

聚变能源中的氚化学与氚工艺研究进展及展望

赵林杰,肖成建,龙兴贵*,陈志林,侯京伟,龚宇,
冉光明,王和义,彭述明

中国工程物理研究院核物理与化学研究所,四川绵阳 621999

摘要:核聚变被认为是人类社会未来的理想能源,对社会、经济的可持续发展具有重要的战略意义。氘氚聚变反应具有反应截面大、反应速率高、点火温度低及释放能量大等优点,是目前聚变研究的主要目标,而高效的氘氚燃料循环工艺与技术是实现聚变能源商业应用的基础。本文主要介绍氘氚燃料循环所涉及的等离子体排灰气中氚的快速回收、氚的增殖与提取、大规模氢同位素分离、氚测量等相关氚化学与氚工艺的研究进展及展望,以期对未来聚变能源氚工厂相关技术的研究提供借鉴和参考。

关键词:聚变能源;氚化学与氚工艺;氚工厂;氘氚燃料循环

中图分类号:TL642;O615.11 **文献标志码:**A **文章编号:**0253-9950(2019)01-0040-20

doi:10.7538/hhx.2019.41.01.0040

Progress of Tritium Chemistry and Technology in Fusion Energy

ZHAO Lin-jie, XIAO Cheng-jian, LONG Xing-gui*, CHEN Zhi-lin, HOU Jing-wei,
GONG Yu, RAN Guang-ming, WANG He-yi, PENG Shu-ming

Institute of Nuclear Physics and Chemistry, China Academy of Engineering Physics, Mianyang 621999, China

Abstract: To realize controlled fusion on the earth has been a dream of human being. Owing to extensive research and development, the fusion reaction of D and T seems to be realized. However, to realize a D-T fusion reactor as an energy source, lots of engineering issues still remain to be solved. Among all, T-relating issues are quite important, because T is radioactive and its resources are quite limited. In this paper, tritium chemistry and technology to establish the D-T reactor as an energy source are summarized.

Key words: fusion energy; tritium chemistry and technology; tritium plant; D-T fuel cycle

第一代聚变反应堆以1:1氘-氚为燃料,必须靠内部生产氚来供应氘氚聚变的氚消耗,才可实现“氚自持”。由于氘氚能耗低,每个聚变能源堆均必须拥有一个巨大的、安全而高效的氚工厂,用来处理大量的氢同位素。因此,针对聚变反应

堆氘氚燃料生产、氘氚燃料净化、同位素分离、增殖氚的高效提取等氚化学与氚工艺技术是实现聚变能商业应用的基础,对于推动核聚变能的健康发展将发挥重要作用。

早期聚变堆氘氚燃料循环工艺开发在美国以

收稿日期:2018-09-20;修订日期:2018-11-30

基金项目:国家重点研发计划资助项目(2017YFE0301600)

作者简介:赵林杰(1989—),男,河南遂平人,博士,核燃料循环与材料专业,E-mail: zhaolinjie@caep.cn

* 通信联系人:龙兴贵(1968—),男,四川武胜人,研究员,从事氢同位素化学与工艺学研究,E-mail: xingguil@caep.cn

洛斯阿拉莫斯国家实验室(Los Alamos National Laboratory, LANL)为中心,为展示处理聚变堆等离子体废气的燃料循环过程,及下一代聚变装置的个人和环境保护系统,建起了综合性装置 Tritium Systems Test Assembly (TSTA)^[1-2]。TSTA 于 1977 年建造,1981 年投入运行。为不断提高氦操作量,1986 年 9 月和 12 月进行两次综合性实验,1987 年达到 100 g。美国的阿贡国家实验室(Argonne National Laboratory, ANL)、普林斯顿大学(Princeton University)、日本原子能研究所(Japan Atomic Energy Research Institute, JAERI)、欧洲的 Culham Centre for Fusion Energy (CCFE)和加拿大的 Ontario Hydro 等机构的氦工艺技术均与 TSTA 有密切关系。1987 年 6 月,日本 JAERI 与美国能源部签署了 5 年合作协议,加入了 TSTA 项目,在经费和系统运行方面全面合作,在 TSTA 上开展了大量氦储存、含氦废气处理及氢同位素分离的验证实验。日本原子能研究所(Japan Atomic Energy Agency, JAEA,前身为 JAERI)的氦处理实验室(Tritium Processing Laboratory, TPL)于 1985 年建成,1988 年首次上氦^[3],最大上氦规模 16 克,与美国 LANL 开展联合实验。1983 年德国 Forschungszentrum Karlsruhe (FZK)决定在卡尔斯鲁厄(Karlsruhe)建立一个涉氦实验室(Tritium Laboratory Karlsruhe, TLK)^[4],满足欧洲聚变能源研究的需求,可为 JET(Joint European Torus)和 ITER(International Thermonuclear Experimental Reactor)-FEAT 等聚变装置提供支撑。1994 年首次上氦,在用氦 23 克、现役最大规模的氦工艺实验室,为 ITER 氦工厂技术研发提供原型设计。目前美国和欧盟掌握了 ITER 氦工厂系统的主要核心技术。

本文主要介绍聚变堆氦工厂涉及的氦氘燃料循环设计、等离子体排灰气处理、增殖氦回收、氢同位素分离、氦测量、氦储存等关键氦氘燃料循环工艺的研究进展,以期对未来聚变能源氦工厂相关技术的研究提供借鉴和参考。

1 氦氘燃料循环设计

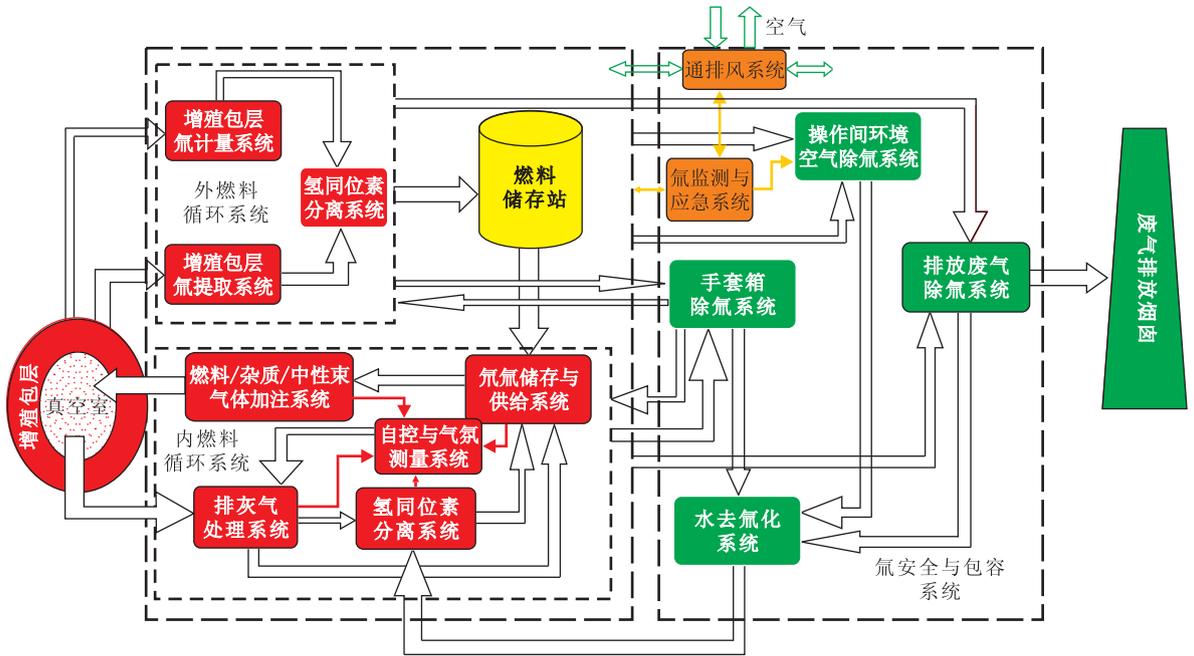
聚变堆的经济性和安全性在很大程度上取决于氦工厂的设计。一方面,氦工厂需要足够的“高效”,以实现未燃烧的氦氘燃料和增殖氦的快速回收和再循环,从而降低氦的投入成本;另一方面,氦工厂需要足够的“包容”,以减少氦的泄露和

环境排放。

ITER 将是第一个运行 1:1 氦氘等离子体的核聚变反应堆,为确保核安全,氦工厂总体设计主要基于较为成熟的氦化学与工艺技术。ITER 氦工厂氦氘燃料气体处理流程主要分为三个步骤^[5]:第一步为“净化”,即去除氦氘燃料气体中的杂质气体,得到纯的氢同位素混合气;第二步为“分离”,即对氢同位素混合气体进行分离,得到 D₂、DT 和 T₂ 等燃料级组分气体;第三步为“储存”,即对各种燃料级组分气体进行短期或长期储存。在氦的安全防护方面,ITER 采用三级包容设计:一级为工艺系统管道和容器本身;二级为工艺系统手套箱或隔离罩;三级为动态隔离的工艺操作间。在三级包容设计中,除了物理隔离外,还包含各种气氛除氦系统,例如一级和二级物理隔离之间的手套箱气氛除氦系统、二级和三级隔离之间的操作间气氛除氦系统等。

需要指出的是,ITER 氦工厂没有考虑全堆氦增殖包层的氦提取系统设计。但是,未来的聚变示范堆(DEMO)要实现氦自持,必须考虑增殖包层中的氦提取以及包层冷却剂中的氦回收问题。由于 ITER 氦工厂的规模已经达到了人们可接受的最大限度,因此如何控制 DEMO 氦工厂的规模将是氦工厂总体设计需要解决的重要问题。德国 Karlsruhe Institute of Technology(KIT)针对 EU-DEMO 开展了氦工厂总体概念设计研究,并提出了与 ITER 氦工厂截然不同的氦氘燃料气体处理流程——KALPUREX^[6-7]。该流程基于“直接内循环(DIR)”概念^[8],即在排灰气泵抽过程中实现对大部分氦氘燃料气体的分离回收,并将其直接送入加料系统,而不再进行氢同位素分离;对于剩余的小部分氦氘燃料气体(与杂质气体混合)进行净化处理以后,只需对其进行简单的除气和氦氘比调节即送入加料系统,而不对氢同位素气体进行完全分离。KALPUREX 流程采用了大胆超前的设计理念,其中涉及到的超渗透金属箔膜泵等核心技术还有待开发和可行性验证。

近年中国完成了中国聚变工程实验堆(CFETR)氦工厂的初步概念设计。CFETR 氦工厂由“内燃料循环系统”、“外燃料循环系统”和“氦安全与包容系统”构成(图 1)^[9]。内循环主要实现对等离子体排灰气中氦氘的回收以及向真空中重新注入氦氘燃料及其它杂质组分,包括燃料储存与供给(SDS)、排灰气处理(TEP)、氢同位素分离

图1 CFETR 氚工厂的初步概念设计^[9]Fig. 1 Diagram of tritium plant^[9]

(ISS)、气氟分析测量(ANS)和自动控制(ACS)等子系统;外循环实现对增殖包层中氟的提取和测量,包括氟提取(TES)、冷却剂净化(CPS)、氟浓度测量(TMS)和氢同位素分离(ISS)等子系统;氟安全与包容实现对内、外循环系统中各种气态氟操作的物理隔离和包容、氟泄漏至环境中的应急响应以及各种环境流出物的除氟,包括氟泄漏事故应急响应(LRS)、通排风除氟(VDS)、空气除氟(ADS)、手套箱气氟除氟(GDS)以及水去氟化(WDS)等子系统。

2 排灰气中氟回收技术

聚变堆中,氟氟等离子体在反应装置内经过一段时间反应后,产物氦及其他杂质气体含量逐渐增加,需排出反应器进行净化处理。除了正常氟氟聚变运行模式产生的排灰气以外,聚变堆其他运行模式(如系统维护、壁材料净化等)也会产生含氟杂质气体,这些含氟气体也需要经过 TEP 系统处理,以回收其中的氟气。

排灰气处理工艺路线的设计取决于其中杂质气体的组成与含量,而杂质气体的具体组成及含量则与面向等离子体的材料类型以及运行模式有关。排灰气中主要包括 3 种气体:未燃烧的燃料气体(D 和 T)、聚变反应产物氦气和其他杂质气体(包括水蒸气、甲烷和其他碳氢化合物等)。

将含氟杂质气体直接分解或氧化后分解是排灰气处理的一种方法。日本 LHD 聚变装置用 ZrNi 合金粉直接分解甲烷和水,甲烷和水中氢转化为氢气,而 C 或 O 则与 Zr 结合成 ZrC 或 ZrO₂。随 ZrC 或 ZrO₂ 含量增加,ZrNi 合金的容量逐渐降低。欧洲 JET 采用氧化-铁粉分解-铀粉分解多级处理排灰气,下一步计划用催化交换膜反应器代替铀粉分解单元。甲烷和氢气在 Pd 催化剂作用下氧化成水,再分别用铁粉和铀粉分解水和未全部氧化的甲烷。经铁粉初步分解后,铀粉有极强的反应活性,与剩余的水、没被氧化的甲烷及二氧化碳均可发生不可逆反应,生成氧化物和碳化物。铁粉可经氢气还原后重复使用,而铀粉则不能再生。

日本原子能研究所(JAERI)采用氧化电解-膜反应器,分离回收甲烷和水中氟气。反应器主要由一内外附有电极的开口 Zr 基管组成,利用了高温条件下氧离子在 Zr 基氧化物陶瓷内的可传导性。甲烷和水的混合物流入电解反应器,甲烷在阳极(Zr 基管外侧)被氧化成二氧化碳和水,流入管内部,水在阴极(Zr 基管内侧)被还原成氢气。混合气中甲烷和水的体积分数分别为 1% 和 2%,运行温度 700~800 °C,甲烷和水的转化率分别为 99.8% 和 99.9%。该反应器在美国 LANL 实验室进行了验证实验,由于反应温度较低,甲烷的分解率约为 20%,提高反应温度至 1 073 K,预

计甲烷的分解率会提高到 97%。日本九州大学的 Fukada 等^[10]用 SrCeO₃ 基氧化物代替 Sr-Zr-Y 和 Ca-Zr-In 质子导体陶瓷,制备陶瓷电解池,研究了甲烷和水的电解反应,并分析了 Ni 电极表面的碳沉积,认为 SrCe_{0.95}Yb_{0.05}O₃ 陶瓷可用于聚变堆系统氟的回收。

德国 KIT 的 TEP 流程^[11-13]被称作 CAPER,主要由三级组成(如图 2^[14]所示),第一级“front-end processing”基于氢同位素在 Pd-Ag 合金膜的渗透,处理大量排灰气气体,达到氢同位素与杂

质气体的初步分离,除氟因子为 20~30;第二级“impurity processing”基于非均相催化裂解反应和相转换反应,对杂质气体进行处理,回收烷烃和水中氟,处理后除氟因子达到 10⁴;第三级“final clean-up”基于 TLK 提出的 PERMCAT 工艺,进行逆流的氢同位素交换,在该级处理后排灰气最终除氟因子可达 10⁸。CAPER 流程在 1999 年至 2005 年之间进行了多次修改,所有单元均进行了克量级的氟验证实验,最终形成了稳定的 CAPER 流程。该流程已被 ITER 采用。

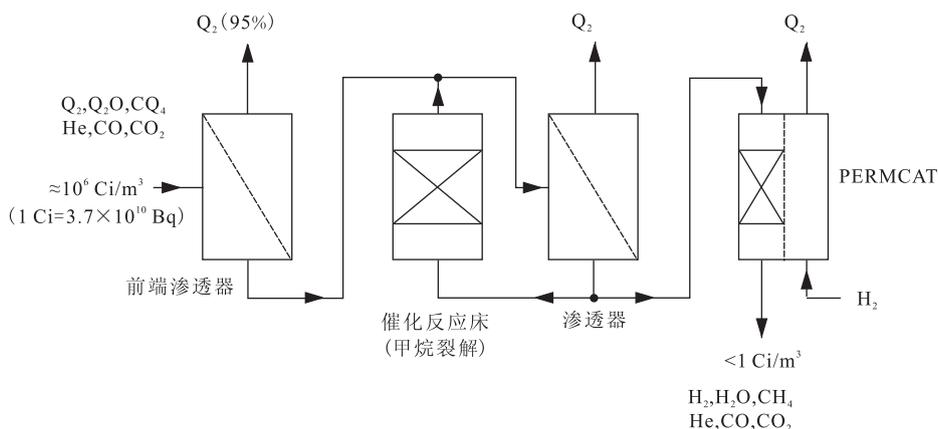


图 2 TLK 用于 TEP 系统的 CAPER 工艺流程示意图^[14]

Fig. 2 The three step CAPER process for TEP^[14]

DEMO 氟工厂有更小的尺寸和更快的处理速度。目前 ITER 所采用的低温泵技术,建造运行成本高,处理时间长,氟滞留量较大。2013 年德国 KIT 的 Day 等^[8]提出了 DIR 工艺流程。该工艺流程为:托卡马克燃烧室内燃烧后产生的排灰气气体首先被抽入到一个电离腔内,氢同位素单质气体在该腔室内部被电离成氢原子,然后经过超渗透膜,将氢同位素单质气体与杂质气体分开,超渗透膜后端接水银扩散泵,利用液体循环泵(液体同为水银)做为水银扩散泵后级泵,抽出的氢同位素单质直接做为燃料循环回燃烧室,而杂质气体再次进行类似 CAPER 流程的处理。该工艺关键在于超渗透膜和水银扩散泵的使用,通过超渗透膜可以实现在低压下对气体的高效分离,水银扩散泵的低成本和高抽速及连续运行特性,保证了氟工厂可以低成本并且连续处理排灰气气体。

超渗透膜的工艺早在 1990 年就由俄罗斯(前苏联)科学家提出,并于 2005 年就提出用于排灰

气气体处理^[15-16]。目前超渗透膜最成熟的为 Fe、Ni、Nb 和 V 等金属膜,由于氢单质气体必须经过电离成原子态才可以过滤,而气体电离的成本、时间和电离效率目前未见报道,同时水银的使用造成了运行维护过程中的未知风险增大,因此该工艺仍然为研究起步阶段。

针对德国 KIT 提出的 DIR 循环,英国 CCFE 于 2013 年提出了利用三级低温泵处理排灰气气体的概念。该概念中将低温泵分为三级,根据排灰气气体凝固点和气化点的不同,从而将排灰气气体分离,其具体流程为:第一级为 80 K 用于冷凝水、碳氢化合物和碳氧化合物;第二级为 15~22 K 用于冷凝氢同位素单质气体;第三级为 4.5 K 用于冷凝氟气;然后采用逐级解吸的方式,将排灰气气体达到一个初级分离。该工艺目前处于概念设计阶段,三级低温泵的建造和运行成本较大,且低温泵尺寸较大,工程应用比较困难。

国内对排灰气处理工艺的研究仍处于起步阶段,中国工程物理研究院(CAEP)核物理与化学研

究所(INPC)建立了钍膜分离器(图 3(a))、固定床反应器(图 3(b))和钍膜反应器(图 3(c)),并完成了排灰气处理系统的级联,进行了级联后的氡

模拟实验。国内排灰气处理在处理规模上与国外仍有很大差距,同时国内并未进行过排灰气处理工艺上氡实验验证。



(a)——钍膜分离器,(b)——固定床反应器,(c)——钍膜反应器
图 3 中国工程物理研究院核物理与化学研究所 TEP 装置

Fig. 3 Device for TEP in Institute of Nuclear Physics and Chemistry, China Academy of Engineering Physics

3 包层氡回收技术

氡增殖包层是聚变堆的核心功能部件,位于真空室内第一壁与屏蔽层之间(图 4),其核心功能主要包括三个方面:氡增殖,利用聚变中子与包层内氡增殖材料反应产氡,提取后补充堆内氡消耗实现氡自持;能量增殖,将聚变粒子能量转换为可利用能量,有效冷却自身并载出高品质热量发电;辐射屏蔽,提供超导线圈和生物体所需的辐射防护,减小外围设备材料的活化,包容放射性物质。作为聚变堆的目标功能载体,聚变包层结构和功能的完整性对于聚变堆的安全、稳定运行具有重要意义。

氡回收技术包括从载气中回收氡的氡提取系统及从冷却剂中回收氡的冷却剂净化系统。

3.1 载气中氡提取技术

3.1.1 ITER TBM(test blanket modules)氡提取系统 目前,针对 ITER TBM 的氡提取系统的主流设计为氡掺杂吹洗回收技术^[17],各国的 ITER TBM 氡提取系统设计工艺列于表 1。

3.1.2 载气中氡提取单元技术 载气中氡提取系统核心技术包括载气中 Q_2 的捕获和载气中 Q_2O 的捕获(Q:H 或 T)。

1) Q_2 的回收

对于 Q_2 的捕获,主要技术有低温吸附、储氢床和渗透法。

低温吸附技术相对成熟。20 世纪 90 年代初,美国 LANL^[18]对多种材料的低温(77 K)吸附性能进行了实验比较,结果表明:活性炭和 5A 分子筛对低浓氢气的吸附性能较好。日本九州大学^[19]研究了多组分氢同位素气体在 5A 分子筛、4A 分子筛和活性炭 3 种材料上的低温吸附行为和分离因子,日本 JAEA 还研制了用于 ITER-TBM 的低温分子筛床(CMSB)样机^[20]。德国 KIT^[21]针对 HCPB-TBM TES 概念中的“低温分子筛床”开展了实验测试和验证,实验结果显示,当 He 中 H_2 的分压为 110 Pa 的条件下,分子筛床的吸附容量可达 9.0 mol,与吸附容量设计值相吻合。中国工程物理研究院^[22]研究了几种分子筛材料的氢气吸附容量和吸附动力学。通过实

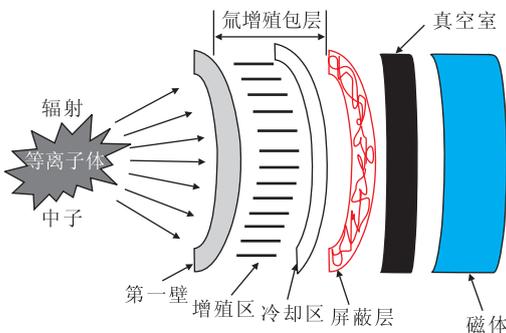


图 4 聚变堆氡增殖包层概念设计图

Fig. 4 Diagram of the blanket

如何从氡增殖包层中快速提取和回收氡以实现氡的“自持”,是聚变堆的关键问题之一。包层

表1 各国 ITER TBM 氚提取系统设计

Table 1 Process options of tritium recovery from ITER TBM

国家/方法	主要部件和技术参数
德国 FZK	冷阱(-100 °C), 分子筛床(-195 °C), Pd/Ag 扩散器, 压缩机
加拿大, 变压吸附	分子筛床(-195 °C), Pd/Ag 扩散器, 压缩机(0.1~1.0 MPa, 真空泵/压缩机)
加拿大, 热耦变压吸附	冷阱(-195 °C), 压缩机、吸附器和分子筛床单元, Pd/Ag 扩散器
美国, ANL 氚回收系统	冷阱(-100 °C), 几个分子筛床(-195 °C), 电解单元, Pd/Ag 扩散器
日本 JAERI, 方法 A	分子筛床(20 °C), Pd/Ag 扩散器, 分子筛床(-195 °C), 电解单元
日本 JAERI, 方法 B	氧化剂分子筛床, 水汽转化反应器, Pd/Ag 扩散器
意大利, 方法 A	氧化, 冷阱, 水汽转化反应器, Pd/Ag 扩散器
意大利, 方法 B	氧化, 冷阱, 水汽转化反应器, CO ₂ 吸附器, 分子筛床, Pd/Ag 扩散器
瑞士 Sulzer, 方法 A	冷阱(-100 °C), 分子筛床(-195 °C), 深冷冻结(-263 °C), 压缩机(0.6~1.0 MPa)
瑞士 Sulzer, 方法 B	氧化剂, 分子筛床, 冷凝器, 压缩机
中国 CAEP, 方法 A	冷阱(-100 °C), 分子筛床(-195 °C), Pd/Ag 扩散器
中国 CAEP, 方法 B	金属还原床(400 °C), 低温分子筛床
中国 CAEP, 方法 C	金属还原床(500 °C), 吸气床

验得到 5A 分子筛和 13A 分子筛的氢气吸附容量分别为 7.55(STP) mL/g 和 5.87(STP) mL/g。

储氢床在多个概念设计中使用。日本考虑使用锆合金(ZrCo、ZrNi)填充柱用于 Q₂ 的回收。德国 KIT 开展了 ZrCo 床的验证性实验研究^[23]。中国在储氢床技术方面则考虑以 Pd/Al₂O₃ 和 ZrCo 作为候选吸氢材料^[22-24]。由于水会使金属吸气床的性能恶化,因此载气进入金属吸气床之前需要将水去除。此外,重复地吸附、解吸会使合金粉化。

渗透技术主要指膜扩散分离法。由于载气中氚分压比较低,需要先将载气中氚预浓缩^[25],再经过 Pd 合金扩散器。

2) Q₂O 的回收

对于 Q₂O 的捕获,主要包括吸附、热金属还原床、电解等。

目前比较成熟的是冷阱或常温分子筛床吸附技术。德国 KIT^[21,26] 针对 HCPB-TBM TES 概念中的“冷阱(CT)”开展了实验研究。根据 TES 流量(12 N·m³/h)的 1/6 设计,当载气流速为 1 N·m³/h 时,载气中的水分体积分数可以从 5×10⁻⁴ 降至 0.02×10⁻⁶,除水因子达到 2.5×10⁴。针对 DEMO TES, KIT^[21,27] 在沸石膜方面开展了一系列研究。初步模拟计算结果表明,采用 6 000 m² 的 H-SOD 膜(工作压力 60 kPa)可以从 DEMO 载气中回收约 95% 的氚。实验研究结果表明:

(1) 对于 H₂/He 混合气,不同的 MFI-ZSM5 膜材料具有相似的分离性能,无论气体组分如何(0.1%~10% H₂/He),分离因子均不高于 2.2;
(2) 对于 H₂O/He 混合气,MFI-ZSM5 和 NaA 沸石膜均具有较高的分离性能,且分离因子随着温度的降低大幅提高。

日本 JAEA^[20] 针对 DEMO TES 概念中的陶瓷电解池(CEC)技术研制了基于氧化铈电极的 CEC。测试结果发现,氧化铈电极 CEC 的电解效率是传统电极 CEC 的 3 倍,说明通过改进电极可以大幅度提高 CEC 的电解效率。日本 JAEA 还研究了陶瓷质子导体中质子浓度与氢气分压之间的定量关系,以及多组分氢同位素气体(包括氚)在陶瓷质子导体中的输运行为等^[20,28]。陶瓷质子导体膜材料为 SrCe_{0.95}Yb_{0.05}O_{3-x},工作温度 873 K,加载电压 0~1 000 mV。实验结果表明:
(1) 陶瓷质子导体中的质子浓度主要受氢气和水蒸气分压的控制;
(2) 氢气传输的速控步骤主要为扩散过程,电压越高,氢气传输的速率越快;
(3) 氢气传输的速率比氚气(HT)快,实验中得到的总氚回收效率约为 40%。

中国工程物理研究院^[22,24] 开展了热金属还原床相关的研究。实验结果表明:在 H₂O-He 混合气的进气速率为 398 mL/(cm²·min)的条件下,ZrNi 合金在 400 °C 可以将载气中的水蒸气体积分数降低至 1×10⁻⁶ 以下。

3.2 冷却剂中氚回收技术

聚变堆运行过程中,由于增殖包层中产生的氚处于高温环境,将不可避免的渗透进入冷却剂或冷却剂管路中。因此不论是为了实现聚变能源的氚自持,还是从安全运行和环境保护角度出发,必须对冷却剂中的氚进行回收。

3.2.1 水冷却剂中氚回收技术 增殖包层每天约有 1.3 g 氚渗透进入冷却剂当中^[29],主要以 HTO 的形式存在^[30]。水冷却剂中的氚回收技术实际上是水中氢同位素的分离技术。目前主要的工艺有水精馏、催化交换、联合电解催化交换等。

1) 水精馏

水精馏(water distillation, WD),是利用不同 Q_2O (Q 为氢同位素 H、D、T)挥发度的微小差异,通过精馏过程实现氢同位素的分离,该工艺已用于重水工业生产与升级^[31]。水精馏浓集氚的实验研究在 20 世纪 70 年代至 80 年代已深入开展^[32],该工艺具有处理量大、装置结构简单、易操作、不需催化剂等优点,能够有效地将冷却剂中的 HTO 与 H_2O 分离,在聚变堆水冷却剂氚贫化及预浓集方面有一定吸引力。中国工程物理研究院核物理与化学研究所基于 WD 工艺建立了一套小试规模的含氚轻水处理验证装置,该装置的处理量为 1 kg/h,能够在全回流条件下实现氚水大于 100 倍的贫化,装置如图 5 所示。但是 WD 不能实现氚从液相向气相的转移,无法与现有氚气回收技术级联。另外水精馏受分离因子限制,最



图 5 水精馏工艺小试验证装置(INPC, CAEP)

Fig. 5 Water distillation(WD) facility(INPC, CAEP)

小回流比高达 18,实现高除氚因子需要的设备庞大,且运行费用高,经济性较差,需要结合热泵精馏技术提高工艺的能效比。

2) 催化交换

催化交换主要是在催化剂的作用下实现氚、氘的相转化,为氢同位素分离单元提供原料气,涉及到的单元技术主要有气相催化交换和气液催化交换。

气相催化交换(vapor phase catalytic exchange, VPCE),最早是美国曼哈顿计划时期生产重水的工艺。该工艺是利用 $D_2(g)$ 置换 $DTO(v)$ 中的 T,使氚实现相转化后再利用其它技术实现氚的提取。VPCE 工艺能够有效地将氚从液相中提取出来,20 世纪 70 年代,法国 Grenoble 基于 VPCE+低温精馏(CD)技术建成的含氚重水提氚装置,使反应堆重水中氚的比活度降低至 1.7 Ci/kg($1 \text{ Ci} = 3.7 \times 10^{10} \text{ Bq}$);同时该工艺的处理规模也十分可观,1986 年加拿大 Darlington 同样基于 VPCE-CD 工艺建立了含氚重水提氚装置^[33],处理能力达到了 360 kg/h,年平均处理含氚重水能力为 2 000 吨。但 VPCE 采用的是气汽相并流通过反应器,交换效率相对较低,通常需要多级串联运行,每一级均需要在较高温度($200 \text{ }^\circ\text{C}$)下把水完全蒸发成水蒸气,交换反应后又要把水蒸气完全冷凝成水,水-蒸汽-水多次循环动力消耗大。

液相催化交换(liquid phase catalytic exchange, LPCE),在加拿大 Chalk River 实验室开发出疏水催化剂有效解决催化剂液态水中毒的问题后,该工艺以其操作条件温和、能耗低等优点迅速取代了 VPCE 工艺。20 世纪 80 年代初,加拿大 Chalk River 实验室建立起了基于 LPCE-CD 流程的含氚重水提氚验证试验装置^[34]。韩国于 2006 年建成了 Wolsong 重水除氚系统,前端采用了两根 LPCE 柱级联的工艺,处理能力为 100 kg/h,除氚因子为 35,每年能够去除 7 MCi 氚,并有效减少场区约 69.1%的氚排放^[35]。

由于热力学平衡的限制,VPCE 和 LPCE 两种工艺必须以大量的气体实现氚从水相到气相的转化,总的来说是对氚的稀释过程。对于重水堆含氚重水的处理,VPCE 工艺气体量为重水量的 2 倍(摩尔比),LPCE 工艺气体量为重水量的 3 倍(摩尔比);对于轻水堆含氚水的处理,VPCE 工艺气体量为水量的 6 倍(摩尔比),LPCE 工艺气体量为水量的 10 倍(摩尔比)。水冷却剂的处理是属于轻水含氚水处理,对应 100 kg/h 的处理量,

氢气的操作量十分巨大,约在 $670\sim 1\,100\text{ m}^3/\text{h}$,大量的气体还会大大加重后级同位素分离负担,也带来了高能耗。此外,催化交换使用大量易燃易爆氢气给核电站的安全运行带来极大挑战。

3) 联合电解催化交换法

联合电解催化交换(combined electrolysis catalytic exchange, CECE),是20世纪80年代初美国能源部提出用于处理高浓含氚废水的工艺,使含氚水能达到排放水平($2\times 10^{-8}\text{ Ci/L}$)。CECE工艺的主体是由LPCE柱与电解池组成,将催化交换和电解工艺有效地结合在一起,充分利用了LPCE脱氚效率高、电解工艺使氚在液相富集的优点。该工艺中,LPCE柱内填装亲水填料和疏水催化剂,洗涤水和原料液分别由LPCE柱的顶部和中部进料口进入系统,自上而下流入电解池中,并与电解池产生的含氚氢气发生氢同位素交换反应,使氚向液相富集,反应后的贫氚氢气由LPCE柱顶部排放,氚则浓集于电解池当中。

由于CECE工艺是氚的浓集过程,相较于VPCE和LPCE能够大幅减少输送到CD的含氚气体,有效减轻CD的负担,降低系统操作安全风险及后端能耗。ITER氚工厂概念设计中含氚水处理工艺就是采用CECE流程,由于ITER不涉及包层冷却剂的处理,因此设计规模为 20 kg/h 。国际上加拿大、美国、比利时、日本、德国等国家均建立了不同规模的CECE装置。其中,德国TLK发展并建立了名为TRENTA的聚变能源含氚水处理系统,该系统采用了CECE+CD的级联工艺(图6^[36]),其中CECE装置中的LPCE柱高 8 m ,电解池产氢能力为 $2.2\text{ m}^3/\text{h}$ 。TLK于2011年

利用CECE装置对JET产生的 180 L 含氚水进行了处理,获得了减容30倍的结果^[37]。

国内CECE相关工艺发展较晚,主要有中国工程物理研究院和中国原子能科学研究院相关装置的报道。其中前者在“十五”期间建立了一套基于CECE和色谱工艺级联的含氚重水处理演示系统。之后,中国工程物理研究院核物理与化学研究所建立了一套CECE含氚水处理系统(图7),采用了SPE膜电解池,大大降低了系统的氚滞留量,将氚水的浓集倍数提高到了32倍以上。



图7 中国工程物理研究院核物理与化学研究所CECE系统局部图

Fig. 7 Local view of the new combined electrolysis catalytic exchange(CECE) system

CECE工艺同催化交换一样,需要用高成本贵金属铂催化剂,同时受电解池电解能力的制约,该工艺目前仅可用于少量氚水的脱氚(处理能力为每小时数十升)^[38],且能量强度较大,操作费用较高。

3.2.2 氦冷却剂中氚回收技术 氦冷却剂中的杂质主要包括 O_2 、 N_2 、 CO 、 CO_2 、 CH_4 、 H_2O 等,来源于高温、辐照条件下的材料放气、气体渗透以及组件气密性不高等问题。氦冷却剂中氚的去除方法主要有催化氧化-吸附法、金属吸气法和低温吸附分离方法等。

1) 催化氧化-吸附法

催化氧化-吸附法就是在催化剂的作用下,将氢同位素气体氧化成水,然后通过吸附或低温冷冻将生成的水去除的方法,是最早发展的气氛除氚方法。ITER TBM HCS中的CPS设计采用催化氧化吸附法,流程中使用 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{CuO}$ 作催化剂和氧化剂,分子筛作吸附剂。系统除氚效率设计



图6 TLK的TRENTA装置^[36]

Fig. 6 TRENTA in TLK^[36]

为 95%，工作压力 8 MPa，设计流量为 5.3 mg/s (1.78 L/min)，氚分压小于 0.35 Pa。在 DEMO 堆的设计中^[39-40]，氚冷却剂中除氚需要经过三个步骤：通过金属氧化剂(Cu₂O-CuO)将氚冷却剂中的 Q₂ 和 CO 氧化为 Q₂O 和 CO₂；通过分子筛吸附前级产生的 Q₂O 和 CO₂；残余的含氚气体通过锆合金等吸附。

2) 金属吸气法

金属吸气法是通过储氢材料与氢(氚)反应生成氢(氚)化物捕集系统中的氚，在需要时加热氢(氚)化物可以实现氚的回收利用。在氚浓度很低的情况下(小于 50 MBq/m³)，多数储氢材料吸附氚的动力学特性不能满足有效除去气氛中氚的要求，通常需在气氛中加氢，通过同位素稀释提高氚的去除效率，或者再结合气-水转换吸附除氚工艺除去残余氚。此外通过热金属与气体中的其它化学杂质，如 O₂、H₂O、CO₂ 和 N₂ 的反应可以除去这些杂质气体，控制气氛中的总杂质含量。俄罗斯的陶瓷氚冷 TBM 中的 CPS 采用 ZrCrFe 除冷却剂中氚化水和杂质气体，利用 ZrCrV 床除氚，系统的工作压力为 2 MPa。

3) 低温吸附法

低温吸附法是利用吸附剂在低温下对各种气体不同的吸附能力进行气氛除氚和净化的方法，它具有除氚和同时除杂质的优点。例如美国 Los Alamos 国家实验室氚系统实验装置 TSTA 中氚废物处理系统(tritium waste treatment system, TWT)，通过低温吸附方法从 TSTA 系统运行所产生的各种废气流中回收或固定氚；氚流出物控制实验室的氚手套箱气体净化系统，也利用低温下的气体选择性吸附将氚和杂质从手套箱氚气气氛中除去，该系统的一个显著特点就是没有将氚气转化为危害性更大的氚水。

目前 CPS 系统还处于设计以及初步完善阶段，Aiello 等^[41]在设计中提出通过变温变压吸附来去除 Q₂O 和 CO₂，从而提高吸附效率，满足高空速下氚中杂质的去除。Bhattacharyya 等^[42]通过计算机模拟对 CuO 氧化氢气进行了研究，发现进料气体中氢气浓度严重影响着 CuO 的氧化效率，浓度越高效率越高。

3.2.3 液态包层氚提取技术 从液态包层材料——液态锂、液态锂铅、盐溶液和氟化物盐中提取氚的方法有^[43]：钪粒子床法和溶盐萃取法适用于液态锂中氚的提取；膜渗透法、鼓泡器法和钠回

路附设冷阱法对液态锂铅中的氚提取是很有希望的，尽管氚扩散通过锂铅合金边界层的速率缓慢，增大了氚提取的技术难度，但鼓泡器法具有更高的气-液间接接触面积，自 20 世纪 90 年代以来技术发展最为成熟；氚气清洗和真空萃取法已成功运用于氟化物盐包层中氚的提取。尽管任何一种氚提取方法都有工程化的现实前景，但为解决氚提取系统中杂质影响和各种相互作用的问题，开展材料和基础化学方面的广泛研究是必要的。

4 氢同位素分离技术

氢同位素分离是氚的燃料循环中不可缺少的重要技术。同位素分离主要根据氢同位素物理或化学性质的微小差异而实现氚的回收。目前主流的氢同位素分离工艺是低温精馏和色谱分离技术。

4.1 低温精馏氢同位素分离技术

低温精馏(cryogenics distillation, CD)工艺根据氢同位素六种分子(H₂、HD、HT、D₂、DT、T₂)的沸点差异，在 20~25 K 温度下实现组分间的分离。低温精馏具有处理量大、分离因子高、能够连续操作的独特优势，在国外已经广泛应用于重水生产、CANDU 堆重水除氚和升级、聚变堆氚燃料循环等各个领域，是工业规模氢同位素分离的首选。但 CD 其一次性投资大，在工程上必须解决气体纯化、制冷与真空、测量与控制、安全防护、理论设计等关键技术，在处理高品位氚时须严格控制氚滞留量。

4.1.1 热力学研究 氢同位素之间的相对挥发度是低温精馏系统设计必须的基础数据。Sherman 等^[44]在 580~1 200 torr(1 torr≈133.322 Pa)的压力范围内测定了 D₂-DT-T₂ 体系的相对挥发度。在实验测定范围内，压力和同位素比例对相对挥发度没有明显的系统影响，相对挥发度较理想混合物预测值低 5%~6%。由于高浓度氚的衰变给实验测定带来困难，高氚含量的 D₂-DT-T₂ 相对挥发度数据仍然缺乏。Souers^[45]报道了与磁聚变能相关的低温氢数据，包括：纯组分饱和和蒸汽压、氢纯组分饱和热力学、液态氢表面张力、粘度、混合氢热力学性质以及氚的衰变影响等。然而关于 HT、DT 和 T₂ 的热力学数据仍然鲜有报道。罗祎青等^[46]根据 Soave^[47]改进的 BWR 方程针对饱和氢流体，使用氢及其同位素的 *p*-*V*-*T* 数据对热力学方程的参数重新进行调整及优化，使用纯物质的临界参数及偏心因子计算方程中的其

它参数。使这一方程可以应用于饱和氢流体气液平衡关系的预测,液相密度可达到临界密度的2倍以上。此方程对纯氢流体气液两相密度预测精度高,使用 Soave 状态方程中的混合规则还可用于氢流体混合物的描述。由于氢同位素体系的特殊性,HT、DT、T₂ 等氢同位素缺乏基本热力学数据,至今没有一个完善的热力学模型可用于液氢的精馏计算。

4.1.2 填料传质性能研究 Bartlit 等^[48]测得氢同位素低温精馏塔中 Heli-Pak 和 Eglin 填料的理论板高度(HETP)约为(5±0.5) cm,表观气速达到 66 mm/s 时精馏分离效率没有降低的迹象。日本 JAERI 和美国 LANL 合作在 TSTA 中开展 H-D 和 D-T 体系全回流和全循环模式低温精馏实验研究。研究发现 Heli-Pak 填料液体持液量为其表观体积的 10%~15%。HETP 值在全回流模式下为 4~5 cm,在全循环模式下为 5~6 cm。HETP 值随气速增大略有增加。H-D 和 D-T 体系不同流体物理化学性质以及恒定气速时回流比对 HETP 值没有影响。塔内气速达到 13 cm/s 没有发生液泛现象。Iwai 等^[49]实验测定使用 Dixon 环的 10 mm 和 20 mm 内径填料塔 HETP 值约为 5 cm。罗马尼亚的 Bornea 等^[50-51]使用低温同位素技术研究院(ICIT)开发的不锈钢规整填料作氢同位素低温精馏性能测试,在 0.35 MPa 下全回流操作时 HETP 值最小,为 5.9 cm。Alekseev 等^[52]用硝酸对 0.2 mm 钢丝制成的螺旋棱柱散装填料作表面腐蚀,增加填料表面粗糙度,改善液态氢润湿性。将尺寸为 2 mm×2 mm 填料装填在 2.2 cm 内径、填料高度为 155 cm 的精馏塔内,开展自然氢中氘去除实验,不同气速下的平均 HETP 值为 2.2 cm,在测试气速范围内基本保持恒定。

4.1.3 低温精馏氢同位素分离应用研究 早期低温精馏技术主要用于重水生产、升级和除氘。20 世纪法国、德国、前苏联、印度建成了多套低温精馏重水生产装置,处理量 4 000~5 000 m³/h,年生产重水 10~15 t,气体来源有电解氢和合成氨。1971 年,法国 Grenoble 的 LAUE-LANGEVIN 所与瑞士 SULZER 合作建成了基于 VPCE+CD(气相催化交换+低温精馏)工艺的重水处理装置^[53],处理量为 21 kg/h。加拿大在 Darlington 建有一个大型的 VPCE+CD 级联工艺的除氘装置 DTRF^[33],其中 CD 系统由 4 根精馏柱组成,低

温部分有两个 38 m 高的塔。韩国于 2006 年建成 WTRF 重水氚装置,采用 LPCE-CD 工艺,其中低温精馏单元为 4 根精馏柱级联。针对聚变堆氚燃料循环工艺,美国 LANL 在 TSTA 装置上进行了较系统的低温精馏氢同位素分离实验,1987 年达到 100 克氚^[54-55],对液体滞留量、等板高度、床层压降等的影响因素获得了规律性的认识:(1) 填料塔上的液体滞留量为表观体积的 10%~15%,随蒸汽线速度增长而增长;(2) 理论等板高度全回流模式下为 4~5 cm,理论等板高度随蒸汽线速度增长略有增长;(3) 蒸汽线速度达到 13 cm/s,仍未观察到液泛现象;(4) 全回流模式和全循环模式下两根柱达稳态时间分别为 2、4 h,冷凝器功率对系统稳定起关键作用。日本 TPL 实验室的 CD 系统设计氚操作量为 3.7×10¹⁴ Bq,整个系统安装在一个手套箱里,1988 年 1 月完成安装。由两根柱组成,一根(内径)φ20 mm×500 mm;另一内径 φ10 mm×500 mm,内部用 Dixon 环填充。2002 年该系统做了一系列实验,获得了理论等板高度等系统关键参数,尤其在测量分析方面采用先进的激光拉曼在线分析系统,能在 1 min 内完成下限 10⁻⁶ 的氢同位素分析。低温精馏单元在 ITER 的氚燃料循环中占重要地位,其工艺设计为多个国家联合完成^[56-58]。德国 KIT 系统开展了填料性能考核、精馏柱设计及分离过程精密测控等技术研究,2013 年完成了 H₂/D₂(体积比 1:1)的低温精馏分离实验,实验结果表明,再沸器中 96% D₂,4% HD,冷凝器 11% D₂,43% HD,氘回收率 67.5%。目前 ITER 中的 ISS 系统由 4 根精馏柱级联组成,四根精馏柱上还有 7 个歧化裂解器,增强分离效果,降低系统滞留量。系统处理从水除氘系统 WDS 过来的 280 mol/h 低浓度含氘气体、NBI 过来的 84 mol/h 氘气和 TEP 过来流量 200 mol/h 的高浓氘气。图 8 为 ITER 中低温精馏系统流程示意图^[59]。国内也非常关注低温精馏工艺,开展了相关的理论和实验研究,研究了各种回流比、操作压力、侧线反馈等工艺条件对分离性能的影响。2006 年中国工程物理研究院核物理与化学研究所建立了低温精馏分离氢同位素实验装置^[60-62](图 9),处理量为 4 m³/d,经过 150 h 稳定运行,分离因子超过 1 000,示踪量级氘回收效率大于 98%。

4.2 色谱氢同位素分离技术

色谱也是一种有效的氢同位素分离方法,一

次性投资少、工艺相对简单、氚滞留小,在中小规模氢同位素分离中获得了广泛应用。按固定相和所利用的物理化学原理不同,用于氢同位素分离的气相色谱主要分为基于物理吸附的洗提色谱和基于化学吸附的置换色谱。

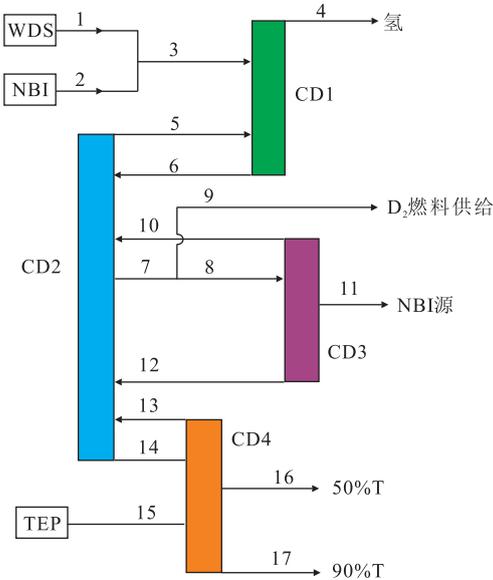


图 8 ITER 中的低温精馏系统流程^[59]

Fig. 8 Schematic of cryogenic distillation(CD) facility for ITER^[59]

4.2.1 洗提色谱法分离氢同位素 低温制备色谱分离氢同位素研究起步较早,在 20 世纪 80 年代初欧洲原子能联合会提出了相关的概念,文献^[63]研究了路径的可行性,使用 Al_2O_3 作为固相吸附材料开展了小规模实验性制备。随后,德国 TLK 实验室^[64]也建立了能够满足小规模工程应用的洗提色谱分离系统,并于 1995 年进行了投氚实验。北京化工大学周俊波等^[65]使用 5A 分子



图 9 INPC 低温精馏分离系统

Fig. 9 CD facility in INPC

筛和 A_2O_3 混合色谱柱进行低温氢同位素色谱分离,2004 年天津大学张东辉等^[66]利用等温吸附方程和传质方程建立了吸附动力学模型,模拟 $He/H_2/D_2$ 混合组分在 5A 分子筛填充柱中的浓度分布。20 世纪 90 年代,加拿大安大略水电技术研究所与中国工程物理研究院核物理与化学研究所合作开展了低温色谱分离联合研究^[67]。Cheh^[67]和翁承文等^[68]提出改进温度控制技术,采用程序升温 and 位置温度梯度相结合方法,控制吸附解吸过程中色谱柱内温度分布,在传统洗涤色谱分离机理上进一步提高系统分离速度。随后,INPC 相继建立了 0.4、8、50 m^3/d 等多套气相色谱(GC)演示实验装置(图 10),考查了载气流速、分离柱结构和分离柱温度等因素对分离效果的影响,掌握了分离工艺关键技术。通过气路的切换实现不同处理容量色谱分离装置之间的样品转移,通过调整分离装置运行参数实现装置之间的



图 10 中国 8 m^3/d (a)、50 m^3/d (b) 色谱分离氢同位素系统

Fig. 10 Gas chromatography(GC) system with capacity of 8 m^3/d (a) and 50 m^3/d (b)

同步,通过多级色谱级联的方式使最终产品的同位素丰度达到研究要求。50 m³/d 色谱分离系统经过 6 h 运行,将 10 m³ 含氚氢气中的 90% 氚贫化 1 000 倍。在工程应用中,色谱分离工艺往往与其他工艺级联,以优化氢同位素分离工艺。中国工程物理研究院核物理与化学研究所以色谱分离氢同位素技术为基础,建立了年处理能力为 10 t 重水的组合电解催化交换与色谱分离相结合的中试规模 CECE-GC 实验系统,并在该系统上完成了含氚(氚)轻水中气、氚分离及氚提取的实验演示。欧洲 JET 采用低温精馏和色谱级联工艺实现氢同位素分离。

4.2.2 置换色谱法分离氢同位素 置换色谱分离依据的是金属氢化物(主要是钯或载钯材料)的同位素效应,具有更大的分离容量和较好的分离效率。置换色谱的分离材料主要有纯钯(钯黑或海绵钯等)、载钯材料(氧化铝、硅藻土等)、钯合金(Pd/Pt 合金等)等。在聚变能源研究及核武器安全的需求牵引下,各国发展了基于金属氢化物的置换色谱分离技术。在半连续生产模式中,以热循环吸附法(thermal cycling absorption process, TCAP)最为有名。1980 年, M. W. Lee 首次提出这一分离方法。加热解吸分离柱前端的一部分氢同位素气体作为置换气,对分离柱中部、末端的氢同位素进行置换,经过多次循环置换,由于高、低温 Pd 分离因子的差异,分离柱内形成一个浓度稳态分布,末端可得到高纯氚,尾气端获得高纯氘。美国对 TCAP 工艺进行了深入研究^[69-71]。1980 年建立第一套 TCAP 分离装置,系统体积小,可以放在手套箱内操作。1994 年具备了氚氘分离的能力,实现了高纯氚的生产及尾气中少量氚的去除。美国萨凡娜河处置场(Savannah River Site, SRS)和桑地亚国家实验室(Sandia National Laboratories, SNL)对 TCAP 方法进行了系统的实验研究和计算机模拟,包括分离材料的制备及氢同位素交换性能、分离柱的性能考核及影响因素、材料的老化、分离柱加热冷却方式等方面。2006 年,美国 LANL 和 SRS 合作研制了一套中等规模的先进 TCAP 分离装置^[72](图 11),装置导热介质由之前的氮气替换成液体来增加导热效率,加快了循环速率以提高分离效率,系统结构更为紧凑。法国 CEA/Valduc 对 TCAP 进行深入研究,并取得了显著的成绩^[73-75]。在分离柱冷却方面,采用液态水作为冷却剂以提高导热效率。

在相同分离柱载钯量的情况下,载钯氧化铝(Pd/Al₂O₃)的分离效率高于载钯硅藻土(Pd/K),可能与载体的比表面积、孔隙率和平均孔径的差异有关。在开展实验研究的同时,发展了一套应用于 TCAP 的模拟软件,发现了一些实验中无法测量的影响因素,并可以获得不同含量原料气分离工艺的优化参数。俄罗斯联邦核研究中心分离装置由 12 个分离柱单元组成^[76],其中 9 个单元组成分离生产区域,总填钯量为 175.5 克,产品氚浓度最高达到 96%,尾气中氚浓度约为 0.1%,气体处理量为 4.5 mol/d。中国工程物理研究院也对 TCAP 工艺进行了全面、深入研究^[77-79]。已建立一套中等规模的 TCAP 装置,填充载钯氧化铝约 1.6 kg,柱长约 16 m。1:1 H-D 混合气经过全回流 30 个循环后,柱底部氚丰度达到了 98.8%,顶部气丰度达到了 98.4%,掌握了材料制备、系统设计和分离工艺关键技术。从实际应用效果来看,TCAP 比较适合于氚的浓缩,而低温(液氮温度)气相色谱法更适合于 H、D 中痕量氚的去除或浓缩。

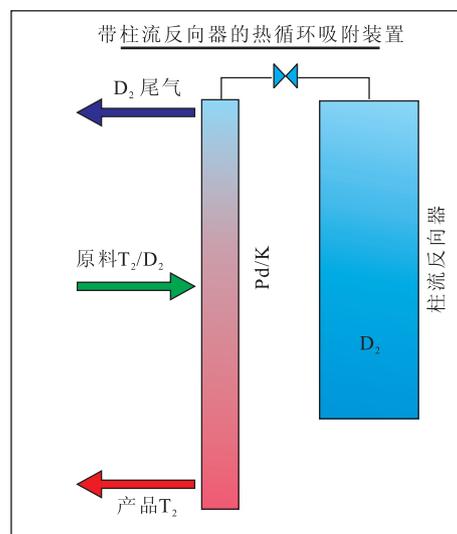


图 11 美国萨凡纳河 TCAP 分离系统示意图^[72]

Fig. 11 Schematic of TCAP system in LANL^[72]

5 氚测量技术

聚变堆中氚的存在形态包括气态、固态、液态和等离子体态,其中,等离子体态是在真空室等离子体区域。氚测量的对象主要是针对气态、固态和液态。

5.1 气态氚测量技术

气态是聚变堆中氚主要存在形态。聚变堆中氚测量涉及到的氚浓度范围宽,覆盖 15 个数量

级,涉及到测量的场所包括流出物、手套箱和工艺系统内,如图 12 所示。流出物级和手套箱防护级氚测量技术较为成熟,近年来研究较少。陈志林等^[80-81]开发了一种无须动力取样的开放式电离室,该电离室通过被动取样的方式,含氚气体通过自由扩散的方式进入电离室灵敏体积内实现氚的

测量,适用于手套箱及操作间氚浓度实时监测。由于氚工厂中涉及大量高浓度氚及其它氢同位素的测量,近年来,多种氚/氢同位素测量技术,主要包括:微色谱技术、激光拉曼测量技术、小体积电离室测量技术、基于韧致辐射光谱的氚测量技术(BIXS)、质谱技术等均有发展。

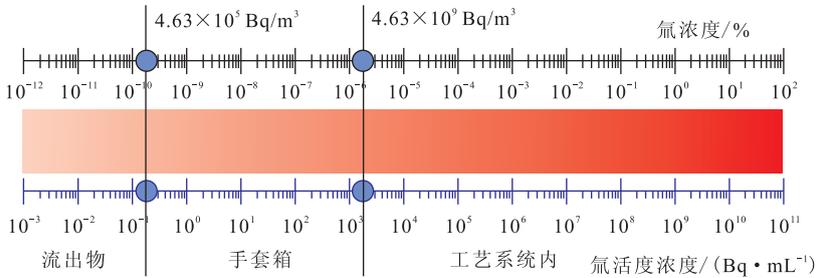


图 12 聚变堆中的氚浓度范围及场所示意图

Fig. 12 Wide concentration of tritium in fusion reactor

鉴于拉曼光谱法分析氢同位素是一种无损且零排放的分析方法,美国、德国等对激光拉曼光谱应用于氢同位素分析的可行性进行了大量研究,成功地利用激光拉曼光谱法在实验室实现了氢同位素气体的无损在线定性和定量分析,包括在氢同位素分离、氢同位素反应动力学、热循环吸收过程等研究中均得到了很好的应用^[82-85]。20 世纪 90 年代, Sherman 和 O'hira 等^[86-87]将拉曼光谱技术用于氢同位素分离系统(isotope separation system, ISS)的在线监测。这套系统主要包括真空系统、进样系统、激光系统、光学元件、光谱仪器和数据处理等。近年来, TLK 针对 KATRIN (Karlsruhe Tritium Neutrino Experiment) 建立了一套激光拉曼原位分析系统,并详细研究了系统定量测量氢同位素时的校准问题^[88]。

日本 JAEA 的 Shu 等^[89]将 BIXS 方法用于工艺气体中氚浓度的在线测量。其设计了一体积约为 35 mL 的测量室,测量室内表面镀金。利用氚与测量室内的金作用产生的 X 射线测量工艺气体中的氚浓度。结果表明, BIXS 测量方法在 $10^2 \sim 10^6$ GBq/m³ 氚浓度范围内有很好的线性,但该方法受到记忆效应的影响,探测下限约为 10^2 GBq/m³,可通过消除记忆效应进一步降低探测下限。

在微色谱方面,近年来,王伟伟等^[90]研究了 MnCl₂ 含量对活性氧化铝洗脱分离氢同位素性能的影响,发现多孔材料的织构性质与分离性能

关系密切。进一步研究后发现^[91],分离性能与无机盐阴离子种类有关,硫酸盐改性后氧化铝分离度大于氯化物改性后的分离度,基于此开发了用于氢同位素色谱分析的微填充柱,10 min 内实现了氢同位素六组分(H₂、HD、HT、D₂、DT、T₂)的基线分离(分离度大于等于 1.5)与定量分析。研制了手套箱内嵌式微色谱,利用上述微填充柱或 PLOT 柱^[92],实现了气、氚、氚含量的在线测定,目前已应用于除气系统^[93]氚氚燃料纯化过程中气含量的测定。陈平等^[94]采用石英毛细管柱开展了系统性柱效分析及氢同位素分析技术研究,制备的 0.53 mm 石英毛细管柱对 H₂、HD 和 D₂ 的保留时间可分别缩短至 39 s、46 s 和 60 s。胡鹏等^[95]尝试金属有机框架(MOFs CPL-1)填充柱分析氢同位素,在取样量 0.25~2 mL 范围内对低浓度氢同位素样品的检测具有良好的线性关系,在氢同位素色谱分析中具有潜在的应用价值。

在工艺级电离室测氚技术方面,陈志林等^[96]基于一维模型建立了氚的 β 射线在电离室内能量沉积的理论计算方法,该计算理论能有效快速定量计算 β 射线在电离室内的能量沉积,但仅适用于氚的 β 射线在电离室内气体中的射程小于电离室的几何尺度的情况。对于高浓度下的复合损失,根据氚在电离室内的分布特点及电离室自身的结构特点提出了通过建立二维模型计算测氚电离室复合损失的方法,在近似处理基础上得出可用于定量计算的公式,并将二维模型下的计算理

论推广到三维情况^[97]。此外,对于不同混合气氛,建立了电离室内 He(少量 H₂)及 H₂(少量 He)气氛下的 Jesse 效应的理论定量计算方法^[98]。研究表明, Penning 电离不足以支撑实验中获得信号增强,除 Penning 电离外,亚激发态电子也对信号增强产生重要贡献, Jesse 效应是 Penning 电离和亚激发态电子共同作用的结果。

此外,质谱是一种重要的氢同位素定量测量方法。大体上,凡是能把 H₂⁺ 和 D⁺ 质量双线分开,质量分辨本领大于 1 300(D⁺ 与 H₂⁺ 质量差为 1/1 220)的质谱称为高分辨率质谱仪,小于 500 的质谱称为低分辨率质谱仪。20 世纪 50 年代,低分辨率质谱仪结合氢同位素交换常数方法已经被用来分析氢同位素,并准确求出相关平衡常数。到 20 世纪 70 年代,逐渐建立起更完善的低分辨率质谱定量氢丰度分析方法,在不考虑³He 的情况下,对大于 5% 的氢同位素组分,测量精度优于 2%。80 年代,高分辨质谱逐渐发展并用于氢同位素分析,可直接实现 D⁺ 与 H₂、HD⁺ 与³He⁺、D₂⁺ 与 HT⁺ 的双线分离,氢、氘、氚的测量精度优于 0.5%。虽然高分辨质谱发展较快,且有成熟商品,但主要依赖进口,国产化问题函待解决。

5.2 固态中的氦测量

聚变堆面向等离子体材料(plasma-facing materials, PFMs)中氦的滞留问题是氦安全、氦燃料损耗以及面向等离子体材料所面临的重要问题。

BIXS 方法是测量固体材料中氦深度分布的重要离线方法之一。1973 年, Pearson 等^[99]首次将氦 β 射线在材料中诱发的 X 射线强度与材料中氦的含量相关联,提出了早期的 BIXS 方法; Matsuyama 等^[100]于 1998 年提出了改进了的 BIXS 方法,在此基础上,四川大学的安竹等^[101]于 2008 年将该传统 BIXS 方法与蒙特卡洛(MC)方法相结合,使得该方法可以处理更加复杂的实际情况,也可以进行更加精确的物理过程模拟。该方法通过测量氦 β 射线在材料中诱发的特征 X 射线和韧致辐射 X 射线能谱,反解氦在材料中的深度分布。

近年来,针对聚变堆停堆后复杂活化 γ/β 辐照环境,杨阳等^[102-103]详细研究了聚变堆真实运行环境下,钨中活化核素对 BIXS 测量方法的影响,并对材料中氦的二维分布对 BIXS 测量结果的影响进行了研究。结果表明,活化产物对 BIXS

影响显著,需要经过几年的衰减时间才能减小到 BIXS 测量可接受的影响范围。

成像板(imaging plate, IP)分析技术是氦表面分布测量的有效方法之一,该方法具有较大的动态范围、良好的线性响应和较低信噪比等优势,结果直观,操作简便。IP 荧光层中的卤氟化钡为辉尽性荧光物质,当射线照射成像板时,其能量会沉积在荧光层中,形成色彩中心,用于存储光致发光效应激励的辐射信息,形成潜像。研究表明,处于“亚稳态”的成像板荧光层在一定波长(632.8 nm)激光照射下,扫描激光将色彩中心中的电子激发,使其逃离捕获陷阱并隧穿至空穴处与其符合,并释放一个 3.18 eV 的光子,该光子被光电倍增管探测实现测量^[104]。

5.3 液体中的氦测量

聚变堆中水中氦的测量对于控制水中氦的排放及研究氦在材料中的渗透有重要意义。

日本富山大学针对聚变堆水中氦的测量开展了大量研究工作。Matsuyama 等^[105]将韧致辐射技术应用在线无损测量高浓度氦水。在其设计的探测器中, X 射线强度和氦水活度浓度在 $4 \times 10^{-3} \sim 40$ MBq/cm³ 之间保持了良好的线性关系。为了提高探测器的探测效率并通过移除铅屏蔽的方式减少探测器重量, Matsuyama 等^[106]设计了由两个无铅屏蔽的 X 射线探测器在样品两侧耦合测量的新探测系统。该探测器在耦合测量模式下背景计数约为 1.69/min,但探测效率却因 β 射线激发的 X 射线具有很强的方向性而大幅降低了。此外, Matsuyama 等^[107-108]还设计了一款用于氦绝对测量的双杯量热器用于测量水中氦量。使用该量热器测量 20 cm³ 活度浓度约为 46.0 MBq/cm³ 的氦水样品,其测量结果和液闪法得到的结果高度一致。

液闪法对水中的氦非常灵敏,常被用于水中氦浓度的在线测量。1994 年 Sigg 等^[109]将液闪计数器作为实时液态氦探测器。该探测器为内流式,在 5 min 和日平均计数下灵敏度分别为 0.6 Bq/mL 和 0.037 Bq/mL,远好于使用固体闪烁体的同种方法。然而,该方法仍会产生有机放射性液体废物。2017 年, Furuta 等^[110]研究了在低本底液闪计数器中使用塑料闪烁体来测量氦的方法,该方法能够有效减少有机放射性废物的产生。

6 氦储存技术

储存和供给系统(storage and delivery sys-

tem, SDS)是 ITER 氦工厂的一个重要组成部分,主要是为了储存和供给 ITER 运行所需气体,以及大量氦的短期和长期储存。主要涉及到氦的储存技术。能够储氢的材料原理上均可用于储氦,就氦的储存方式而言,主要分为气态储氦、液态储氦和固态储氦。

在 ITER 中,氦气气体采用了金属氦化物和氦化物的形式储存。贫铀 (depleted uranium, DU)和 ZrCo 由于具有室温下低的平衡氢压、快的吸/放氢速率和储氦时高的材料稳定性,被认为是氢同位素处理工艺中最适合储氦的材料。但是贫铀易粉化、高自燃和放射性等安全性问题以及多次循环过程中发生的体积剧烈膨胀对其广泛应用造成了一定的不利。与贫铀相比,ZrCo 具有更大的储氢容量、更优的固氮性能以及非核和低自燃的安全特性。更重要的是 ZrCo 在放氢达到 100 kPa 平衡压时的温度适中,可以有效减轻或避免由于高温所引起的氦渗透。因此,ITER 研发团队将 ZrCo 定为储氦的重要备选材料,并开展了大量相关研究及应用。但是 ZrCo 或其氢化物在较高温度和氢压下的歧化反应,导致了 ZrCo 储氢性能严重衰减。因此在 SDS 中,ZrCo 储气床供气出口端增加了一个压缩循环泵以降低 ZrCo 床的加热温度($\leq 350\text{ }^{\circ}\text{C}$)和解析氢压($\leq 10^5\text{ Pa}$),有效避免了 ZrCo 的氢致歧化反应。考虑到储氦安全性、供气速率等要求,每个 ZrCo 床的最大允许储存氦量为 100 g,供给流量为 $20\text{ Pa}\cdot\text{m}^3/\text{s}$ 。

美国普林斯顿大学 Plasma Physics Laboratory 的 TFTR(Tokamak Fusion Test Reactor)在 1976 年批准建造,以演示磁约束聚变在科学上的可行性。1982 年 12 月,TFTR 开始加注氢燃料运行。1983 年 7 月,开始加注氦燃料运行。1993 年 11 月,开始加注氦燃料运行。TFTR 氦系统储气床采用铀床,每个铀床装料 145 g,燃料气体供给通过采用 60 L/min 的金属隔膜压缩泵。

2005 年,德国 TLK 建立了一套 SDS 原型实验样机系统,系统中储气床和燃料供给速率分别按照 ITER 要求的每个储气床 100 g 氦储存容量和供给率 $200\text{ Pa}\cdot\text{m}^3/\text{s}$ 的能力进行 1:1 设计、建造。系统中储气床采用 ZrCo 金属储氢材料,装料约 1 960 g,可以储存氢同位素气体 16.66 mol (100 g 氦),ZrCo 床内装配有氦量热的 He 循环回路。为了保持 ZrCo 床供给时的压力、温度处于较低值,系统中配备了隔膜循环泵、储气罐(0.50 m^3)。

2008 年,TLK 开展了 ZrCo 储氦床内氦量热实验,ZrCo 床内的量热循环回路的 He 流量分别为 15 L/min 和 35 L/min,量热精度分别为 1.9 g 和 0.5 g。

韩国 2003 年参加 ITER 计划谈判,负责向 ITER 提供 SDS 和 LTS。韩国原子能研究院(Korea Atomic Energy Research Institute)、国家聚变研究院(National Fusion Research Institute)等,进行了 SDS 相关设计、建造和实验研究。2009 年,建造了一套 SPOVE(SDS process verification system,图 13^[111]),装置采用了 ZrCo 储气床,装料 1 250 g,可以储存 70 g 氦,开展了 ZrCo 床氢同位素气体供给性能测试验证实验。2011 年,在 SPOVE 上进行了 ZrCo 储氦床内 He 循环回路氦量热实验。



图 13 韩国 SPOVE 实验装置^[111]

Fig. 13 Test rig for full-scale SDS bed in Korea^[111]

1998 年,日本原子能研究院(Japan Atomic Energy Research Institute, JAERI)的 Tritium Process Laboratory (TPL)设计、建造了一套 SDS 验证实验装置,系统储气床采用 ZrCo 金属储氢材料,装 ZrCo 合金约 3 500 g 和 1 mm 直径铜球 1 500 g,最大储氦容量 100 g。ZrCo 床内装配有氦量热 He 循环回路,进行了 ZrCo 床储氦约 22 g 时的量热实验,He 流量 4 L/min,测量精度好于 1%。2002 年,TPL 设计、建造了一套功能更完善地可以进行快速供给、回收、氦量热等实验的系统,系统 ZrCo 储氢床容量为 ITER SDS 床储氦容量(100 g)的 1/10。2007 年,TPL 利用该新建造系统,使用 ITER SDS 标准容量 1/10 大小的 ZrCo 储氢床进行了 HD 混合气的供给实验研究,最大供给速率约 0.8 L/min,同时进行了供给时氢同位素效应研究,最大 H/D 差别约 5%。

2014 年,中国工程物理研究院材料研究所设

计、建造了 1:1 全尺寸的双层薄壁同心管状 ZrCo 合金储气床。整个床体结构为圆柱形,其中装填的金属氢化物为双薄层圆环结构。每一金属氢化物层的一面与圆环状床体壁相接,另一面与不锈钢过滤网层相接。为了避免金属氢化物的偏聚和增加金属氢化物层的热导率,在金属氢化物层中均匀地插入了铜翅片。所使用的过滤网层是为了在吸/放氢过程中阻止金属氢化物粉末从床体内部进入实验系统的管路和阀门位置。在两层过滤网之间存在一个空腔,用于氦气气体的进入与流出,该空腔与系统的进气管路和出气管路相连。在内外床体壁上沿着长度方向钻有 M 型的冷却介质流通回路,可用于床体的快速冷却和储氦时的在线热计量。在床体的内、外表面分别装有加热棒和加热壳,用于床体的加热。在内外金属氢化物层处都插有热电偶用于监测实验过程中床体的温度变化。同时,设计、建造了 SDS 模拟验证实验装置,可用于金属氢化物床性能检测、气体快速回收及供给模拟实验研究等。ZrCo 储气床内装入粒径为 2~4 mm 的 ZrCo,储氦量达到 17.5 mol,进行了氢回收、供给测试实验。

7 聚变能源中氦科学技术面临的挑战

从 20 世纪七、八十年代,美、日、欧先后建立氦工艺实验室,积累了大量的涉氦实验数据和丰富的氦操作经验,掌握了百克量级氦处理工艺的关键技术,如排灰气处理(TEP)、氢同位素分离(ISS)、氦储存与供给(SDS)等。此基础上完成的 ITER 氦工厂燃料循环系统是迄今为止设计最为详细和成熟的氦气燃料循环系统,代表了目前国际上的最高水平。

近年来,国内氦工厂关键技术取得了明显的突破和进展:完成了 ITER TBM 克量级氦规模氦提取系统的概念设计,基本掌握了 TBM 氦提取与测量关键技术;掌握了磁约束聚变堆氦工厂的概念设计技术及内燃料循环关键技术的工艺原理;基本掌握了固态氦增殖剂、阻氦涂层和各类催化剂的小批量制备技术并达到国际先进水平;反应堆在线产氦-提氦与辐照考核平台、含氦废水实验考核平台(WD-CECE)、大规模氢同位素分离实验考核平台(CD-GC)等各种公开平台已具雏形,多种氦化学与氦工艺技术用于 ITER TBM 和 CFETR 氦工厂设计,培养了一批国内氦科学与技术人才。

但是,现有技术水平和能力还远不能满足 CFETR 氦工厂的建设需求,如现有工艺技术的规模化、托克马克内部的氦滞留与氦去污、加料系统涉氦设计、涉氦泵及高温阀件等。通过近年科技部重点研发计划磁约束聚变研究专项的支持,国内将进一步消化、吸收 ITER 氦工厂技术,完善针对聚变堆氦工厂技术的各种研究平台,扩大氦验证实验规模;开展大规模氦气燃料快速回收、氢同位素分离、氦储存与供给、氦测量、氦污染材料去污与氦回收、氦安全包容等关键工艺预研,验证前期原理性工艺放大规模的可行性;完善并优化 CFETR 氦工厂概念设计,基本掌握设计、建造一个“氦自持”聚变堆所需的大型氦工厂关键工艺技术,具备 CFETR 氦工厂系统的工程设计能力。

参考文献:

- [1] Walthers C, Sedgley D, Batzer T, et al. Copumping of deuterium-helium and tritium-helium mixtures at TSTA[C]. IEEE Thirteenth Symposium on Fusion Engineering, 1989.
- [2] Tesch C, Carlson R, Michelotti R, et al. Tritium Systems Test Assembly (TSTA) stabilization[J]. Fusion Sci Technol, 2005, 48(1): 258-261.
- [3] Hayashi T, Okuno K. Overview of tritium safety technology at the tritium process laboratory of JAERI[J]. J Fusion Energy, 1993, 12(1-2): 21-25.
- [4] Penzhorn R D, Bekris N, Coad P, et al. Status and research progress at the Tritium Laboratory Karlsruhe[J]. Fusion Eng Des, 2000, 49-50: 753-767.
- [5] Glugla M, Antipenkov A, Beloglazov S, et al. The ITER tritium systems[J]. Fusion Eng Des, 2007, 82(5-14): 472-487.
- [6] Giegerich T, Day C. The KALPUREX-process: a new vacuum pumping process for exhaust gases in fusion power plants[J]. Fusion Eng Des, 2014, 89: 1476-1481.
- [7] Lawless R, Butler B, Hollingsworth A. Tritium plant technology development for a DEMO power plant[J]. Fusion Sci Technol, 2017, 71: 679-686.
- [8] Day C, Giegerich T. The direct internal recycling concept to simplify the fuel cycle of a fusion power plant[J]. Fusion Eng Des, 2013, 88: 616-620.
- [9] Wan Y, Li J, Liu Y. Overview of the present progress and activities on the CFETR[J]. Nucl Fusion, 2017, 57: 102009.

- [10] Fukada S, Suemori S, Onoda K. Proton transfer in SrCeO₃-based oxide with internal reformation under supply of CH₄ and H₂O[J]. *J Nucl Mater*, 2006, 348(1-2): 26-32.
- [11] Glugla M, Lasser R, Le T L, et al. Experience gained during the modification of the CAPRICE system to CAPER[J]. *Fusion Eng Des*, 2000, 49-50: 811-816.
- [12] Glugla M, Dorr L, Lasser R, et al. Recovery of tritium from different sources by the ITER Tokamak exhaust processing system[J]. *Fusion Eng Des*, 2002, 61-62: 569-574.
- [13] Bornschein B, Glugla M, Günther K, et al. Tritium tests with a technical PERMCAT for final clean-up of ITER exhaust gases[J]. *Fusion Eng Des*, 2003, 69(1-4): 51-56.
- [14] Bornschein B, Glugla M, Günther K, et al. Successful experimental verification of the Tokamak exhaust processing concept of ITER with the CAPER facility[J]. *Fusion Sci Technol*, 2017, 48(1): 11-16.
- [15] Musyaev R K, Lebedev B S, Grishechkin S K, et al. Tritium superpermeability: experimental investigation and simulation of tritium recirculation in "Prometheus" setup[J]. *Fusion Sci Technol*, 2005, 48: 35-38.
- [16] Musyaev R K, Yukhimchuk A A, Lebedev B S, et al. Study of hydrogen isotopes superpermeation through vanadium membrane on "Prometheus" setup[J]. *Fusion Sci Technol*, 2008, 54: 523-525.
- [17] Albrecht H, Hutter E. Tritium recovery from an ITER ceramic test blanket module: process options and critical R&D issues[J]. *Fusion Eng Des*, 2000, 49-50: 769-773.
- [18] Willms R S. Practical-scale tests of cryogenic molecular sieve for separating low-concentration hydrogen isotopes from helium[J]. *Fusion Eng Des*, 1995, 28: 386-391.
- [19] Nishikawa M, Tanaka K I, Uetake M, et al. Adsorption isotherm and separation factor for multicomponent hydrogen isotopes in cryosorption method for recovery of tritium from blanket sweep gas[J]. *Fusion Technol*, 1995, 28: 711-716.
- [20] Kawamura Y. Research and development of the tritium recovery system for the blanket of the fusion reactor in JAEA[J]. *Nucl Fusion*, 2009, 49: 055019.
- [21] Demange D, Alecu C G, Bekris N, et al. Overview of R&D at TLK for process and analytical issues on tritium management in breeder blankets of ITER and DEMO[J]. *Fusion Eng Des*, 2012, 87(7-8): 1206-1213.
- [22] Luo D, Song J, Huang G, et al. Progress of China's TBM tritium technology[J]. *Fusion Eng Des*, 2012, 87(7-8): 1261-1267.
- [23] Bükki-Deme A. Experimental investigation of ZrCo getter beds as candidate process for the tritium extraction systems of the European test blanket modules[J]. *Fusion Sci Technol*, 2017, 71: 527-531.
- [24] Luo D, Huang G, Huang Z, et al. Recent progress of China HCCB TBM tritium system[J]. *Fusion Eng Des*, 2016, 109: 416-421.
- [25] Incelli M, Santucci A, Tosti S, et al. Design of a multi-tube Pd-membrane module for tritium recovery from He in DEMO[J]. *Processes*, 2016, 4(4): 40.
- [26] Bekris N, Caldwell-Nichols C, Hutter E. Cold trap and cryogenic molecular sieve adsorber: components for tritium extraction from the purge gas of the HCPB-breeder blanket for ITER[J]. *Fusion Eng Des*, 2003, 69: 21-25.
- [27] Demange D, Antunes R, Borisevich O, et al. Tritium extraction technologies and DEMO requirements[J]. *Fusion Eng Des*, 2016, 109-111: 912-916.
- [28] Kawamura Y, Yamanishi T. Tritium recovery from blanket sweep gas via ceramic proton conductor membrane[J]. *Fusion Eng Des*, 2011, 86: 2016-2163.
- [29] Iwai Y, Yamanishi T. Influence of framework silica to alumina ratio on the tritiated water adsorption and desorption characteristics of NaX and NaY zeolite[J]. *J Nucl Sci Technol*, 2008, 45: 532-540.
- [30] Kawamura Y, Isobe K, Iwai Y, et al. Research and development of the tritium recovery system for the blanket of the fusion reactor in JAEA[J]. *Nucl Fusion*, 2009, 49: 055019.
- [31] Vasaru G. Tritium isotope separation[M]. US: CRC Press, 1993.
- [32] Yamamoto I, Kanagawa A. Preliminary experiments of separation of tritium isotope by distillation of water[J]. *J Nucl Sci Technol*, 1979, 16(2): 147-148.
- [33] Davidson R B, Hatten P V, Schaub M, et al. Commissioning and first operating experience at Darlington Tritium Removal Facility[J]. *Fusion Technol*, 1988, 14: 472-479.

- [34] Holtslander W, Harrison T, Goyette V, et al. Recovery and packaging of tritium from Canadian heavy water reactors[J]. *Fusion Sci Technol*, 1985, 8(2P2): 2473-2477.
- [35] Song K M, Sohn S H, Kang D W. Installation of liquid phase catalytic exchange columns for the Wolsong Tritium Removal Facility[J]. *Fusion Eng Des*, 2007, 82: 2264-2268.
- [36] Cristescu I, Bükki-Deme A, Carr R, et al. Review of the TLK activities related to water detritiation, isotope separation based on cryogenic distillation and development of barriers against tritium permeation[J]. *Fusion Sci Technol*, 2017, 71(3): 225-230.
- [37] Michling R, Bekris N, Cristescu I. Water detritiation processing of JET purified waste water using the TRENTA facility at Tritium Laboratory Karlsruhe[J]. *Fusion Eng Des*, 2013, 88: 2361-2365.
- [38] Boniface H, Castillo I, Everatt A, et al. A light-water detritiation project at Chalk River Laboratories[J]. *Fusion Sci Technol*, 2011, 60(4): 1327-1330.
- [39] Bornschein B, Day C, Demange D, et al. Tritium management and safety issues in ITER and DEMO breeding blankets[J]. *Fusion Eng Des*, 2013, 88: 466-471.
- [40] Liger K, Lefebvre X, Ciampichetti A, et al. HCLL and HCPB coolant purification system: design of the copper oxide bed[J]. *Fusion Eng Des*, 2011, 86: 1859-1862.
- [41] Aiello A, Ghiders B E, Utili M, et al. Finalization of the conceptual design of the auxiliary circuits for the European test blanket systems[J]. *Fusion Eng Des*, 2015, 96-97: 56-63.
- [42] Bhattacharyya R, Bhanja K, Mohan S. Mathematical analysis of reduction of copper oxide pellets by hydrogen using the shrinking core model[J]. *Fusion Eng Des*, 2015, 100: 560-564.
- [43] 谢波, 翁葵平. 液态金属包层中氚提取技术的研究进展[J]. *中国材料科技与设备*, 2011, 7(1): 7-11.
- [44] Sherman R H, Bartlit J R, Briesmeister R A. Relative volatilities for the isotopic system deuterium-deuterium tritide-tritium[J]. *Cryogenics*, 1976, 16(10): 611-613.
- [45] Souers P C. *Cryogenic hydrogen data pertinent to magnetic fusion energy*[R]. USA: California University, Lawrence Livermore Laboratories, 1979.
- [46] 罗祎青, 袁希钢, 刘春江. 饱和氢的状态方程[J]. *化学工程*, 2003, 31(2): 66-70.
- [47] Soave G S. An effective modification of the Benedict-Webb-Rubin equation of state[J]. *Fluid Phase Equilib*, 1999, 164: 157-172.
- [48] Bartlit J R. Hydrogen isotope distillation for fusion power reactors[J]. *Cryogenics*, 1979, 19(5): 275-279.
- [49] Iwai Y, Et Al. H-D-T cryogenic distillation experiments at TPL/JAERI in support of ITER[J]. *Fusion Eng Des*, 2002, 61-62: 553-560.
- [50] Bornea A, Et Al. Experimental investigation on hydrogen cryogenic distillation equipped with package made by ICIT[J]. *Fusion Sci Technol*, 2015, 67(2): 266-269.
- [51] Bornea A, Et Al. Investigation related to hydrogen isotopes separation by cryogenic distillation[J]. *Fusion Sci Technol*, 2008, 54(2): 426-429.
- [52] Alekseev I, Et Al. Experimental results of hydrogen distillation at the low power cryogenic column for the production of deuterium depleted hydrogen[J]. *Fusion Sci Technol*, 2008, 54(2): 407-410.
- [53] Pautrot G P. The tritium extraction facility at the institute LAUE-LANGEVAN experience of operation with tritium[J]. *Fusion Technol*, 1988, 14: 480-483.
- [54] Sherman R H, Bartlit J R. Operation of the TSTA isotope-separation system with 100 Gram tritium[J]. *Fusion Technol*, 1988, 14: 1273-1276.
- [55] Naruse Y, Okuno K, Yoshida H, et al. Developments of tritium technology for next-step fusion devices under JAERIDOE (LANL) collaboration[J]. *J Nucl Sci Technol*, 1990, 27(12): 1081-1095.
- [56] Yoshida H, Kveton O, Koonce J. Status of the ITER tritium plant design[J]. *Fusion Eng Des*, 1998, 39-40: 875-882.
- [57] Iwai Y, Yoshida H, Yamanishi T. A design study of water detritiation and hydrogen isotope separation system for ITER[J]. *Fusion Eng Des*, 2000, 49-50: 847-853.
- [58] Yoshida H, Glugla M, Hayashi H. Design of the ITER tritium plant, confinement and detritiation facilities[J]. *Fusion Eng Des*, 2002, 61-62: 513-523.
- [59] 彭述明, 王和义. *氚化学与工艺学*[M]. 北京: 国防工业出版社, 2015.
- [60] 夏修龙. 低温精馏氢同位素分离影响因素研究[J]. *核技术*, 2006, 29(6): 221-224.
- [61] 夏修龙, 任兴碧. 低温精馏分离 H_2/HD [J]. *核化学与放射化学*, 2008, 30(2): 108-111.

- [62] 夏修龙, 罗阳明. 低温精馏氢同位素分离全回流模式研究[J]. 原子能科学技术, 2008, 42(2): 314-317.
- [63] Weichselgartner H, Frischmuth H, Perchermeier J, et al. Optimization of a large-scale gas chromatograph for separating tritium and DT from other H isotopes[J]. Fusion Sci Technol, 1983, 4(2P2): 687-692.
- [64] 蒋国强, 罗德礼, 陆光达. 氘和氚的工程技术[M]. 北京: 国防工业出版社, 2007.
- [65] Zhou Junbo, Gao Liping, Wang Kuisheng. Hydrogen isotope separation by cryogenic gas chromatography using the combined column of 5 Å molecular sieve and Al₂O₃[J]. Int J Hydrogen Energy, 2006, 31(14): 2131-2135.
- [66] Zhang D, Kodama A, Goto M, et al. Kinetics in hydrogen isotopes cryogenic adsorption[J]. Sep Purif Technol, 2004, 37(1): 1-8.
- [67] Cheh C H, Chew V S, Weng C, et al. Advanced gas chromatographic system testing[J]. Fusion Sci Technol, 1995, 28(3): 561-565.
- [68] 翁承文, 姚琼英, 候建平, 等. 低温热色谱分离氢同位素[J]. 高技术通讯, 1996(4): 52-56.
- [69] Heung L K, Sessions H T, Poore A S, et al. Next-generation TCAP hydrogen isotope separation process[J]. Fusion Sci Technol, 2008, 54: 399-402.
- [70] Heung L K, Staack G C, Klein J E. Tests of isotopic separation efficiency of palladium packed columns[J]. Fusion Sci Technol, 2008, 54: 391-394.
- [71] Angela A A, Eric N S, Donald G, et al. Thermal cycling absorption process(TCAP): instrument and simulation development status at Los Alamos Laboratory[J]. Fusion Sci Technol, 2005, 48: 159-162.
- [72] Xiao X, Heung L K, Sessions H T. Recent advances in SRS on hydrogen isotope separation using thermal cycling absorption process[J]. Fusion Sci Technol, 2015, 67(3): 643-646.
- [73] Strzelczyk F, Leterq D, Wilhelm A M, et al. Gas-solid chromatographic separation of hydrogen isotopes: a comparison between two palladium bearing materials-alumina and kieselguhr[J]. J Chromatogr A, 1998, 822: 326-331.
- [74] Laquerbe C, Ducret D, Ballanger A, et al. Optimization of a thermal cycling absorption process design by dynamic simulation[J]. Fusion Sci Technol, 2002, 41(3): 1121-1125.
- [75] Laquerbe C, Contreras S, Baudouin O, et al. Modelling aging effects on a thermal cycling absorption process column[J]. Fusion Sci Technol, 2008, 54: 403-406.
- [76] Golubkov A N, Vedenev A I, Tenyaev B N. Counterflow hydrogen isotope separation facility-data on tritium activities[J]. Fusion Eng Des, 2000, 49-50: 825-829.
- [77] 王伟伟, 周晓松, 龙兴贵. 金属氢化物法分离氢同位素研究进展[J]. 同位素, 2011, 24: 15-20.
- [78] 陆光达, 蒋国强, 李赣. 金属氢化物柱内氢同位素的快速排代[J]. 原子能科学技术, 2003, 37(2): 176-180.
- [79] 黄国强, 罗德礼, 雷强华. 热循环吸附装置的初步氢同位素分离[J]. 化学工程, 2010, 38: 215-218.
- [80] Chen Z, Chang R, Mu L, et al. An open-walled ionization chamber appropriate to tritium monitoring for glovebox[J]. Rev Sci Instrum, 2010, 81: 073302.
- [81] Chen Z, Peng S, Chen H, et al. Development of a novel system for monitoring tritium in gaseous[J]. Nucl Sci Tech, 2015, 26: 020602.
- [82] Lewis R J, Telle H H, Bornschein B. Dynamic Raman spectroscopy of hydrogen isotopomer mixtures in-line at TILO[J]. Laser Phys Lett, 2008, 7: 522-531.
- [83] Sturm M, Schlosser M, Lewis R J. Monitoring of all hydrogen isotopologues at Tritium Laboratory Karlsruhe using Raman spectroscopy[J]. Laser Phys, 2010, 20(2): 493-507.
- [84] Schlosser M, Fischer S, Sturm M. Design implications for laser Raman measurement systems for tritium sample-analysis[J]. Fusion Sci Technol, 2011, 60: 976-981.
- [85] Fischer S, Sturm M, Schlosser M. Monitoring of tritium purity during long-term circulation in the KATRIN test experiment LOOPINO using laser Raman spectroscopy[J]. Fusion Sci Technol, 2011, 60: 925-930.
- [86] Sherman R H, Taylor D J, Bartlit J R. Radiochemical reaction studies of tritium mixed gases by laser Raman spectroscopy at TSTA[J]. Fusion Technol, 1992, 21: 457-461.
- [87] O'hira S, Nakamura H, Konishi S. On-line tritium process gas analysis by laser Raman spectroscopy at TSTA[J]. Fusion Technol, 1992, 21: 465-470.
- [88] Schlosser M, Rupp S, Seitz H. Accurate calibration of the laser Raman system for the Karlsruhe Tritium Neutrino Experiment[J]. J Mol Struct, 2013, 1044: 61-66.

- [89] Shu W M, Matsuyama M, Suzuki T. Monitoring of tritium in diluted gases by detecting Bremsstrahlung X-rays[J]. *Fusion Eng Des*, 2006, 81: 803-808.
- [90] Wang W W, Ren X B, Yu M M. Effect of $MnCl_2$ deposition content on the textural properties of activated alumina and its elution performance for hydrogen isotopes[J]. *Adsorption*, 2017, 23: 13-18.
- [91] Wang W W, Ren X B, Xia L D. Study of hydrogen isotopic elution performance on activated alumina modified with metal salts[J]. *Adsorption*; under review.
- [92] 王伟伟,任兴碧,夏立东. 三氧化二铝 PLOT 柱气相色谱法分离氢同位素自旋异构体[J]. *核技术*, 2016, 39(11):110501.
- [93] 王伟伟,陈晓华,夏立东. 氚燃料气体纯化系统设计及工艺初探[J]. *核技术*, 2015, 38(5):050603.
- [94] 陈平,付小龙,胡鹏,等. $MnCl_2$ 改性 $\gamma-Al_2O_3$ 毛细管填充柱气相色谱分析氢同位素[J]. *色谱*, 2017, 35(7):766-771.
- [95] 胡鹏,陈平,曹大伟,等. 金属有机框架 CPL-1 填充柱气相色谱分析氢同位素[J]. *色谱*, 2017, 35(10): 1023-1027.
- [96] Chen Z, Peng S, Meng D, et al. Theoretical study of energy deposition in ionization chambers for tritium measurements[J]. *Rev Sci Instrum*, 2013, 84: 103302.
- [97] Chen Z, Peng S, Cheng S, et al. Analysis of ion recombination in ionization chambers for tritium measurements[J]. *Fusion Eng Des*, 2015, 101: 52-55.
- [98] Chen Z, Peng S, He Y, et al. Theoretical study of Jesse effect in tritium measurements using ionization chambers[J]. *Nucl Instrum Methods Phys Res, Sect A*, 2016, 806: 267-270.
- [99] Pearson J E. Nondestructive determination of areal density and tritium content of tritided erbium films with Beta-excited X-rays[J]. *Appl Spectrosc*, 1973, 27(6): 450-453.
- [100] Matsuyama M, Watanabe K, Hasegawa K. Tritium assay in materials by the Bremsstrahlung counting method[J]. *Fusion Eng Des*, 1998, 39(1): 929-936.
- [101] An Z, Hou Q, Long J J. Reconstruction of depth distribution of tritium in materials by beta-ray induced X-ray spectrometry[J]. *Nucl Instrum Methods Phys Res, Sect, B*, 2008, 266: 3643-3646.
- [102] Yang Y, Peng T, Chen Z. The influence of neutron activated products in BIXS method for tungsten[J]. *Fusion Eng Des*, 2016, 113: 308-312.
- [103] Yang Y, Chen Z, Wang R. Effects of tritium 2-D distribution on tritium depth profile reconstruction in BIXS measurements[J]. *Fusion Eng Des*, 2018, 130: 142-147.
- [104] Tanabe T, Miyasaka K, Nishizwa K. Surface tritium detection by imaging plate technique[J]. *Fusion Eng Des*, 2002: 528-531.
- [105] Matsuyama M, Torikai Y, Watanabe K. In-situ measurement of high level tritiated water by Bremsstrahlung counting[J]. *Fusion Sci Technol*, 2005, 48(1): 324-331.
- [106] Matsuyama M. Development of a new detection system for monitoring high-level tritiated water[J]. *Fusion Eng Des*, 2008, 83(10-12): 1438-1441.
- [107] Matsuyama M, Hara M. Standardization of tritium measuring devices based on a high-sensitivity calorimeter[J]. *Fusion Sci Technol*, 2008, 54(1): 182-185.
- [108] Matsuyama M, Takatsuka K, Hara M. Sensitivity of a specially designed calorimeter for absolute evaluation of tritium concentration in water[J]. *Fusion Eng Des*, 2010, 85(10-12): 2045-2048.
- [109] Sigg R A, McCarty J E, Livingston R R. Real-time aqueous tritium monitor using liquid scintillation counting [J]. *Nucl Instrum Methods Phys Res*, 1994, 353(1-3): 494-498.
- [110] Furuta E, Kato Y, Fujisawa S. Measurement of tritium with plastic scintillators in large vials of a low background liquid scintillation counter: an organic waste-less method[J]. *J Radioanal Nucl Chem*, 2017(4): 1-8.
- [111] Chung H, Shim M, Yoshida H, et al. Korea's progress on the ITER tritium systems[J]. *Fusion Eng Des*, 2009, 84(2-6): 599-603.