水冷回路中的冷却剂或乏燃料深层地质储存罐中的放射性废液在电离辐射的作用下发生辐射分解，生成 e_{aq}^- 、 $\cdot\text{H}$ 、 $\cdot\text{OH}$ 、 $\text{HO}_2\cdot$ 、 H_2 、 H_2O_2 和 O_2 等氧化性或还原性辐解产物^[3]。其中，分子产物 H_2O_2 、 O_2 和 H_2 对体系所处化学环境的氧化还原性起主导作用^[4]。 H_2O_2 和 O_2 的存在可以诱发铜或铜合金的腐蚀，使一定量的铜离子释放到体系中，与辐解产物发生系列化学反应，导致辐解产物浓度发生变化，进而影响体系的化学环境。对于乏燃料深层地质储存，还需要充分考虑高放废液贮存过程中溶液辐解产生的 H_2 浓度，避免高浓度 H_2 带来的氢气爆炸（简称氢爆）风险。因此，在研究铜与铜合金的辐射腐蚀控制以及评

估储存罐氢爆风险时，考虑含铜离子水溶液辐解产生的 H_2O_2 、 O_2 和 H_2 的影响是十分必要的。

关于铜与铜合金在电离辐射场下的腐蚀研究，国内外已经有一些报道。Ibrahim 等^[5]研究了核废料铜容器的腐蚀，结果表明，在深层地质环境中铜主要发生不均匀的点蚀，而一般不发生应力腐蚀开裂。Soroka 等^[6]研究了纯水中铜的 γ 辐照诱导腐蚀机理，指出 γ 辐照可以促进铜表面的 Cu_2O 薄膜向 CuO 转化。朱卉平等^[7]建立了聚变堆 CuCrZr 合金腐蚀模型并进行了实验验证，模型可靠性良好，但模型只考虑了流速和溶解氧浓度对腐蚀速率的影响，未考虑辐解产生的 H_2O_2 和 O_2 的影响。另外，这些研究主要针对的是水辐解对材料腐蚀的影响，未考虑材料腐蚀产生的铜离子释放到辐解体系之中后对辐解反应的影响。针对含铜离子水溶液辐解行为的研究较少，基础数据相对匮乏，难以有效模拟各种条件下辐解产物的生成情况及对材料腐蚀的影响。因此，研究含铜离子水溶液辐解行为并建立动力学模型将有利于促进铜与铜合金的腐蚀控制以及乏燃料深层地质储存罐氢爆风险评估等领域的发展。

本工作中，我们开展了含铜离子水溶液 γ 辐解实验，探究了在不同吸收剂量、吸收剂量率和 Cu^{2+} 浓度下 H_2O_2 、 O_2 和 H_2 的生成情况，然后，以水辐解反应动力学和气液两相传质双膜理论为基础，构建了含铜离子水溶液辐解模型，通过对比实验数据与模型模拟结果，证明了模型的有效性和正确性。最后，运用该模型模拟了 C^{6+} 离子辐照下含铜离子水溶液辐解行为，对比文献报道的实验数据，证明了模型具备可扩展性。

1 含铜离子水溶液 γ 辐解实验

1.1 试剂与仪器

硫酸铜(CuSO_4 , $\geq 98.0\%$)、碘化钾(KI, $\geq 99.0\%$)、邻苯二甲酸氢钾($\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$, $\geq 96.0\%$)、硫酸(H_2SO_4 , $\geq 98.0\%$)、氢氧化钠(NaOH , $\geq 96.0\%$)、四水合钼酸铵($\text{H}_{24}\text{Mo}_7\text{N}_6\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\geq 96.0\%$)、过氧化氢(H_2O_2 , 30%)购自国药集团化学试剂有限公司。氩气($\geq 99.9999\%$)、氢气($\geq 99.9999\%$)、氧气($\geq 99.9999\%$)购自南京上元工业气体厂。所有试剂使用前均无纯化处理。

用于配制溶液的超纯水($18.25 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$)由Kertone Lab VIP®超纯水机生产。溶液的pH由PHSJ-3F型pH计(上海雷磁仪器)测定。辐解产物的紫外可见吸收光谱由UV-vis分光光度计测定(UV-2600, Shimadzu)。气体产物含量由GC-2014气相色谱仪(Shimadzu)测定，待测气体通过进样针(Hamilton)进样。

1.2 方法

1.2.1 样品制备与辐照

将石英封管用铬酸洗液(60 g $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ +100 mL 浓硫酸+500 mL H_2O)浸泡24 h以上，洗净烘干备用。配制相同pH(4.25)、不同浓度(1~21 $\mu\text{mol/L}$)的硫酸铜溶液，取25 mL溶液装入石英封管，通氩气30 min以上，迅速封管。将制备好的样品置于活度为 5.55×10^{14} Bq (15 kCi)的 ^{60}Co 辐射场中进行辐照，吸收剂量范围为0.45~1.80 kGy，吸收剂量率范围为1.40~46.93 Gy/min，辐照完成后取出样品，测定 H_2O_2 及气相中 H_2 、 O_2 的浓度。

1.2.2 产物测定

H_2O_2 光谱测定：使用Ghormley法^[8]测定 H_2O_2 浓度。其原理是： H_2O_2 在钼酸铵催化下将 I^- 氧化为 I_3^- ， I_3^- 在352 nm处有最大吸收峰，摩尔消光系数

为25 500 $\text{mol}/(\text{L}\cdot\text{cm})$ ^[8]。测量步骤大致如下：往25 mL棕色容量瓶中加入5 mL显色剂A(碘化钾, 66 g/L; 氢氧化钠, 2 g/L; 四水合钼酸铵, 0.2 g/L)和5 mL显色剂B(邻苯二甲酸氢钾, 20 g/L)，再加入10 mL待测液，定容摇匀后静置15 min以上，测定352 nm处的吸光度。

气相中 H_2 、 O_2 的测定：用进样针抽取石英封管气相部分1 mL气体，注入气相色谱进样口中，以氩气为载气(流速为40 mL/min)，在TCD检测器温度80 $^\circ\text{C}$ 、5 A填充柱温度70 $^\circ\text{C}$ 下分离待测气体，通过峰面积求得气相中 H_2 、 O_2 的浓度。

2 数学建模过程

在辐射场中，电离辐射入射到含铜离子水溶液中时在径迹上发生能量沉积，使水分子发生激发和电离，形成激发态水分子、慢化电子，并分布于径迹周围的云团中。随后激发态水分子和慢化电子分别发生解离和溶剂化，生成 $\cdot\text{H}$ 、 $\cdot\text{OH}$ 、 H_3O^+ 和 e_{aq}^- 等辐解产物，这些辐解产物在云团中发生一系列化学反应并逐渐扩散出云团，在大约100 ns整个体系达到均相^[3]。另外，对于存在气液两相的体系，辐解过程中产生的气体将从液相扩散到气相，最终形成动态平衡。因此，含铜离子水溶液辐解计算模型的建模应对上述辐解过程和气液两相传质过程完成数学表达并求解，模型组成包括辐解产物的辐射化学产额(G 值)、反应方程集及速率常数、气液两相传质模型和其他物理参数(吸收剂量率、温度、pH等)等。

2.1 辐射化学产额(G 值)

辐射化学产额(G 值)定义为物质每吸收100 eV能量在物质中所引起化学变化的分子数、离子数、自由基数或电子数等^[9]，反映了辐解过程中各辐解产物的生成情况，与射线的传能线密度(LET)值及温度等因素有关。本模型采用了25 $^\circ\text{C}$ 下 γ 射线及 C^{6+} 离子(1 110 MeV)辐照的 G 值(表1)。特定射线辐照下辐解产物的生成速率^[10]见式(1)。

$$R_i^{\text{yield}} = \frac{G_i \cdot D_R \cdot F \cdot \rho}{100 N_A} \quad (1)$$

式中： G_i 为辐解产物 i 的 G 值，100 eV^{-1} ； D_R 为吸收剂量率，Gy/s； F 为单位转换因子； ρ 为密度， g/cm^3 ； N_A 为阿伏伽德罗常数， mol^{-1} 。

表1 25 °C下γ射线及C⁶⁺离子辐照水辐解产物的G值(100 eV⁻¹)^[11-13]
Table 1 G-values of water radiolysis products irradiated by γ-rays and C⁶⁺ at 25 °C^[11-13]

射线种类 Ray categories	G(e _{aq} ⁻)	G(H ₂ O ₂)	G(H ₂)	G(·OH)	G(·H)	G(HO ₂ ·)
γ射线 γ-ray	2.63	0.68	0.45	2.72	0.55	0.00
C ⁶⁺ 离子 C ⁶⁺ ion	0.74	0.91	0.83	0.97	0.48	0.03

注:考虑到物料平衡,G(·H)通过物料平衡方程G(·H) = G(·OH) + 2G(H₂O₂) - G(e_{aq}⁻) - 2G(H₂) + 3G(HO₂·)求得。

Note: Considering the mass balance, G(·H) is obtained by the mass balance equation G(·H) = G(·OH) + 2G(H₂O₂) - G(e_{aq}⁻) - 2G(H₂) + 3G(HO₂·).

2.2 反应方程集及速率常数

辐解产物之间、辐解产物与Cu²⁺离子发生反应生成一系列次级产物,随后次级产物又参与各种反应,形成一套复杂的反应方程集,其中,纯水辐解反应33个^[14],与Cu²⁺离子相关的反应9个(表2)。反应方程集中涉及的所有物种通过化学反应生成或消耗的速率^[10]见式(2)。

$$R_i^c = \sum_{j=1}^N \sum_{m,s=1}^M k_j c_s c_m - c_i \sum_{j=1}^N \sum_{s=1}^M k_j c_s \quad (2)$$

式中: k_j为物种s与m之间或s与i之间反应的速率常数(一级反应: /s; 二级反应: L/(mol·s)); c_m、c_s和c_i分别为物种m、s和i的浓度, mol/L; N为反应方程式总数; M为反应方程集涉及的物种数。

表2 含铜离子水溶液辐解计算模型中的部分反应方程集(25 °C)^[15-22]
Table 2 Reaction sets for the radiolysis model of aqueous solution containing copper ions^[15-22]

序号 No.	反应方程式 Reaction equation	反应速率常数 Reaction rate constant
1	e _{aq} ⁻ + Cu ²⁺ → Cu ⁺	3.30×10 ¹⁰
2	·H + Cu ²⁺ → H ⁺ + Cu ⁺	9.10×10 ⁷
3	Cu ⁺ + O ₂ → Cu ²⁺ + O ₂ ⁻	0.42
4	Cu ²⁺ + O ₂ ⁻ → Cu ⁺ + O ₂	8.00×10 ⁹
5	Cu ⁺ + ·OH → Cu ²⁺ + OH ⁻	3.00×10 ⁹
6	Cu ²⁺ + HO ₂ · → Cu ⁺ + O ₂ + H ⁺	1.00×10 ⁸
7	O ₂ ⁻ + Cu ⁺ + 2H ⁺ → Cu ²⁺ + H ₂ O ₂	1.98×10 ⁹
8	Cu ⁺ + HO ₂ · + H ⁺ → Cu ²⁺ + H ₂ O ₂	2.30×10 ⁹
9	Cu ⁺ + H ₂ O ₂ → Cu ²⁺ + ·OH + OH ⁻	180

注: 一级反应, /s; 二级反应, L/(mol·s)。

Note: first-order reaction, /s; second-order reaction, L/(mol·s)。

2.3 气液两相传质模型

气液两相传质过程的模拟以双膜理论^[23](图1)为基础。传质过程中,相界面上存在呈滞流状态的气相膜和液相膜,气体以分子扩散的形式通过双膜,且传质阻力仅存在于膜层中。对于气体i,液相、气相中气体传质速率见式(3)、(4)。

$$\frac{dc_{aq}^i}{dt} = -\frac{V_g}{V_{aq}} \times \frac{A_{int}}{V_{aq}} \times v_{int}^i \times c_{aq}^i(t) \left(1 - k_H^i \times \frac{T}{12.2} \times \frac{c_g^i(t)}{c_{aq}^i(t)} \right) \quad (3)$$

$$\frac{dc_g^i}{dt} = -\frac{dc_{aq}^i}{dt} \quad (4)$$

式中: c_{aq}ⁱ(t)、c_gⁱ(t)分别为液相、气相中气体i的浓度, mol/L; V_g、V_{aq}分别为气、液两相体积, L; A_{int}为传质面积, m²; v_{int}ⁱ为界面传质系数; k_Hⁱ为气体i的亨利定律常数, mol/(L³·Pa); T为热力学温度, K。

界面传质系数v_{int}ⁱ可通过公式(5)计算。

$$\frac{1}{v_{int}^i} = \frac{1}{D_{aq}^i} + \frac{K_p^i}{D_g^i} \quad (5)$$

式中： D_{aq}^i 、 D_g^i 分别为气体*i*在液相和气相中的扩散系数， cm^2/s ； δ_{aq} 、 δ_g 分别为液相膜和气相膜的厚度， cm ^[24]。

气液两相传质模型使用的所有参数如表3所

示。根据式(1)~(4)构造微分方程组并求取全正解集，即得含铜离子水溶液辐解体系各物种浓度随时间的变化情况。

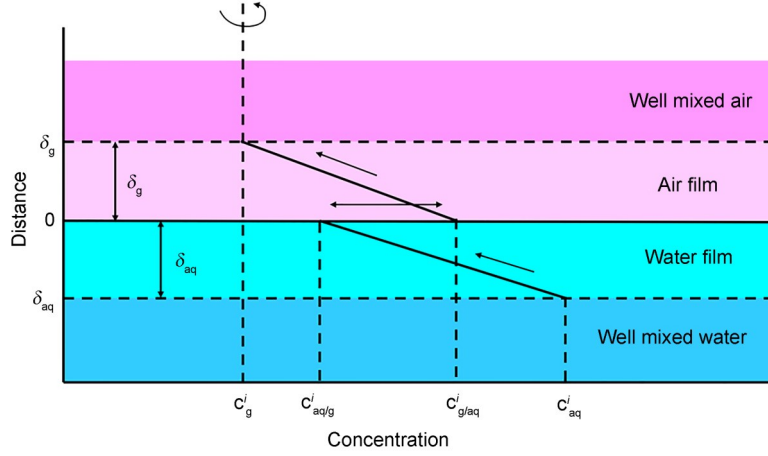


图1 双膜理论传质模型结构示意图

Fig.1 Schematic diagram of mass transfer model of two-film theory

表3 气液两相传质模型参数汇总表(25 °C)^[25-29]

Table 3 Summary table of parameters of gas-liquid mass transfer model^[25-29]

参数 Parameter	V_g	V_{aq}	A_{int}	$K_H^{H_2}$	$K_H^{O_2}$	δ_{aq}
数值 Value	0.013 L	0.015 L	$6.11 \times 10^{-4} \text{ m}^2$	$1.25 \times 10^{-8} \text{ mol}/(\text{L}^3 \cdot \text{Pa})$	$7.75 \times 10^{-9} \text{ mol}/(\text{L}^3 \cdot \text{Pa})$	0.047 cm
参数 Parameter	T	$D_g^{H_2}$	$D_{aq}^{H_2}$	$D_g^{O_2}$	$D_{aq}^{O_2}$	δ_g
数值 Value	298.15 K	$0.785 \text{ cm}^2/\text{s}$	$5.11 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$	$0.602 \text{ cm}^2/\text{s}$	$2.42 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$	0.912 cm

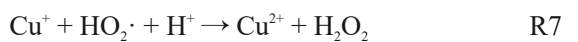
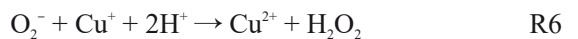
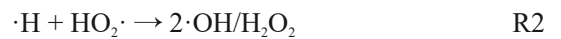
3 结果与讨论

3.1 吸收剂量对含铜离子水溶液辐解的影响

为探究含铜离子水溶液在 γ 场中不同吸收剂量下的辐解行为，将浓度为 $6 \mu\text{mol/L}$ 、pH为4.25的 CuSO_4 溶液置于 γ 场中辐照（吸收剂量率为 $3.76 \text{ Gy}/\text{min}$ ，气相中 O_2 起始浓度为 $9.04 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ ），体系吸收剂量为 $0.45 \sim 1.80 \text{ kGy}$ 。辐照后体系的 H_2O_2 及气相中 H_2 、 O_2 的浓度随吸收剂量的变化与辐解模型模拟结果的对比如图2所示。

H_2O_2 及气相中 H_2 的浓度随着吸收剂量的增加先增大，后趋于稳态，而气相中 O_2 的浓度基本不受吸收剂量的影响。模型的模拟结果与实验数据吻合程度良好，说明本计算模型可以准确重现不同吸收剂量下含铜离子水溶液的辐解行为。另外， Cu^{2+} 对 H_2O_2 、气相中 H_2 的生成起到促进作用，对气

相中 O_2 的生成基本没有影响。这是因为体系中一部分 Cu^{2+} 在辐解过程中被 e_{aq}^- 和 $\cdot\text{H}$ 还原成 Cu^+ （R4、R5）， Cu^+ 化学性质不稳定，迅速与体系中的 O_2^- 和 $\text{HO}_2\cdot$ 反应生成 H_2O_2 （R6、R7），最终表现为 Cu^{2+} 对 H_2O_2 的生成有促进作用。而 Cu^+ 对 O_2^- 和 $\text{HO}_2\cdot$ 的消耗使得 $\cdot\text{H}$ 复合生成 H_2 （R1）的竞争反应R2、R3受到削弱，最终促进了 H_2 的生成。由于辐解前后气相中 O_2 浓度的变化量远小于起始浓度，气相中 O_2 的平衡浓度随吸收剂量的增大并无明显变化。



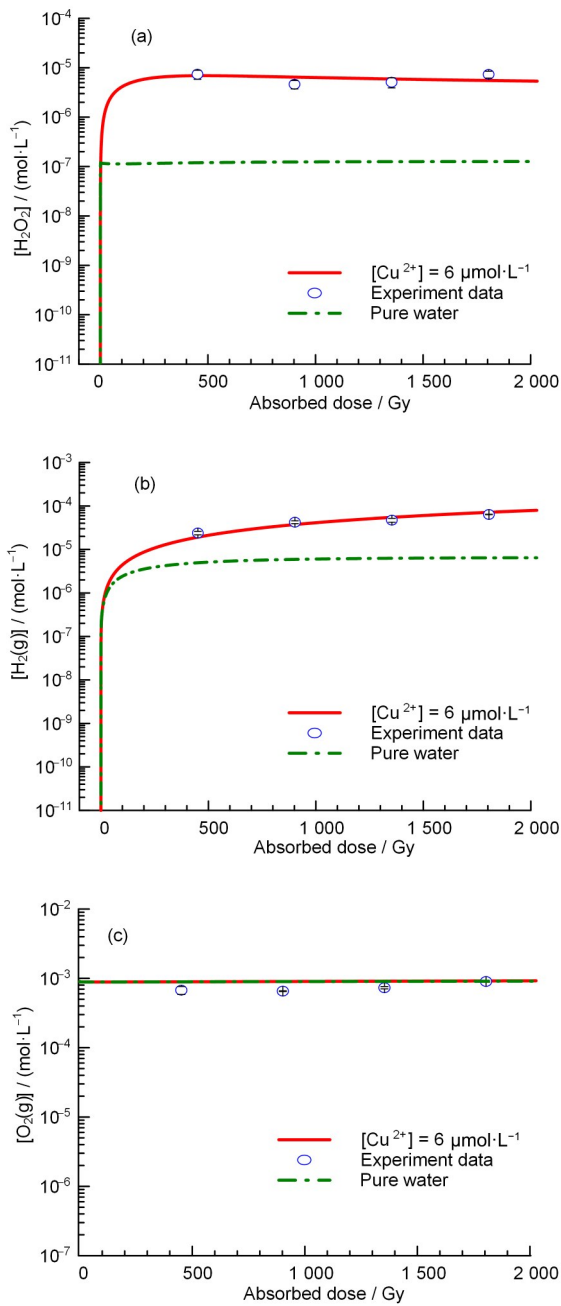


图2 不同吸收剂量下 H_2O_2 (a)及气相中 H_2 (b)、 O_2 (c)的浓度

Fig.2 Concentration of H_2O_2 (a), H_2 (g) (b), and O_2 (g) (c) produced by the radiolysis of aqueous solution containing copper ions under different absorption doses

3.2 吸收剂量率对含铜离子水溶液辐解的影响

为探究吸收剂量率对含铜离子水溶液辐解的影响，将浓度为 $6 \mu\text{mol/L}$ 、pH 为 4.25 的 CuSO_4 溶液置于 γ 场中以不同的吸收剂量率 (1.40 Gy/min、3.76 Gy/min、6.58 Gy/min、12.75 Gy/min、31.03 Gy/min 和 46.93 Gy/min) 辐照相同的吸收剂

量 (0.9 kGy)，气相中 O_2 起始浓度为 $9.04 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ 。如图 3 所示，模型的模拟结果与实验数据吻合程度良好，说明本计算模型可以准确模拟不同吸收剂量率下含铜离子水溶液的辐解行为。

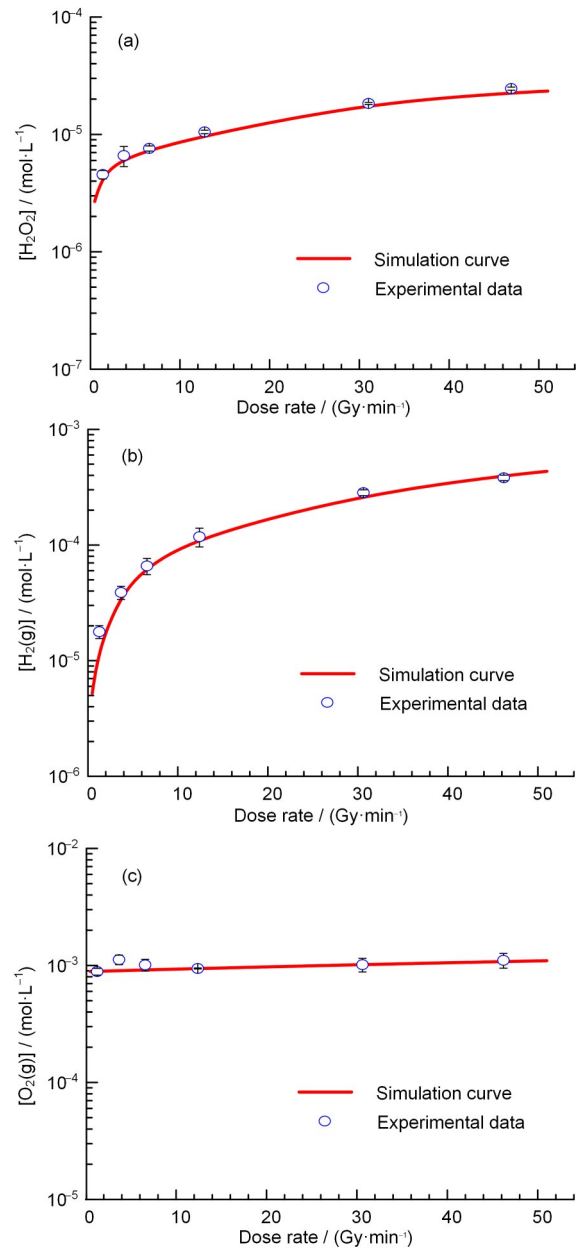


图3 不同吸收剂量率下 H_2O_2 (a)及气相中 H_2 (b)、 O_2 (c)的浓度

Fig.3 Concentration of H_2O_2 (a), H_2 (g) (b), and O_2 (g) (c) produced by the radiolysis of aqueous solution containing copper ions under different absorption dose rates

在吸收剂量率 1.40~46.93 Gy/min 范围内， H_2O_2 、气相中 H_2 的平衡浓度随着吸收剂量率的增大而升高，而气相中 O_2 的平衡浓度基本不受吸收剂量率的影响。这是因为在体系辐解过程中，吸

收剂量率大，可能造成一定程度的云团重叠，促使云团内自由基产物（ $\cdot\text{H}$ 、 $\cdot\text{OH}$ 及 $\text{HO}_2\cdot$ ）浓度升高，自由基复合反应（R1、R8）加剧，且 $\cdot\text{H}$ 与 $\text{HO}_2\cdot$ 扩散到云团外后与 Cu^{2+} 和 Cu^+ 发生一系列反应（R5、R6、R7），促进了分子辐解产物的生成，最终表现为 H_2O_2 、气相中 H_2 的平衡浓度随吸收剂量率的增大而升高。而辐解前后气相中 O_2 浓度的变化量远小于起始浓度，导致气相中 O_2 的平衡浓度随吸收剂量率的增大并无明显变化。



3.3 Cu^{2+} 浓度对含铜离子水溶液辐解的影响

为探究 Cu^{2+} 浓度对含铜离子水溶液辐解的影响，将浓度分别为 $1 \mu\text{mol/L}$ 、 $6 \mu\text{mol/L}$ 、 $11 \mu\text{mol/L}$ 、 $16 \mu\text{mol/L}$ 和 $21 \mu\text{mol/L}$ ，pH均为4.25的 CuSO_4 溶液置于 γ 场中辐照4 h（吸收剂量率为 3.76 Gy/min ，气相中 O_2 起始浓度为 $9.04 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ ）。如图4所示，模型的模拟结果与实验数据吻合程度良好，说明本计算模型可以准确模拟不同 Cu^{2+} 浓度下含铜离子水溶液的辐解行为。

H_2O_2 的平衡浓度随着 Cu^{2+} 浓度的升高而略有升高，而气相中 H_2 、 O_2 的平衡浓度基本不受 Cu^{2+} 浓度的影响，即 Cu^{2+} 的存在对 H_2O_2 的生成有促进作用且随浓度升高而增强，对气相中 H_2 的生成有促进作用，但不随浓度而变化，对气相中 O_2 的生成基本无影响。 Cu^{2+} 浓度的升高一方面导致 Cu^+ 浓度升高（R4、R5），进而导致 O_2^- 和 $\text{HO}_2\cdot$ 的消耗增加（R6、R7），使得 $\cdot\text{H}$ 复合生成 H_2 （R1）的竞争反应R2、R3受到削弱，从而促进了 H_2 的生成；另一方面会促进反应R7进行，导致 $\cdot\text{H}$ 浓度下降，进而对反应R1造成一定程度上的抑制。两方面共同作用下，结果表现为 Cu^{2+} 的存在对气相中 H_2 的生成有促进作用但不随浓度变化而变化。而辐解前后气相中 O_2 浓度的变化量远小于起始浓度，导致气相中 O_2 的平衡浓度随 Cu^{2+} 浓度的升高并无明显变化。

为了评估计算模型的模拟结果与实验数据的偏离程度，我们计算了图2~4中各子图的模拟结果与实验数据的标准化平均偏差（NMB）^[30]，结果表明，标准化平均偏差的绝对值基本在1%~7%之间，最大约24%，证明了计算模型的有效性和正确性。

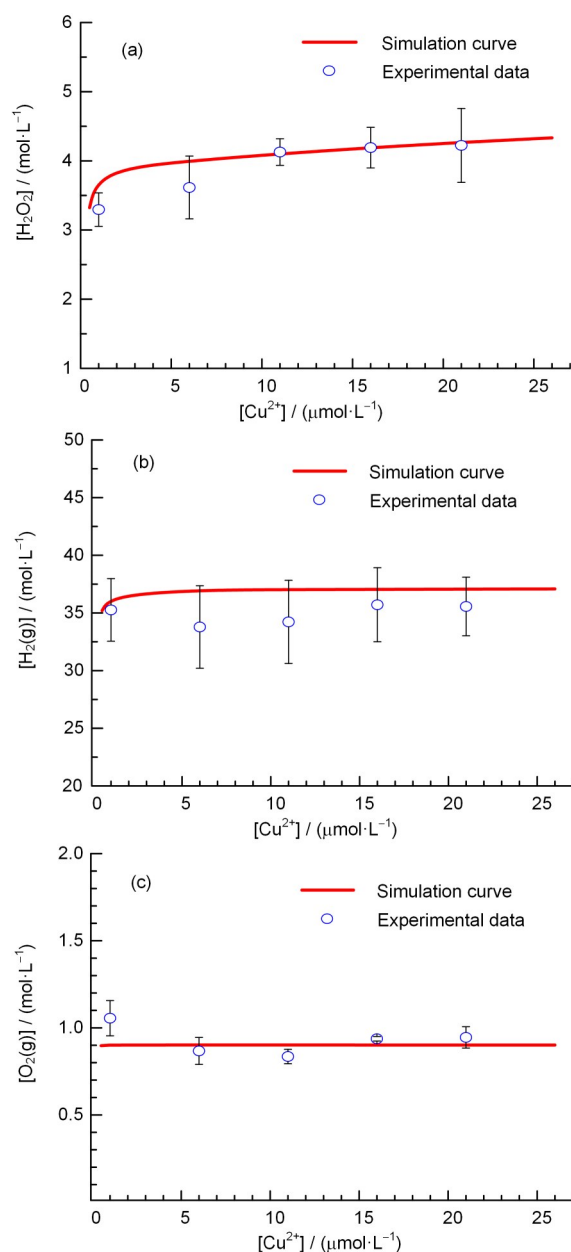


图4 不同 Cu^{2+} 浓度下 H_2O_2 (a)及气相中 H_2 (b)、 O_2 (c)的浓度
Fig.4 Concentration of H_2O_2 (a), $\text{H}_2(\text{g})$ (b), and $\text{O}_2(\text{g})$ (c) produced by the radiolysis of aqueous solution containing copper ions under different Cu^{2+} concentrations

3.4 Cu^{2+} 离子辐照下含铜离子水溶液辐解行为模拟

如前文所述，通过对比 γ 场下含铜离子水溶液辐解实验数据与含铜离子水溶液辐解计算模型的模拟结果可知，本计算模型能够完成不同因素下含铜离子水溶液的辐解反应动力学模拟，模型选取的反应方程集与参数集基本完备，可靠性得到充分验证。为了验证模型的可扩展性(即是否适用

于 γ 场以外的辐射场),这里选取了Hickel报道的在不同剂量率的 C^{6+} 离子辐照下不同浓度含铜离子水溶液及纯水辐解过程中 H_2O_2 的生成量^[3]对模型进行验证,模型根据报道的实验条件完成下述修改: G 值改为 $1\ 110\ MeV\ C^{6+}$ 离子($LET=26\ keV/\mu m$)对应的 G 值(表1); Cu^{2+} 浓度分别设为 $0\ \mu mol/L$ 、 $1\ \mu mol/L$ 和 $6\ \mu mol/L$;吸收剂量率在 $100\sim 5\ 000\ Gy/s$ 范围内变化;辐照时间设为 $5.4\ s$ 。如图5所示,模拟结果与文献值相比,标准化平均偏差约为20%,吻合程度良好,说明本模型同样适用于 C^{6+} 离子辐射场,具备可扩展性,只要根据不同辐射场对模型参数作相应修改,就能较为准确地模拟要求的辐射场下含铜离子水溶液的辐解行为。另外, C^{6+} 离子辐照下含铜离子水溶液中发生的反应与 γ 射线辐照下发生的反应类似,因此, C^{6+} 离子辐照下的规律与 γ 射线辐照下的规律一致:相同吸收剂量率下, Cu^{2+} 离子的存在对 H_2O_2 生成起促进作用,浓度越高,作用越明显;相同 Cu^{2+} 离子浓度下, H_2O_2 浓度随吸收剂量率的增大而增大。

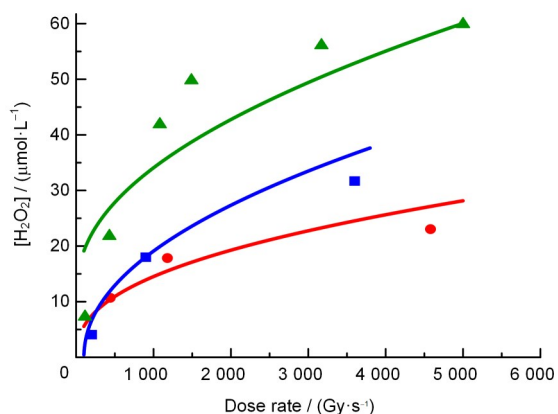


图5 C^{6+} 离子辐照下不同浓度含铜离子水溶液及纯水辐解生成 H_2O_2 文献值与模拟结果对比图(红线、蓝线、绿线分别为纯水、 $1\ \mu mol/L\ Cu^{2+}$ 溶液和 $6\ \mu mol/L\ Cu^{2+}$ 溶液的模拟结果;圆、正方形和三角形分别为纯水、 $1\ \mu mol/L\ Cu^{2+}$ 溶液和 $6\ \mu mol/L\ Cu^{2+}$ 溶液的文献值)(彩色见网络版)

Fig.5 Comparison of literature values and simulation results of H_2O_2 generated by aqueous solution containing copper ions radiolysis and water radiolysis under C^{6+} ion irradiation (red line, blue line and green line are corresponding to the simulation results of pure water, $1\ \mu mol/L\ Cu^{2+}$ solution and $6\ \mu mol/L\ Cu^{2+}$ solution, respectively; circle, square and triangle are corresponding to the reference values of pure water, $1\ \mu mol/L\ Cu^{2+}$ solution and $6\ \mu mol/L\ Cu^{2+}$ solution, respectively)(color online)

4 结论

本文开展了含铜离子水溶液 γ 辐解实验,探究了不同吸收剂量、吸收剂量率和 Cu^{2+} 浓度对辐解产

生 H_2O_2 、 O_2 和 H_2 的影响,然后以水辐解反应动力学和气液两相传质双膜理论为基础,构建了含铜离子水溶液辐解计算模型,通过对比实验数据与模型模拟结果,证明了模型的有效性和正确性,最后运用该模型模拟了 C^{6+} 离子辐照下含铜离子水溶液辐解行为,对比文献报道的实验数据,证明了模型具备可扩展性。结果表明:本模型能够较为准确地重现 γ 射线和 C^{6+} 离子辐射场下含铜离子水溶液的辐解行为,具备可靠性和良好的可扩展性; H_2O_2 、气相中 H_2 的浓度随着吸收剂量的增加先增大后趋于稳态,而气相中 O_2 的浓度基本不受吸收剂量的影响; Cu^{2+} 对 H_2O_2 、气相中 H_2 的生成起到促进作用,对气相中 O_2 的生成基本没有影响,并且随着 Cu^{2+} 浓度升高,对 H_2O_2 生成的促进作用增强,对气相中 H_2 生成的促进作用基本没有变化; H_2O_2 、气相中 H_2 的平衡浓度随着吸收剂量率的增大而升高,而气相中 O_2 的平衡浓度基本不受吸收剂量率的影响。本工作有望为铜与铜合金的腐蚀控制以及乏燃料深层地质储存罐氢爆风险评估等领域提供重要参考和指导。

作者贡献声明 林铭章提出了本工作的研究思路并全程把关;林蕴良完成了本工作的实验、模型构建与数据整理分析;郭子方对实验操作与模型构建进行了指导;林子健和周煜筑协助了一部分实验与模拟;吴志豪和张鹏对本文进行了校对和语言修改;所有作者均已阅读并认可该论文最终版的所有内容。

参考文献

- King F, Ahonen L, Taxén C, *et al.* Copper corrosion under expected conditions in a deep geologic repository [R/OL]. (2001-12-19) [2023-02-10]. http://www.ski.se/dynamaster/file_archive/011219/7958921098/01%2d40.pdf.
- 彭吴擎亮, 李强, 常永勤, 等. 核聚变堆偏滤器热沉材料研究现状及展望[J]. 金属学报, 2021, 57(7): 831-844. DOI: 10.11900/0412.1961.2020.00376. PENG Wuqingliang, LI Qiang, CHANG Yongqin, *et al.* A review on the development of the heat sink of the fusion reactor divertor[J]. Acta Metallurgica Sinica, 2021, 57(7): 831-844. DOI: 10.11900/0412.1961.2020.00376.
- Spothem-Maurizot M, Mostafavi M, Douki T, *et al.* Radiation chemistry: from basics to applications in material and life sciences[M]. Les Ulis, France: EDP

- Sciences, 2008.
- 4 Macdonald D D. Viability of hydrogen water chemistry for protecting In-vessel components of boiling water reactors[J]. Corrosion, 1992, **48**(3): 194-205. DOI: 10.5006/1.3315925.
 - 5 Ibrahim B, Zagidulin D, Smith J M, *et al.* Radiolytic corrosion of Cu nuclear waste containers[C]//Canadian Nuclear Society: 17th International conference in environmental degradation of materials in nuclear power systems — Water reactors. New York: Curran Associates, Inc. 2015: 1878-1891.
 - 6 Soroka I, Chae N, Jonsson M. On the mechanism of γ -radiation-induced corrosion of copper in water[J]. Corrosion Science, 2021, **182**: 109279. DOI: 10.1016/j.corsci.2021.109279.
 - 7 朱卉平, 刘旭东, 陈嘉威, 等. 聚变堆用 CuCrZr 合金腐蚀模型研究及实验验证[J]. 核技术, 2020, **43**(11): 80-86. DOI: 10.11889/j.0253-3219.2020.hjs.43.110602.
ZHU Huiping, LIU Xudong, CHEN Jiawei, *et al.* Study on corrosion model and experimental verification of CuCrZr alloy for fusion reactor[J]. Nuclear Techniques, 2020, **43**(11): 80-86. DOI: 10.11889/j.0253-3219.2020.hjs.43.110602.
 - 8 Joseph J M, Choi B S, Yakabuskie P, *et al.* A combined experimental and model analysis on the effect of pH and $O_2(aq)$ on γ -radiolytically produced H_2 and H_2O_2 [J]. Radiation Physics and Chemistry, 2008, **77**(9): 1009-1020. DOI: 10.1016/j.radphyschem.2008.06.001.
 - 9 彭静. 辐射化学基础教程[M]. 北京: 北京大学出版社, 2015: 3.
PENG Jing. Basic course in radiation chemistry[M]. Beijing: Peking University Press, 2015: 3.
 - 10 Urquidi-Macdonald M, Pitt J, Macdonald D D. The impact of radiolytic yield on the calculated ECP in PWR primary coolant circuits[J]. Journal of Nuclear Materials, 2007, **362**(1): 1-13. DOI: 10.1016/j.jnucmat.2006.10.012.
 - 11 Elliot A J, Bartels D M. The reaction set, rate constants and g-values for the simulation of the radiolysis of light water over the range 20 °C to 350 °C based on information available in 2008[R]. Ontario: Atomic Energy of Canada Limited, 2009.
 - 12 Mozumder A, Hatano Y. Charged particle and photon interactions with matter: chemical, physicochemical, and biological consequences with applications[M]. New York: Marcel Dekker, 2004.
 - 13 Yamashita S, Katsumura Y, Lin M, *et al.* Water radiolysis with heavy ions of energies up to 28 GeV: 1. Measurements of primary g values as track segment yields[J]. Radiation Physics and Chemistry, 2008, **77**(4): 439-446. DOI: 10.1016/j.radphyschem.2008.05.037.
 - 14 Macdonald D D, Urquidi-Macdonald M. Thin-layer mixed-potential model for the corrosion of high-level nuclear waste canisters[J]. Corrosion, 1990, **46**(5): 380-390. DOI: 10.5006/1.3585122.
 - 15 Pham A N, Xing G W, Miller C J, *et al.* Fenton-like copper redox chemistry revisited: hydrogen peroxide and superoxide mediation of copper-catalyzed oxidant production[J]. Journal of Catalysis, 2013, **301**: 54-64. DOI: 10.1016/j.jcat.2013.01.025.
 - 16 Shen J Q, Griffiths P T, Campbell S J, *et al.* Ascorbate oxidation by iron, copper and reactive oxygen species: review, model development, and derivation of key rate constants[J]. Scientific Reports, 2021, **11**(1): 7417. DOI: 10.1038/s41598-021-86477-8.
 - 17 Lee H, Lee H J, Seo J, *et al.* Activation of oxygen and hydrogen peroxide by copper(II) coupled with hydroxylamine for oxidation of organic contaminants[J]. Environmental Science & Technology, 2016, **50**(15): 8231-8238. DOI: 10.1021/acs.est.6b02067.
 - 18 Pham A N, Rose A L, Waite T D. Kinetics of Cu(II) reduction by natural organic matter[J]. The Journal of Physical Chemistry A, 2012, **116**(25): 6590-6599. DOI: 10.1021/jp300995h.
 - 19 Mulac W A, Meyerstein D. Properties of copper(II) hydride formed in the reaction of aquacopper(I) ions with hydrogen atoms. A pulse radiolytic study[J]. Inorganic Chemistry, 1982, **21**(5): 1782-1784. DOI: 10.1021/ic00135a017.
 - 20 Xing G W, Pham A N, Miller C J, *et al.* pH-dependence of production of oxidants (Cu(III) and/or HO \cdot) by copper-catalyzed decomposition of hydrogen peroxide under conditions typical of natural saline waters[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2018, **232**: 30-47. DOI: 10.1016/j.gca.2018.04.016.
 - 21 Deguillaume L, Leriche M, Desboeufs K, *et al.* Transition metals in atmospheric liquid phases: sources, reactivity, and sensitive parameters[J]. Chemical Reviews, 2005, **105**(9): 3388-3431. DOI: 10.1021/cr040649c.
 - 22 Buxton G V, Greenstock C L, Helman W P, *et al.* Critical review of rate constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals ($\cdot OH$ /

- O- in aqueous solution[J]. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 1988, **17**(2): 513-886. DOI: 10.1063/1.555805.
- 23 Schwarzenbach R P, Gschwend P M, Imboden D M. Air-organic solvent and air-water partitioning[J]. *Environmental Organic Chemistry*, 2005, **2**: 181-212. DOI: 10.1002/0471649643.ch6.
- 24 Yakabuskie P A, Joseph J M, Clara Wren J. The effect of interfacial mass transfer on steady-state water radiolysis [J]. *Radiation Physics and Chemistry*, 2010, **79**(7): 777-785. DOI: 10.1016/j.radphyschem.2010.02.001.
- 25 Fuller E N, Schettler P D, Giddings J C. New method for prediction of binary gas-phase diffusion coefficients[J]. *Industrial & Engineering Chemistry*, 1966, **58**(5): 18-27. DOI: 10.1021/ie50677a007.
- 26 Blunden J, Aneja V P, Overton J H. Modeling hydrogen sulfide emissions across the gas—liquid interface of an anaerobic swine waste treatment storage system[J]. *Atmospheric Environment*, 2008, **42**(22): 5602-5611. DOI: 10.1016/j.atmosenv.2008.03.016.
- 27 Sander R. Compilation of Henry's law constants (version 4.0) for water as solvent[J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2015, **15**(8): 4399-4981. DOI: 10.5194/acp-15-4399-2015.
- 28 付博, 袁希钢, 张会书, 等. 伴有 Rayleigh 对流的气液传质理论 [J]. *化工学报*, 2013, **64**(S1): 21-25. DOI: 10.3969/j.issn.0438-1157.2013.z1.003.
- FU Bo, YUAN Xigang, ZHANG Huishu, *et al.* Gas-liquid mass transfer theory accompanied by Rayleigh convection[J]. *CIESC Journal*, 2013, **64**(S1): 21-25. DOI: 10.3969/j.issn.0438-1157.2013.z1.003.
- 29 卡尔 L, 约斯. Matheson 气体数据手册[M]. 陶鹏万, 黄建彬, 朱大方, 译. 北京: 化学工业出版社, 2003: 977-981.
- Yaws C L. Matheson gas data book[M]. TAO Pengwan, HUANG Jianbin, ZHU Dafang, Tran. Beijing: Chemical Industry Press, 2003: 977-981.
- 30 Sánchez-Ccoyllo O R, Ordoñez-Aquino C G, Muñoz Á G, *et al.* Modeling study of the particulate matter in Lima with the WRF-chem model: case study of April 2016[J]. *International Journal of Applied Engineering Research*, 2018, **13**(11): 10129-10141. DOI: 10.37622/ijaer/13.11.2018.10129-10141.