

水精馏技术在氚化水分离中的应用进展

张姝雅 杨钱 金爱平 刘汉洲 王旻凹

(省部共建“放射医学与辐射防护”国家重点实验室 苏州大学医学部放射医学与防护学院 苏州 215123)

摘要 随着核能与核技术的发展,核电站等场所运行、退役、事故过程中会产生大量含氚废水,若其排放到环境中将对生物体造成潜在危害。目前,工业上常用的氢同位素分离技术(如低温精馏法和催化交换法等)存在能耗高、装置复杂或氢气爆炸危险等诸多缺点,不适用于核电站大通量低活度氚化水的分离。相较之下,水精馏作为一种传统的技术,具有操作简单、不含腐蚀性和有毒物质、无氢气爆炸风险等独特优势,但其分离系数小、效率低的问题一直存在。然而,通过改进水精馏过程中的操作参数(如温度、精馏塔内径、填料尺寸等)可以有效提高其分离效果,从而适应工业化氚化水的分离。本文详细介绍了水精馏法的基本原理及特点,并重点阐述了不同操作参数对分离效果的影响。结果表明:优化这些参数可以显著提高其分离效率,如减小填料材料的尺寸或对填料进行改性。因此,水精馏可以是一种有效的低活度氚化水分离方法,有望扩大化应用于工业用途。

关键词 氚化水, 水精馏, 氢同位素分离, 填料, 等板高度

中图分类号 TL927

DOI: 10.11889/j.0253-3219.2023.hjs.46.060301

Progress in the application of water distillation for tritiated water separation

ZHANG Shuya YANG Qian JIN Aiping LIU Hanzhou WANG Shuao

(State Key Laboratory of Radiation Medicine and Protection, School of Radiation Medicine and Protection,

Soochow University, Suzhou 215123, China)

Abstract Large volumes of water containing tritium are generated during the operation, decommissioning, and incident-management of nuclear installations and related facilities, and are expected to increase with the ongoing expansion of nuclear power generation. If released into the environment, this water could pose a substantial environmental threat to living organisms. However, conventional isotope separation techniques, such as cryogenic distillation and catalytic exchange, are inadequate for efficiently isolating significant quantities of low-level tritiated water because of the complex machinery and excessive energy required, and the potential for hydrogen-gas detonation. In contrast, water distillation (WD), as a traditional technology, has the unique advantages of simple operation, no corrosive and toxic substances, and no hydrogen explosion risk, but problems of small separation coefficient and low efficiency always exist in this technique. However, the separation effect of WD can be effectively improved by improving the process variables in the process of WD, such as temperature, distillation column diameter, and packing dimensions, so as to adapt WD to the separation of industrial tritiated water. This study provides a thorough exposition of the basic principles and distinctive features of water distillation and examines the effect of

国家自然科学基金(No.22276132)、江苏省自然科学基金(No.BK20211318)资助

第一作者: 张姝雅, 女, 1998年出生, 2021年毕业于南华大学, 现为硕士研究生, 研究领域为低活度氚水分离

通信作者: 刘汉洲, E-mail: hzliu@suda.edu.cn; 王旻凹, E-mail: shuaoawang@suda.edu.cn

收稿日期: 2022-11-13, 修回日期: 2023-03-09

Supported by National Natural Science Foundation of China (No.22276132), Natural Science Foundation of Jiangsu Province (No.BK20211318)

First author: ZHANG Shuya, female, born in 1998, graduated from Nanhua University in 2021, master student, focusing on low activity tritium water separation

Corresponding author: LIU Hanzhou, E-mail: hzliu@suda.edu.cn; WANG Shuao, E-mail: shuaoawang@suda.edu.cn

Received date: 2022-11-13, revised date: 2023-03-09

various operational parameters on separation efficiency to adapt the process for the industrial separation of tritiated water. The impact of various process variables on the separation efficiency of tritiated water via distillation was investigated, and results show that optimizing these variables can markedly improve the separation efficiency of water distillation. In particular, decreasing the dimensions of the packing material or altering its properties can lead to higher separation factors and lower residual tritiated water concentration. These findings suggest that water distillation can be used for the separation of tritiated water. By optimizing its operational parameters, water distillation can become a viable method for the industrial separation of tritiated water and is expected to play a significant role in this field in the future.

Key words Tritiated water, Water distillation, Hydrogen isotope separation, Packing, Height equivalent theoretical plate

氚是氢的一种放射性同位素,是核电站及其乏燃料后处理过程中产生的最主要的放射性核素之一,同时也是核武器^[1]、可控核聚变等高端技术的核心资源。例如,可控核聚变研究中,其最容易控制和实现的反应即为氘氚反应(${}^2\text{D} + {}^3\text{T} \rightarrow {}^4\text{He} + \text{n} + 17.6 \text{ MeV}$)^[2]。且随着人类对氚的研究越发深入,氚其他的用途也被逐渐发掘:如利用氚发出的 β 射线激发荧光材料来作为特殊场所的照明^[3]和在同位素标记法中用作示踪剂^[4]等。

虽然氚是一种低毒性的放射性核素,但是其可以通过与自然界中的氢发生同位素交换反应来参与生物循环,并经饮食摄入、呼吸道吸入以及皮肤渗入等方式进入人体。研究表明^[5],氚水一经进入人体就能快速、均匀地分布于体液中,其大部分随代谢排出体内,少部分与人体的有机成分结合变为有机结合氚,在体内滞留较长时间,造成内照射,导致人体受到放射性危害^[6]。

氚的天然丰度很低,很难被浓缩利用,也不会对人体产生危害。但是核设施每年会产生大量未能妥善处置的含氚废物并直接排放到环境中,其难以分离且不能利用,已经成为自然界中氚的主要来源^[7]。含氚废水直接排放的主要原因是氢同位素之间的化学性质非常类似,分离因子很小而很难实现分离和浓缩。目前,最有可能用于工业上低活度含氚废水去除的方法主要有催化交换法、电解法、低温精馏法和水精馏法等。水精馏工艺由于其较好的安全性和强大的处理量,对于低活度、大通量氚水的分离具有独特优势。

本文首先对氚的性质、来源及现有氚分离技术作简要介绍。同时重点对水精馏技术中各种关键参数(如操作压力、精馏填料尺寸等)对氚分离效率的影响进行了详细的阐述,并对未来该技术发展方向进行了预测和展望。

1 氚的性质和来源

1.1 氚的性质

氚、氘是氢的同位素,其中氚具有放射性,半衰期为12.46 a,天然丰度为0.004%。氚是一种低能 β 放射性核素,其衰变产生的 β 射线能量平均为5.7 keV,比活度为 $2.62 \times 10^8 \text{ Bq} \cdot \mu\text{g}^{-1}$,在空气中的最大射程为5 mm,在水中的平均射程仅为0.56 μm ,因此,一般不考虑氚的外照射危害。

氚主要以氚气(HT)、氚化水(HTO、DTO、T₂O的统称)和有机结合氚(OBT)三种形式存在。氚气很容易与水结合形成氚化水,因此,自然界中氚主要以氚化水的形式存在,其占比高达99%^[8]。Straume等^[9]指出,氚进入人体后其 β 辐射引起的内照射危害大于 γ 和X射线造成的生物学效应。氚化水相对于氚气具有更高的放射性效应,在浓度相同的情况下,氚化水造成的放射性损伤会比氚气大近25 000倍^[10],氚辐射可以导致生物体细胞(如生殖细胞和淋巴细胞等)损伤和死亡^[11]。组织结合氚除了能够通过 β 辐射的内照射产生直接生物学效应,还可以通过转换突变引发靶分子的致癌、致畸和致突变效应,导致白血病和其他恶性肿瘤的发生^[12]。例如,氚化水能够对生物的遗传产生作用,影响其基因表达,李圣日等^[13]研究发现,使用毒性为 $3.7 \times 10^4 \text{ Bq} \cdot \text{mL}^{-1}$ 的HTO对斑马鱼的受精卵进行处理,胚胎在发育后存在心脏和行为损伤的显著副作用。因此,氚化水造成的内照射不容忽视,其危害和防护值得引起关注。

1.2 氚的来源

氚的来源可以分为天然产生和人工合成两种方式。天然氚主要有以下三种产生途径:

1) 宇宙射线中的高能中子与大气内的氧和氮发生($\text{n} + {}^{16}\text{O} \rightarrow {}^{14}\text{N} + \text{T}$, $\text{n} + {}^{14}\text{N} \rightarrow {}^{12}\text{C} + \text{T}$)核反应;

2) 宇宙射线中高能氘子与大气中的氘核发生($\text{d} + \text{D} \rightarrow {}^1\text{H} + \text{T}$)核反应;

3)地壳岩石中的硅酸锂、碳酸锂等锂盐发生($n+{}^6\text{Li}\rightarrow{}^4\text{He}+\text{T}$)核反应。

环境中的氚主要来源于人类的生产活动,随着原子能科技的发展,氚常常伴随着核电站反应堆燃料运行或是核爆炸而产生。但目前核爆试验已经逐渐减少,因此,核能成为了氚的主要产生途径。在核电站的运行过程和乏燃料后处理过程中会产生大量的含氚废水,其中氚的来源主要有以下5种^[7]:

1)燃料元件中裂变产生的部分氚通过包壳渗透到一回路中(${}^{235}\text{U}+n\rightarrow{}^3\text{H}+\text{X}+\text{Y}$);

2)一回路冷却剂中的硼活化产氚(${}^1_0\text{n}+{}^1_0\text{n}\rightarrow{}^3_1\text{H}+2{}^4_2\text{He}$);

3)一回路水中锂活化产氚(${}^6_3\text{Li}+n\rightarrow{}^3_1\text{H}+{}^4_2\text{He}$, ${}^7_3\text{Li}+n\rightarrow{}^3_1\text{H}+{}^4_2\text{He}+n$);

4)冷却剂中天然存在的氚被中子活化产氚(${}^3_1\text{H}+n\rightarrow{}^3_1\text{H}+\gamma$);

5)二次源中铍的中子活化产氚。

其中,氚产生量与燃耗深度和中子能谱等因素密切相关,例如:对于燃耗为 $33\ 000\ \text{MWd}\cdot\text{tU}^{-1}$ 的轻水堆燃料,每吨重金属会产生氚 $58\ \text{mg}$ (相当于 $2.09\times 10^{13}\ \text{Bq}$)^[14]。目前,世界各国运行中的核电站均将产生的氚废水直接向环境中排放,对于沿海核电站,由于大海拥有强大的稀释能力,其通常采取稀释后直接排放大海的方式来处理含氚废水。而对于内陆核电站来说,其大多靠近河流建造,周边湖泊河流的稀释能力较弱且附近居民人口密度大,因此,采用稀释直排的方式排入河流势必会对环境造成一定的影响。国际原子能机构(International Atomic Energy Agency, IAEA)发布了《Energy, Electricity and Nuclear Power Estimates for the Period up to 2050》,报告指出,预计到2020年全球核电装机总量将比2018年增加25%,到2050年则增加80%,占全球发电装机总量的5%^[15]。除此之外,核电站乏燃料后处理过程中也会释放大量的氚,例如一座年处理量为 $1\ 400\ \text{t}$ 的商业规模轻水堆乏燃料后处理厂的年氚产生量约为 $(1.85\sim 3.7)\times 10^{16}\ \text{Bq}\cdot\text{a}^{-1}$ ^[16],因此,未来如此大量的氚排入海洋和河流所带来的潜在危险将是未可知的。

目前,人工氚的产量是天然氚产生量的1.5倍^[17],核能已经成为了环境氚含量的主要影响因素,如此高含量氚的排放问题值得引起关注。虽然我国还没有内陆核电站,但国标GB6249-2011和GB14587-2011已经对内陆核电站氟化水排放提出了非常严格的控制要求:“对于 $3\ 000\ \text{MW}$ 热功率的反应堆,轻水堆液态放射性流出物中氚源项的控制值为 $7.5\times 10^{13}\ \text{Bq}\cdot\text{a}^{-1}$,重水堆为 $3.5\times 10^{14}\ \text{Bq}\cdot\text{a}^{-1}$ ”“对于

内陆厂址,其排放口下游 $1\ \text{km}$ 处受纳水体中氚浓度不超过 $100\ \text{Bq}\cdot\text{L}^{-1}$ ”^[18-19]。该规定发布以来,核电站排放的氚浓度引起了各界相关人士的关注,对于 $1\ 000\ \text{MWe}$ 的压水堆,其每年产生的废水中氚含量为 $3.7\times 10^{13}\ \text{Bq}$ ^[20](例如2007年大亚湾单台机组液态氚最大排放量就达到了 $3.55\times 10^{13}\ \text{Bq}$ ^[7])。同时,大量低浓度含氚废水的排放对周边环境的影响以及居民饮用水的污染问题也将会成为内陆核电站发展需要考虑的重要因素^[21]。

此外,在2011年发生的日本福岛核事故及其后续处理过程中产生了大量的放射性废水。截至2022年3月18日,福岛核电站核废水储存量已经达到了 125.08 万吨,预估10个月后现有的储水罐将会全部装满(上限为 137 万吨)^[22],且寻找空地建造新的储水罐也是一个很大的问题。2021年4月13日,日本政府召开内阁会议,单方面决定按照40年的排放计划将福岛第一核电站的核污染废水排放到大海,这一决定引发了全球范围内的广泛关注。目前废水处理最大的难题在于缺乏有效的方法来去除大体积核废水中的低活度氚。经过日本东电公司的多核素去除系统(Advanced Liquid Processing System, ALPS)处理后,福岛核废水的 ${}^3\text{H}$ 浓度为 $10^5\sim 10^7\ \text{Bq}\cdot\text{L}^{-1}$,均超过饮用水中核素浓度指导值($10^4\ \text{Bq}\cdot\text{L}^{-1}$)和日本允许排放浓度限值($6\times 10^4\ \text{Bq}\cdot\text{L}^{-1}$)^[22]。

因此,将核能领域产生的低活度含氚废水进行分离净化,使其不对环境和人体造成放射性危害势在必行;与此同时,研发高效、易于实施且绿色环保的氚处理方法迫在眉睫。

2 现有氚分离方法

氚分离技术的核心主要分为两个方面:一是对氟化水的分离;二是对后续含氚气体混合物的分离。据相关研究^[23]报道,在理论上可以用于氚同位素分离的方法有9种,即:

- 1)扩散和膜方法;
- 2)超离心和分离喷嘴法;
- 3)激光分离法;
- 4)吸附法;
- 5)硫化氨和甲胺交换法;
- 6)水精馏法;
- 7)催化交换法;
- 8)电解法;
- 9)低温蒸馏法。

但能够用于工业氚分离的方法仅有催化交换法、电解法、低温精馏法和水精馏法。下面将分别对

这4种分离方法的原理和优缺点作简单介绍。

2.1 催化交换法

20世纪70年代以来,氚分离主要应用于反应堆的重水脱氚上,可以将其概括为两个过程:一是水-氢同位素的催化交换过程;二是氢同位素气体的分离与浓缩过程^[24]。第一个过程主要是为了将含氚重水中的液态氚(DTO)转化为气态氚(DT),但通过这个过程仅能获得氢同位素混合气体,还需要相应的后端浓缩技术来分离气态氚和获得较高浓度的氚。目前,氚化水分离在工业上主要是基于气相催化交换(Vaper-Phase Catalytic Exchange, VPCE)、液相催化交换(Liquid-Phase Catalytic Exchange, LPCE)和复合电解催化交换(Combined Electrolysis and Catalytic Exchange, CECE)为前端,再以低温蒸馏(Cryogenic Distillation, CD)为最终浓缩后端来对氚化水进行处理。下面将对这三种催化交换法进行简单介绍:

VPCE首先将含氚化水汽化,利用氢气与水蒸气之间的氢同位素交换效应使得水中的氢同位素向气相转移。在这个过程中温度越高,重组分向氧化物转移的趋势就越小,因此,为了提高分离效率,VPCE需要较高的反应温度(一般需要达到200℃)。在这个温度下水为气态,不会发生催化剂与液态水发生接触而失活的情况,因此,选用制备工艺简单的亲水催化剂就可以满足需求。除此之外,VPCE的后端工艺需要采用大容量的低温蒸馏装置^[25],且在这个过程中需要反复汽化和冷凝氚化水,其流程相对比较复杂,能耗较高^[26],虽然可以应用于工业化生产,但已经逐渐被液相催化交换法取代。

LPCE直接将氚化水从塔的顶端通入并与H₂发生催化交换,不需要反复汽化和冷凝,具有工艺流程简洁、设备简单、操作安全的优点。但LPCE的反应温度较低(一般为70℃左右),在这个温度下水为液态,为避免催化剂的中毒现象需要选择疏水催化剂。催化剂的疏水处理工艺较复杂,这成为了限制LPCE发展的一大因素。同时,在LPCE装置长期运行期间,水蒸气会在疏水催化剂空隙内发生毛细管冷凝现象,形成液态水膜覆盖活性位点,导致催化剂失活^[27]。LPCE需要大流量的H₂在内部进行循环,这将引发一定的安全问题。并且其较小的分离因子会导致得到的气相氚的浓度低,这对后端低温蒸馏技术也带来了一定压力,使得整套设备的能耗提高。

CECE工艺结合了LPCE和电解技术,具有分离系数大、操作条件温和、后端分离负担小等优点。在这个过程中,电解池电解产生D₂和DT气体与含氚重水在柱内逆流接触发生同位素交换反应,氚从气

相中转移到液相。被富集的含氚重水流入电解池得到进一步浓集,贫氚的气体进入氢氧复合器进行复合,经过多次的催化交换电解过程,氚化水最终得到富集^[28]。虽然CECE的效率相对前者高且具有较合适的反应温度和压力,但其工艺流程复杂,在反应过程中需要疏水催化剂,且对电解池相关技术有一定要求;同时,其电解池中的氚浓度高于料液中的氚浓度,因此需要额外对氚进行防护,以上这些因素导致该技术存在一定局限性。

2.2 电解法

电解法(Electrolysis Process, EP)是利用氢的同位素与氧化学键能的不同,对氚化水进行浓缩的一种方法。将氚化水通直流电,根据同位素两相分布理论(Two-phase Distribution Theory for Isotopes, TDTI),水中的轻同位素H和D将会先被电解出来,当T达到一定浓度时才能电解出氚气,从而使得轻同位素在电解产生的气体中浓集、重同位素在液体中浓缩,达到氚化水分离的目的^[29]。

电解法的优点在于其技术已经相对成熟,分离系数高,对于浓缩高活度氚化水,总费用相对较低。但是对于低活度氚化水,其优先电解H₂O,因此,效率较低、能耗高;同时氚的β衰变会对材料造成辐射损伤^[30];且体系内会产生氧气和氢气,存在爆炸风险。

2.3 低温精馏法

低温精馏法是大规模分离氢同位素的一种有效手段,也是目前工业上对氢同位素分离的主要方法之一。氢同位素物质之间沸点存在差异(在一个标准大气压下的沸点值见表1),对于它们所组成的混合液体来说:在吸收热量发生部分蒸发的过程中,易挥发组分会被更多地蒸发;而在混合蒸汽放出热量发生部分冷凝的过程中,难挥发组分会被更多地冷凝。经过这样多次的蒸发-冷凝过程,气体中轻组分和液体中重组分的浓度都越来越高,从而达到同位素分离的目的。

表1 氢同位素物质沸点
Table 1 Boiling point of hydrogen with different isotopic compositions

物质 Material	H ₂	HD	HT	D ₂	DT	T ₂
沸点 Boiling point / K	20.28	22.13	22.92	23.65	24.38	25.04

低温精馏法的处理量大、分离因子高,是工业上分离和生产氢同位素广泛采用的方法^[31]。但也存在以下问题限制其发展:全部装置必须由精馏设备、制冷设备和真空设备联合组成,且要达到较为均匀的

冷却,导致其技术复杂、系统体积大以及造价昂贵;需要降低分离柱内较大的氘滞留量;由于系统中含有易燃易爆气体: H_2 (其在空气中爆炸极限为4%),因此,系统的密封性和安全性也是低温精馏技术面临的一个重要问题。

2.4 水精馏法

上面提到的氘分离方法均会产生氢同位素气体,增加了分离的难度和操作的安全性。水精馏法是一种直接分离氘化水的技术,因而被广泛地研究。

水精馏法(Water Distillation, WD)是利用物质各组分挥发度不同,通过精馏过程实现氢同位素分离的一种较为简单的方法,被广泛应用于重水生产中的最终富集和反应堆的重水升级过程^[32]。水精馏法的分离因子较小(其 α 值接近于1),需要有较多数量的理论塔板数和较大通量的待处理液体,因此,分离设备的体积需要做到很大、能耗较高,并不算一种经济的氘化水分离方式。然而水精馏工艺具有独特的优势,使其能够满足核电含氘废水的处理等实际场景。Yamamoto等^[33]首次在实验室内使用水精馏法分离氢同位素,他们认为其具有以下优点:操作简单,运行可靠;处理量大;过程中不含腐蚀性和有毒物质;不会产生氢气,无爆炸危险。因此,水精馏是一种很有希望能在工业上应用于大规模氘分离的方法。

2.5 氘分离方法小结

通过以上介绍,将常用于氘化水分离的方法总结如下:

电解法:优点为技术成熟、分离系数高,缺点是能耗较高、存在氢气爆炸危险,主要应用在重水提氘;

热扩散法:优点为装置简单、易于建立、造价低廉、氘滞留量低,缺点是分离效率低、能耗高,实验室规模的氢同位素气体分离,实际应用较少;

气相色谱法:优点为装置简单、分离效率高,缺点是操作程序复杂、不适用于大通量,主要应用在实验室氢同位素气体的分离;

低温精馏法:优点为分离因子高、分离速度快、处理量大,缺点是存在氢气爆炸危险、技术复杂、设备体积庞大、氘滞留量大,主要应用在大规模制备工业用氘、氢核武器生产、反应堆氘分离;

催化分离法:优点为分离效率高、能耗低,缺点是需要催化剂、有氢气爆炸危险、装置较复杂,主要应用在重水提氘和升级、含氘废水减容;

水精馏法:优点为装置简单、不含腐蚀和毒性物质、无氢气爆炸危险,缺点是分离系数小、装置体积

大、能耗高,主要应用在重轻水提氘和升级^[34]、重水慢化剂降解^[35]、重氧和轻氘水生产^[36]。

3 水精馏用于氘化水分离

3.1 水精馏原理

在水精馏过程中,水经蒸发变为水蒸气,与凝结的液态水发生气-液交换反应,气液两相在逆流接触过程中发生相际传热传质,同时也存在同位素在两相之间的转移和再分配,这个过程可以用如下反应式描述:



在这个过程中存在一个重要的参数:分离因子 α ,其物理意义为:在平衡状态下两种相或物质中某种同位素的相对浓度。因此,在氘化水精馏的过程中即表示氘在液相和气相的摩尔浓度之比:

$$\alpha = \frac{[T/H]_l}{[T/H]_v} = \frac{[HTO]_l[H_2O]_v}{[HTO]_v[H_2O]_l} \quad (3)$$

其中: $[T/H]_l$ 与 $[T/H]_v$ 分别表示液相和气相中的氘、氢原子比, $[HTO]_l$ 与 $[HTO]_v$ 分别表示液相和气相中HTO的摩尔浓度。

由乌拉尔定律:

$$P = p^* \times \frac{n_A}{n_A + n_B} \quad (4)$$

式中: P 为稀溶液溶剂的蒸气压; p^* 为纯溶剂的蒸气压; n_A 与 n_B 分别为溶剂和溶质的物质的量。

因此,反应式(1)的分离因子可以用 H_2O 和HTO的饱和蒸气压(P^0)的比值来表示,即:

$$\alpha = \frac{P_{H_2O}^0}{P_{HTO}^0} \quad (5)$$

此外,可以用与蒸气负载相关的 F 因子(单位: $kg^{1/2} \cdot s^{-1} \cdot m^{-1/2}$)描述精馏设备的流体力学性能,其定义为:

$$F = V \times \rho^{1/2} \quad (6)$$

式中: V 为蒸气的气速, $m \cdot s^{-1}$; ρ 为蒸气的密度, $kg \cdot cm^{-3}$ 。

图1展示了水精馏过程中氢同位素氧化物在不同温度下(25 °C、50 °C和100 °C)饱和蒸气压的值。饱和蒸气压定义为一定温度下该物质蒸发(或气化)或液化达到平衡时蒸气所具有的压强,体现了液体蒸发(或气化)的能力:饱和蒸气压越大,液体越容易被蒸发。通过图1看出:1)同一物质在不同的温度下饱和蒸气压不同,其值随着温度的升高而增大;2)物质的分子量越小,挥发度越大,饱和蒸气压越大。

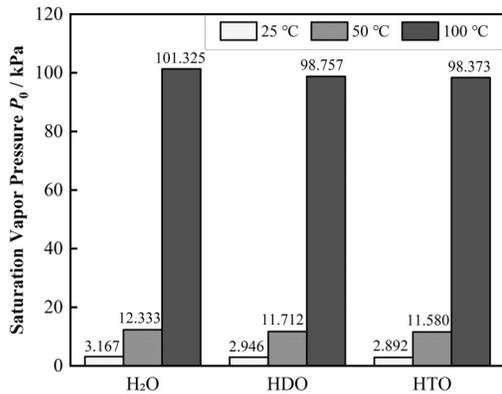


图1 不同温度下氢同位素物质的饱和蒸汽压
Fig.1 Saturation vapor pressure of isotopically distinct water at different temperatures

因此,由式(5)分别算出在25 °C、50 °C和100 °C下HDO和HTO的分离因子(表2),可以看出:1) α 的值均大于1;2) α 值随着温度的升高而减小;3)同一温度下, α_{HTO} 的值大于 α_{HDO} 的值 (α_{HTO} 和 α_{HDO} 分别为HTO-H₂O和HDO-H₂O的分离因子)。

表2 25 °C、50 °C、100 °C下HDO和HTO的分离因子
Table 2 Separation factors of HDO and HTO at 25 °C, 50 °C, and 100 °C

分离因子 Separation factor	α_{HDO}	α_{HTO}
25 °C	1.075	1.095
50 °C	1.053	1.065
100 °C	1.026	1.030

分离因子受温度的影响较大, Magomedbekov等^[37]给出了在 $T=272\sim 400$ K 温度范围内H₂O-HDO以及H₂O-HTO精馏过程中 α 值与反应温度之间的经验公式:

$$\ln \alpha_{\text{H-D}} = \ln \frac{P_{\text{H}_2\text{O}}^0}{P_{\text{HDO}}^0} = 0.075802 - \frac{89.6065}{T} + \frac{26398.8}{T^2} \quad (7)$$

$$\ln (\alpha_{\text{H-T}}^2) = \ln \frac{P_{\text{H}_2\text{O}}^0}{P_{\text{T}_2\text{O}}^0} = 0.224388 - \frac{244.687}{T} + \frac{68702.3}{T^2} \quad (8)$$

式中: T 表示绝对温度, K。

通过表2和式(7)、(8)可以总结出:1)在水精馏的同位素交换过程中,轻组分(轻同位素)在气相中浓集,重组分(重同位素)在液相中浓集;2)随着温度的升高,同位素分离因子 α 的值减小。因此,为了获得较大的分离因子,反应温度不能过高。

为了评估水精馏的分离效率,需要引入另外两个重要的参数:理论塔板数 n 和等板高度 (Height

Equivalent Theoretical Plate, HETP)。虽然水精馏中使用的是填料塔,内部没有像板式塔一样实际的塔板,但可以将其看作由 n 级理论塔板串联在一起,每一级塔板高度即为HETP(单位:cm)。在这一段高度内,气液两相进行充分的接触并达到两相平衡。HETP的值越小,表明该段高度的传质效果越好;精馏塔的理论塔板数 n 越大,说明分离效果越佳。因此,现常用 n 和HETP来表征水精馏分离效果的好坏。这两个参数的定义式如下:

$$K = \frac{x_b(1-x_t)}{x_t(1-x_b)} \quad (9)$$

$$n = \frac{\ln K}{\ln \alpha} \quad (10)$$

$$\text{HETP} = \frac{h}{n} \quad (11)$$

式中: K 为分离度; x_b 和 x_t 分别为底部和顶部HTO的摩尔分数; h 为填料的填充高度, cm。

3.2 水精馏实验装置

水精馏实验装置主要由4部分组成(图2),从底部到顶部依次为:再沸器、分离柱、冷凝器和回流调节器。首先,将待处理的氢同位素混合液体加至精馏柱底部的再沸器中,通过恒温油浴持续的加热使液体至沸腾蒸发,产生沿柱向上的蒸气,蒸气在顶部经由冷凝器冷凝。这些冷凝水又通过上端的回流调节器,大部分沿柱而下与向上的蒸气逆向接触,发生同位素交换反应^[38]。

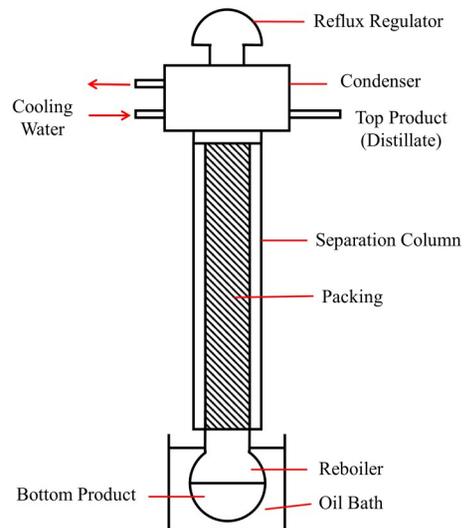


图2 水精馏装置示意图
Fig.2 Schematic diagram of water distillation unit

精馏装置的核心在于分离柱,根据其内部结构可以分为板式塔和填料塔。在以前的工业生产中,板式塔多用于大通量的待分离物,填料塔用于小处

理量的分离物,但随着近年来填料塔结构的改进以及新型高负荷填料的开发,其既提高了填料塔的分
离能力,同时又保留了其压降小和性能稳定等特点。
因此填料塔被广泛应用于大型的汽液分离操作中。
水精馏通常使用填料塔,中间装填散装或整装填料。
与板式塔相比其优势在于:分离效率高、压降低和持
液量小等,精馏塔内的填料可以增大汽-液间的接触
面积,加大传质效率。

4 影响水精馏效率的实验条件

由于水精馏法分离氢同位素的分离因子 α 较小
(接近于1),因此,可以通过提高分离段(精馏柱)中
的理论塔板级数来达到所期望的分离效率,这就需
要向上的蒸汽与向下的液体尽可能多地发生逆向接
触。改变水精馏过程的某些实验条件会随之影响汽
液之间的传质过程。因此,下面将从精馏塔参数和
精馏填料参数两方面详述这些实验条件和它们对分
离效率的影响。

4.1 精馏塔参数

4.1.1 反应温度和操作压力

由上文叙述的水精馏原理可知,分离因子 α 会
受反应温度的影响。随着温度的升高,重组分向液
相转移的趋势会减小,同时氢同位素氧化物之间的
蒸汽压差值也会减小,导致分离效率降低,因此反应
温度应控制不能过高。Magomedbekov等^[37]研究表
明,控制水精馏的反应温度在333~343 K范围之间,
精馏效率较高。

精馏塔的操作压力可分为常压、高压和低压。
压力对精馏过程的影响很大,主要包括三个方面:1)
改变组分间的相对挥发度:当压力升高时,组分间的
相对挥发度会降低,分离效率也随之下降;2)影响物
料平衡:当压力升高时,液相中的重组分比例上升,
同时液相的量也会增加;3)影响塔的处理能力:当压
力升高时,精馏塔的处理量也随之增大。除此之外,
压力的改变还会使得混合液体的泡点和露点改变,
并且改变全塔的温度分布和工作状况,因此在正常
运行中维持压力的恒定至关重要。

塔内的温度与压力之间有着密切的关系:随着
温度的升高,精馏塔内气体受热发生膨胀,在精馏柱
容积一定的情况下,其内部的压力会增大。例如,取
最佳温度范围的平均值338 K(64.8 °C),若要在该
温度下使H₂O达到沸点,需要使压力低于25 kPa,因
此为了使精馏塔内的液体沸腾发生汽液交换反应,
至少需要低于一个标准大气压的实验压力。Magomed
bekov等^[37]给出的最优压力范围为

20~30 kPa。但是,也有实验室采用常压作为反应压
力,如Kaba等^[39]就是在100 kPa压力下进行全回流
精馏实验,因此,其温度必须达到该压力下H₂O的沸
点(373 K)才能获得向上的蒸汽用于气液传质,而在
此温度下分离因子会有所降低,导致分离效率减小。

4.1.2 精馏塔内径

精馏塔的内径对蒸汽的流量和风速都有影响。
精馏设备存在一个出现液泛时的操作极限:泛点,当
塔内的流速过大时会引起液泛,影响内部气液的逆
流接触过程。大的内径会造成塔内的气相流量增
大,液相的泛点百分比也随之增大,导致气液之间的
接触过程受到影响;同时,内径过大也会使得液相的
流量增大,气体无法在液相中均匀分布,从而影响蒸
汽与液体交换的效率。因此,选用内径小的精馏塔
分离效率会较高。

表3 塔径大小对HETP的影响^[40-41]
Table 3 Influence of tower diameter on HETP^[40-41]

填料类型(尺寸:15 mm×15 mm) Type of packing (size: 15 mm×15 mm)	精馏塔内径 Inside diameter of rectifying column / mm	HETP / cm
不锈钢Dixon环 Stainless steel Dixon ring	120	16
	200	20
	300	28
带有一个波纹的不锈钢Dixon环 Stainless steel Dixon ring with a ripple inside	120	14
	200	16
	300	20
带有多个波纹的不锈钢Dixon环 Stainless steel Dixon ring with multiple ripples inside	120	12
	200	13
	300	15

根据经验法则,在小内径塔中,其HETP大约等
于塔的内径。因此,通过精馏进行同位素分离通常
在内径约为40 mm甚至更小的精馏柱中进行,精馏
塔的塔径范围为10~300 mm,但为了更高的分离效
率,目前大部分使用小于100 mm的精馏柱。Magomed
bekov等^[40-41]在其专利中报道了在100 kPa
的反应压力下使用内径分别为120 mm、200 mm和
300 mm的精馏塔对氢同位素进行分离,在其他实验
条件不变的情况下,其用来表征分离效率的参数
HETP的值见表4。可以看出,对于相同填料,随着
内径的增加,HETP值也随之增大,分离效果逐渐
变差。

同时,在该实验室同年研究中^[42]也报道了于
20 kPa的压力条件下,在60 mm、120 mm和250 mm
塔径的精馏柱中,使用填充高度为1 m的不锈钢螺
旋波纹规整填料对HDO和氧同位素的分离效果(图
3)。通过图3可以明显看出,对于两种不同的待分

离子,随着精馏塔内径的增加,HETP值都随之增加,且当塔径增大2倍时,HETP值增大约1.1倍。

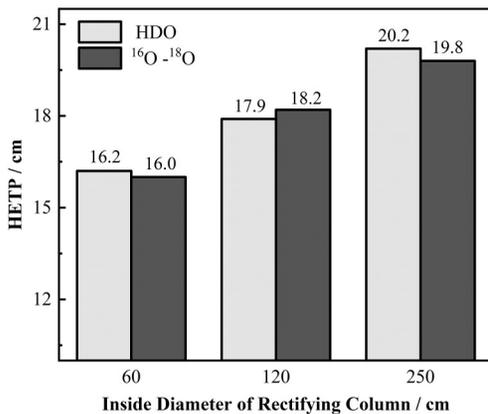


图3 塔径大小对HETP值的影响^[42]

Fig.3 Influence of tower diameter on HETP^[42]

虽然较小的塔径会获得较高的精馏效率,但精馏塔的塔径也不能过小。Avili等^[43]提出柱直径越小,壁效应越大,这对于直径小于50 mm的精馏塔是一个极其严重的问题。当大部分内部液体在壁面附近流动时,塔实际上类似于湿壁塔。这意味着尽管使用合适的填料填充了塔的内部空间,但是填料没有完全提供传质界面。因此,如果大量液体在壁面附近流动,将会有较大的效率损失。而且,实际处理过程中需要大直径的精馏塔来保证足够的处理量,因此氚分离的放大效应值得重点关注。

4.2 精馏填料参数

水精馏填料塔分离效率提高的核心在于其分离柱内部的填料。填料作为气液逆流接触和传质的界面被装载于精馏塔内部,连续的气体自下而上通过填料层之间的空隙,液体由冷凝器自上而下与气体在填料表面的液膜发生相间传质传热,填料塔具有处理量大、压降小、持液量低等优点。

高效的填料可以提供大的气液接触面积、有较高的传质系数、且通量大、阻力小,它们通常具有以下特点:1)空隙率高,气体通过填料层时压降小,不易发生液泛;2)比表面积大,且结构开放,气体通量大,有利于汽液两相的均匀分布;3)亲水、表面湿润性能好,有效传质面积大;4)耐腐蚀,具有一定的机械稳定性。

下面将对填料的装填方式、材质种类及尺寸对水精馏分离效率的影响进行阐述。

4.2.1 装填方式

根据装填方式的不同可以将填料分为规整填料和散装随机填料两种。

常见的规整填料有波纹填料、丝网波纹填料和

格栅填料等,目前工业上应用的规整填料大部分属于波纹填料。规整填料具有均匀规则的几何结构,在汽液经过内部时有固定的流路,可以改善沟流和壁流现象,因此压降较小。规整填料的强度高、耐腐蚀性强,因此通常用于较大通量样品的分离,其传质效率一般高于散装填料,但是整装填料一般重量大且损耗也大,同时造价高。Magomedbekov等^[42]在20 kPa的压力下,使用高度为1 m的不锈钢螺旋波纹规整填料(Rolled Ribbon-Screw Packing, RRSP)在直径为60 mm的精馏塔中对HDO进行分离,获得了16.2 cm的HETP值。Chen等^[44]首次将水精馏分离氢同位素应用于工业规模,其反应压力为7 kPa,在大尺寸精馏塔(塔径为261 mm)内使用总高度为12 m的磷青铜双层规整填料对活度为13.5 MBq·kg⁻¹的HTO进行分离,获得了16 cm的HETP值。这些实验的HETP值都较高,分离效率低。

散装填料为具有一定特定形状和尺寸的颗粒,以随机的方式堆积于精馏塔柱内。常见的散装填料有4种类型:1)环形填料,如拉西环、鲍尔环、阶梯环、θ环;2)鞍形填料,如马鞍环;3)鞍环形填料,如金属环矩鞍;4)球形填料,如TRI球、蜂窝状球形填料。散装填料个体的体积相对较小,具有大的空隙率,增大了汽液接触面积,且其重量轻、易安装拆卸。但是散装填料在塔内的分布是随机杂乱的,若填料数量较少,易出现填料床层汽液分布不均的现象,形成填料干区,造成“壁流”和“沟流”等影响分离效果的情况^[45]。

在实验室规模的水精馏实验中,散装填料的使用相较于规整填料更多。1978年,Yamamoto等^[33]首次采用水精馏法对氢同位素进行分离,使用了4.8 mm×4 mm的铜Dixon环散装填料在常压(101 kPa)对氚含量为37~370 Bq·cm⁻³的HTO进行了全回流精馏实验,获得了5 cm的HETP值;1988年,该实验室在相同的条件下对直径为1.5 mm的不锈钢Dixon环也进行了测试,获得了5.3 cm的HETP值^[39];1998年,他们又在相同的条件下对直径为3 mm的不锈钢Dixon环进行测试,获得了8~10 cm的HETP值^[46]。可以看出,使用散装填料获得的HETP值普遍小于规整填料的HETP值。

4.2.2 填料材质

精馏塔内填料的材质通常为金属、陶瓷和塑料,可以根据待分离物质的物理性质(沸点、腐蚀性、表面张力等)、实验条件(温度、压力)等来选择需要的填料材质。如对于有一定腐蚀性的分离物,通常选择耐腐蚀的金属(如不锈钢)、塑料或玻璃作为填料;

对于反应温度较高的分离物,需要选择耐高温的材料^[47]。

金属具有耐高温、耐腐蚀的优点,可以应用于一些操作条件较严格的分离中。同时由于金属具有较高的强度,不仅可以将其做成厚度薄、形状复杂的规整或散装填料,还可以经过拉丝编网后将金属丝加工成各种丝网填料,如上面提到的 Magomedbekov 等^[42]使用的 RRSP 就是由 0.27 mm 的 12Kh18N10T 耐腐蚀不锈钢丝编织而成的 0.76 mm 波纹不锈钢网所制成的。常用的金属有不锈钢、铜和磷青铜等, Trenin 等^[48]研究了相同实验条件下(压力 25 kPa,精馏塔塔径 80 mm,塔高 2 m)使用不同填料对氢同位素水精馏分离效率的影响(表 4),可以看出,铜和不锈钢在水精馏分离氢同位素中都有较好的分离效果。

表 4 填料材质对分离效率的影响
Table 4 Effect of packing material on separation efficiency

填料材质 Material of packing	填料直径 Diameter of packing / mm	HETP / cm
不锈钢螺旋棱柱填料 Stainless steel spiral prismatic packing	25	2.6
铜螺旋棱柱填料 Copper spiral prismatic packing	25	2.1
铜 Dixon 填料 Copper Dixon packing	40	3.3

陶瓷填料具有较好的耐腐蚀性及耐热性,一般可耐氢氟酸以外的其他各种无机酸和有机酸,且具有较好的润湿性能,易在表面形成液膜提高汽液交换的界面,提高分离效率。但陶瓷填料易碎,不宜在高冲击强度下使用,且其与塑料填料相比加工难、通量低,因此随着金属和塑料填料的发展,陶瓷填料的应用逐渐呈现下降趋势。Kaba 等^[39]在全回流条件下测试了陶瓷填料和不锈钢 Dixon 环的分离性能,当用直径为 1.2 mm 的陶瓷填料时,获得了较小的 HETP 值(4.73 cm),但由于其压降较大,无法满足较大的蒸汽流量,会出现溢流现象。当陶瓷填料和不锈钢 Dixon 环的直径都为 3 mm 时,分别获得了 12.5 cm 和 9 cm 的 HETP 值,可以看出:不锈钢填料的分离效果更好。

塑料填料的材质主要包括聚丙烯(PP)、聚乙烯(PE)及聚氯乙烯(PVC)等,其具有较好的耐化学腐蚀性能,可耐一般的无机酸、碱和有机溶剂等,易于加工,且密度小,装填、卸出和清洗均较方便。但塑料填料的润湿性和热稳定性较差,使用极限温度范围为 75~260 °C,因此许多场合塑料填料的应用常受

温度的限制。此外,当塑料填料处于氧化性介质中或其受紫外光照后,会降解和发脆导致塑料老化,影响其精馏效果^[47]。Chuang 等^[34]在直径为 300 mm 的精馏塔内对半径为 25 mm 的聚丙烯鲍尔环进行了全回流精馏实验,发现使用塑料填料的精馏塔平衡时间较长,待精馏过程达到稳定时获得了(80±5) cm 的 HETP 值,分离效果差。

除了以上这三种材料,Fukada^[49]还使用吸水性硅胶球作为填料来分离氢同位素。硅胶在 100 °C 的温度下仍具有一定的吸水性,蒸汽和硅胶吸附的水之间发生同位素交换反应能够提高分离效率。文章中给出了使用直径 3.4 mm 的硅胶球填料时的分离因子 α_{H-T} 为 1.42,大于使用 3 mm×4 mm 的不锈钢 Dixon 环填料时的分离因子 1.24,大于不使用任何填料时的分离因子 1.11,可以看出提高填料的吸水和亲水性对增大水精馏的分离效率有着一定的促进作用。

除了使用未经处理的原始填料,还可以采用一些措施处理填料改变其表面的亲水性,即增强填料表面对液体的铺展能力,从而达到减小液膜厚度、增大气体自由流通截面积、提高分离效率的目的。为了使得液体经过填料表面时可以充分地铺展开来,需要填料的表面能足够大,使其临界表面张力大于液体的表面张力,可以通过以下措施增大金属填料的表面能^[50]:1)氧化法:有高锰酸钾法、碱液空气氧化法、热空气氧化法等;2)喷涂法:使用等离子或火焰在金属表面喷镀上一层多孔陶瓷氧化物薄膜。通过以上这些处理方法,金属填料表面能够形成一层金属化物的亲水性薄膜,如 Chuang 等^[34]选取了磷青铜这种具有较好的机械强度、氧化后亲水性增大的金属,分别测试了经 a. 未处理、b. 自然氧化法、c. 化学氧化法处理后的磷青铜小环的分离能力,当 F 因子为 $20 \text{ kg}^{1/2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{m}^{-1/2}$ 时得到以下结果:HETP_a=80 cm、HETP_b=45 cm、HETP_c=52 cm,可以看出,相较于原始填料,经自然氧化法处理后的磷青铜填料性能得到了较大的提升。但磷青铜比铜有着更强的化学稳定性,其经化学改性后亲水性改变没有铜材料的大,Gao 等^[51]受此启发,使用碱性氧化法来改性铜网,使填料表面变粗糙并增大了亲水性。他们使用尺寸为 2 mm×2 mm 的改性后的铜 Dixon 环作为填料,对氡活度为 $1.29 \times 10^7 \text{ Bq} \cdot \text{kg}^{-1}$ 的 HTO 进行全回流水精馏实验,其 HETP 值由改性前的 3.5~5.8 cm 降低到 1.9~2.4 cm。

4.2.3 填料尺寸

填料的尺寸选取对于水精馏实验也至关重要,能够影响汽液的接触效率。小尺寸的填料具有相对

大的比表面积,能够促进汽液之间发生逆向传质,从而增大分离效率。在塔高、塔径确定的情况下,缩小填料的高径比是提高填料分离效率的一个有效措施^[52]。从 Kaba 等^[39]对陶瓷和不锈钢 Dixon 环的水精馏实验结果中(表 5)可以很明显地看出,当填料直径增大时,HETP 值也随之增大。

表 5 陶瓷填料与不锈钢 Dixon 环分离效果对比^[39]
Table 5 Comparison of separation effect between ceramic packing and stainless-steel Dixon ring^[39]

填料材质 Material of packing	填料直径 Diameter of packing / cm / mm	HETP
陶瓷 ceramic	1.2	4.7
	3.0	12.5
	5.0	13.0
不锈钢 Dixon 环 Stainless steel Dixon ring	1.5	5.3
	3.0	9.0
	6.0	6.0

Magomedbekov 等分别于 2016 年^[36]和 2018 年^[42]对不同尺寸的不锈钢螺旋棱柱填料(Spiral Prismatic Packing, SPP)进行了测试(表 6)。也可以看出,当精馏塔直径一定时,填料尺寸越小,HETP 值越小,分离效率越高。

表 6 SPP 填料尺寸对分离效果的影响^[36]
Table 6 Effect of SPP packing size on separation efficiency^[36]

实验年份 Year of experiment	填料直径 Diameter of packing / mm	填料尺寸 Size of packing / mm	HETP / cm
2015	60	4×4×0.25	3.9
		6×6×0.4	7.0
	120	4×4×0.25	4.3
		6×6×0.4	7.1
2018	120	2×2×0.2	1.9
		3×3×0.2	2.8

除了填料的尺寸大小,其内部编织方式也会对分离效果产生影响,Magomedbekov 等^[40-41]使用尺寸相同(15 mm×15 mm)但内部结构不同的三种不锈钢 Dixon 环填料在常压下进行了实验测试(图 4)。可以看出,在塔径一定时,分离效率从小到大为:a、b、c,以上结果都可以解释为随着填料有效比表面积增加,增大了汽液交换面积,导致分离效率增大。

4.3 小结

综上所述,精馏塔参数和填料参数都会影响水精馏的效率。

其中,精馏塔参数包括塔运行的温度、操作压力

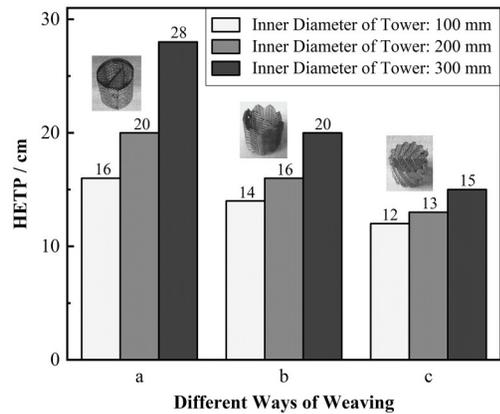


图 4 不同编织方式的不锈钢 Dixon 环的 HETP 值对比^[40-41]
a: 不锈钢 Dixon 环, b: 带有一个波纹的不锈钢 Dixon 环, c: 带有多个波纹的不锈钢 Dixon 环

Fig.4 Comparison of HETP values of Dixon rings made of stainless steel with different braiding^[40-41]
a: Stainless steel Dixon ring, b: Stainless steel Dixon ring with a ripple inside, c: Stainless steel Dixon ring with multiple ripples inside

以及精馏塔自身的内径:1)运行温度过高将会导致精馏效率下降,一般维持在 333~343 K 范围之间,精馏效率较高;2)操作压力与温度息息相关,较高的压力将会导致分离效率下降,同时维持稳定的压力对精馏也至关重要;3)较小的塔径会获得较高的精馏效率,但其也不能过小,否则会造成较为严重的壁效应。

填料参数包括填料的装填方式、材质以及尺寸:1)散装填料的水精馏效果通常优于整装填料的效果;2)金属材质的填料(如铜和不锈钢)相较于塑料和陶瓷填料,其分离效果较好,同时对原始金属填料进行改性可以增强其分离效率;3)小尺寸且编织密的填料拥有更大的比表面积,分离效果较好。

5 讨论与展望

20 世纪 40 年代,工业上为了生产重水,在若干方法中发现低温精馏对氢同位素的分离因子较高,因此低温精馏成为了当时工业规模上获得高浓度氘的唯一方法。同时,在实验室规模下,也陆续开发出电解法、热扩散法、色谱法和催化交换法等分离氘化水的工艺,但它们都存在一定的局限性。1978 年日本名古屋大学 Yamamoto 等^[33]首次提出将水精馏法应用于氘化水分离,他们采用铜 Dixon 环作为填料获得了 5 cm 的 HETP 值。在接下来的 40 余年中,后续研究者在不同的实验条件(实验温度、操作压力及塔径)下,分别采用金属 Dixon 环、螺旋棱柱 SPP、陶瓷、规整磷青铜和硅胶球等填料进行了水精馏氢同位素分离实验,均获得了不同的 HETP 值来评估

分离效果。

长期以来,水精馏法未能在工业上应用于氚化水分离的主要原因是其分离因子较小,需要较多数量的理论塔板数和较大通量的待处理物,导致分离设备的体积大、能耗高、经济性差。精馏过程中的温度、压力、填料尺寸等因素都会影响分离的效果。水精馏法分离效率提高的核心在于优化其柱内的填料,从近几年的理论研究和实验结果来看,今后水精馏填料是朝增大比表面积、减少压降、增大空隙率、加大处理量及改善润湿性能的方向发展。除此之外,目前已有的研究结果均采用不同的标准进行测试,无法横向比较精馏填料的性能:如在实验压力选择上,常压和真空条件下的数据缺乏比较性,无法评判填料本身的分离效果,因此氚化水精馏实验的规范化仍是一个尚待解决的问题。

总之,水精馏法在氚化水分离上有着广阔的应用前景,尤其是将其应用于核电站废水中低活度氚的分离。研究出新型高效的填料是水精馏法的未来发展趋势,有望将其扩展至工业规模。

作者贡献声明 张姝雅负责文章各章节的撰写和修订;杨钱负责文献相关数据的收集和整理;金爱平负责文章各个版本的修订;刘汉洲负责文章最终版本的修订以及项目的管理;王爻凹负责文章的整体规划和设计。

参考文献

- 1 吴宜灿,刘超,宋钢,等. 强流氘氚聚变中子源HINEG设计研究[J]. 核科学与工程, 2016, **36**(1): 77 - 83. DOI: 10.3969/j.issn.0258-0918.2016.01.011.
WU Yican, LIU Chao, SONG Gang, *et al.* Design study of high intensity D-T fusion neutron generator HINEG[J]. Nuclear Science and Engineering, 2016, **36**(1): 77 - 83. DOI: 10.3969/j.issn.0258-0918.2016.01.011.
- 2 Pease R S. The potential of controlled nuclear fusion[J]. Contemporary Physics, 1977, **18**(2): 113 - 135. DOI: 10.1080/00107517708231476.
- 3 彭述明,王和义,傅依备. 氚化学与工艺[J]. 化学进展, 2011, **23**(7): 1379 - 1385.
PENG Shuming, WANG Heyi, FU Yibei. Tritium chemistry and techniques[J]. Progress in Chemistry, 2011, **23**(7): 1379 - 1385.
- 4 张年宝,谢炳华. 氚化示踪剂的辐射-诱导标记[J]. 核技术, 1992, **15**(10): 628 - 634.
ZHANG Nianbao, XIE Binghua. Radiation-induced labelling of tritiated tracers[J]. Nuclear Techniques, 1992, **15**(10): 628 - 634.
- 5 陈东泉,王仁芝,吴德昌. 氚水和氚标记化合物的代谢及其免疫毒理作用[J]. 国外医学(放射医学核医学分册), 1990(4): 145 - 147.
CHEN Dongquan, WANG Renzhi, WU Dechang. Metabolism of tritium water and tritium labeled compounds and their immunotoxicological effects[J]. International Journal of Radiation Medicine and Nuclear Medicine, 1990(4): 145 - 147.
- 6 李圣日,崔凤梅,刘玉龙,等. 氚水致癌、致突变和致畸效应研究进展[J]. 辐射防护通讯, 2019, **39**(5): 32 - 35.
LI Shengri, CUI Fengmei, LIU Yulong, *et al.* Advances in research on carcinogenic, mutagenic and teratogenic effects of tritiated water[J]. Radiation Protection Bulletin, 2019, **39**(5): 32 - 35.
- 7 高飞,杨林君,潘跃龙. 压水堆核电站含氚废水产生与排放[J]. 核化学与放射化学, 2016, **38**(1): 52 - 56. DOI: 10.7538/hhx.2016.38.01.0052.
GAO Fei, YANG Linjun, PAN Yuelong. Production and release of tritium in PWR nuclear power plants[J]. Journal of Nuclear and Radiochemistry, 2016, **38**(1): 52 - 56. DOI: 10.7538/hhx.2016.38.01.0052.
- 8 吕廷晓. 氚的各种来源(上)[J]. 国外核新闻, 1982(5): 20 - 22.
LYU Tingxiao. Various sources of tritium (I)[J]. Foreign Nuclear News, 1982(5): 20 - 22.
- 9 Straume T, Carsten A L. Tritium radiobiology and relative biological effectiveness[J]. Health Physics, 1993, **65**(6): 657 - 672. DOI: 10.1097/00004032-199312000-00005.
- 10 刘玉龙,马楠. 核能运转中氚的防护[J]. 中国辐射卫生, 2021, **30**(3): 386 - 390. DOI: 10.13491/j.issn.1004-714x.2021.03.025.
LIU Yulong, MA Nan. Tritium protection in the operation of nuclear energy[J]. Chinese Journal of Radiological Health, 2021, **30**(3): 386 - 390. DOI: 10.13491/j.issn.1004-714x.2021.03.025.
- 11 王冰,周湘艳. 氚生物效应研究近期概况及展望[J]. 辐射防护, 1993, **13**(3): 218 - 225.
WANG Bing, ZHOU Xiangyan. A review and prospect on the studies of biological effects of tritium[J]. Radialization Protection, 1993, **13**(3): 218 - 225.
- 12 张蒙,崔凤梅,涂彧,等. 氚水的环境排放及生物学效应研究进展[J]. 中国辐射卫生, 2018, **27**(4): 302 - 305. DOI: 10.13491/j.issn.1004-714x.2018.04.004.
ZHANG Meng, CUI Fengmei, TU Yu, *et al.* Research progress on environmental discharge and biological effects of tritium water[J]. Chinese Journal of

- Radiological Health, 2018, **27**(4): 302 - 305. DOI: 10.13491/j.issn.1004-714x.2018.04.004.
- 13 Li S R, Zhang Y F, Xue H Y, *et al.* Integrative effects based on behavior, physiology and gene expression of tritiated water on zebrafish[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2021, **225**: 112770. DOI: 10.1016/j.ecoenv.2021.112770.
- 14 侯媛媛. 动力堆乏燃料后处理厂中氚的管理[J]. *产业与科技论坛*, 2018, **17**(10): 47 - 49. DOI: 10.3969/j.issn.1673-5641.2018.10.023.
- HOU Yuanyuan. Management of tritium in spent fuel reprocessing plant of power reactor[J]. *Industrial & Science Tribune*, 2018, **17**(10): 47 - 49. DOI: 10.3969/j.issn.1673-5641.2018.10.023.
- 15 International Atomic Energy Agency. Energy, electricity and nuclear power estimates for the period up to 2050 [M]. 37th Ed. Lanham: International Atomic Energy Agency, 2017.
- 16 张国庆, 信萍萍, 王文盛, 等. 动力堆乏燃料后处理厂含氚废物处理与处置调研报告[R]. 北京: 中国核科技信息与经济研究院, 2006.
- ZHANG Guoqing, XIN Pingping, WANG Wensheng, *et al.* Survey report on the treatment and disposal of tritium-containing waste in spent fuel reprocessing plants[R]. Beijing: China Nuclear Technology Information and Economic Research Institute, 2006.
- 17 任天山, 赵秋芬, 陈炳如, 等. 中国环境水氚浓度及其变化[J]. *中华放射医学与防护杂志*, 2001(5): 381 - 387. DOI: 10.3760/cma.j.issn.0254-5098.2001.05.025.
- REN Tianshan, ZHAO Qiufen, CHEN Bingru, *et al.* Tritium concentration and variation in environmental waters of China[J]. *Chinese Journal of Radiation Mediation and Protection*, 2001(5): 381 - 387. DOI: 10.3760/cma.j.issn.0254-5098.2001.05.025.
- 18 苏州热工研究院有限公司, 环境保护部核与辐射安全中心. 核动力厂环境辐射防护规定[S]. 国家质检总局, 2011.
- Suzhou Thermal Research Institute Co., Ltd., Nuclear and Radiation Safety Center of the Ministry of Environmental Protection. Regulations for environmental radiation protection of nuclear power plants[S]. General Administration of Quality Supervision, Inspection and Quarantine, 2011.
- 19 环境保护部核与辐射安全中心, 苏州热工研究院有限公司. 核电厂放射性液态流出物排放技术要求[S]. 国家质检总局, 2011.
- Nuclear and Radiation Safety Center of the Ministry of Environmental Protection, Suzhou Thermal Research Institute Co., Ltd.. Technical requirements for radioactive liquid effluent discharge from nuclear power plants[S]. General Administration of Quality Supervision, Inspection and Quarantine, 2011.
- 20 罗上庚. 含氚废水的处理与处置[J]. *辐射防护*, 1993, **13**(2): 158 - 160.
- LUO Shanggen. Treatment and disposal of tritium-containing wastewater[J]. *Radialization Protection*, 1993, **13**(2): 158 - 160.
- 21 乔亚华, 王亮, 叶远虑, 等. 核电站氚的排放量及浓度限值比较分析[J]. *核科学与工程*, 2017, **37**(3): 434 - 441. DOI: 10.3969/j.issn.0258-0918.2017.03.015.
- QIAO Yahua, WANG Liang, YE Yuanlv, *et al.* Analysis of tritium releases and concentration limitation from NPPs [J]. *Nuclear Science and Engineering*, 2017, **37**(3): 434 - 441. DOI: 10.3969/j.issn.0258-0918.2017.03.015.
- 22 林武辉, 余克服, 杜金秋, 等. 日本福岛核废水排海情景下海洋生态环境影响与应对[J]. *科学通报*, 2021, **66**(35): 4500 - 4509.
- LIN Wuhui, YU Kefu, DU Jinqiu, *et al.* Effects and responses of marine ecological environment during the discharge of radioactive wastewater from Fukushima, Japan [J]. *Chinese Science Bulletin*, 2021, **66**(35): 4500 - 4509.
- 23 高立. 后处理厂含氚水的同位素分离方法[J]. *国外核新闻*, 1990(6): 23 - 24.
- GAO Li. Isotope separation method of tritium-containing water in reprocessing plant[J]. *Foreign Nuclear News*, 1990(6): 23 - 24.
- 24 吴展华, 胡石林. 含氚重水脱氚方法[J]. *同位素*, 2021, **34**(1): 89 - 95. DOI: 10.7538/tws.2021.34.01.0089.
- WU Zhanhua, HU Shilin. Tritium removal from tritiated heavy water[J]. *Journal of Isotopes*, 2021, **34**(1): 89 - 95. DOI: 10.7538/tws.2021.34.01.0089.
- 25 钟正坤, 孙颖, 陈银亮. 氢-水同位素交换及其应用研究进展[J]. *核技术*, 2005, **28**(1): 57 - 62.
- ZHONG Zhengkun, SUN Ying, CHEN Yinliang. Progress of hydrogen-water isotopic exchange process[J]. *Nuclear Techniques*, 2005, **28**(1): 57 - 62.
- 26 罗阳明, 孙颖, 彭述明, 等. 含氚重水提氚工艺技术进展[C]//第二届全国核技术及应用研究学术研讨会大会论文摘要集. 绵阳, 2009: 40 - 47.
- LUO Yangming, SUN Ying, PENG Shuming, *et al.* Technological progress of tritium extraction from heavy

- water containing tritium[C]//Abstracts of the second National Conference on Nuclear Technology and Application Research. Mianyang, 2009: 40 - 47.
- 27 喻彬, 唐涛, 熊仁金, 等. Ni 基催化剂的氢-水汽相催化交换性能[J]. 核化学与放射化学, 2016, **38**(1): 1 - 7. DOI: 10.7538/hhx.2016.38.01.0001.
- YU Bin, TANG Tao, XIONG Renjin, *et al.* Ni catalyst for hydrogen isotope exchange between hydrogen and vapor water[J]. Journal of Nuclear and Radiochemistry, 2016, **38**(1): 1 - 7. DOI: 10.7538/hhx.2016.38.01.0001.
- 28 吴栋, 尹玉国, 阮皓, 等. 基于联合电解催化交换工艺的含氚轻水深度净化技术研究[J]. 当代化工, 2021, **50**(5): 1144 - 1147, 1220. DOI: 10.13840/j.cnki.cn21-1457/tq.2021.05.033.
- WU Dong, YIN Yuguo, RUAN Hao, *et al.* Study on advanced purification technology of tritium-containing light water based on combined electrolytic catalytic exchange process[J]. Contemporary Chemical Industry, 2021, **50**(5): 1144 - 1147, 1220. DOI: 10.13840/j.cnki.cn21-1457/tq.2021.05.033.
- 29 刘佳煜. 固体聚合物氚电解浓缩系统的性能研究[D]. 上海: 中国科学院上海应用物理研究所, 2018.
- LIU Jiayu. Study on performance of solid polymer tritium electrolytic concentration system[D]. Shanghai: Shanghai Institute of Applied Physics, Chinese Academy of Sciences, 2018.
- 30 蒋国强, 罗德礼, 陆光达. 氚和氚的工程技术[M]. 北京: 国防工业出版社, 2007.
- JIANG Guoqiang, LUO Deli, LU Guangda. Tritium and industry techniques of tritium[M]. Beijing: National Defense Industry Press, 2007.
- 31 刘振兴, 张福星, 陈鸿峰, 等. 低温精馏在稳定同位素分离中的应用进展[J]. 现代化工, 2021, **41**(S1): 110 - 113. DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2021.S.022.
- LIU Zhenxing, ZHANG Fuxing, CHEN Hongfeng, *et al.* Progress on application of cryogenic distillation in stable isotope separation[J]. Modern Chemical Industry, 2021, **41**(S1): 110 - 113. DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2021.S.022.
- 32 陈超, 氚燃料循环团队. 含氚水精馏实验[C]//第二届中国氚科学与技术学术交流会论文集. 成都, 2017: 165.
- CHEN Chao, Tritium and Deuterium Fuel Cycle Team. Experiment of tritiated water distillation[C]//Proceedings of the Second Academic Exchange Conference on Tritium Science and Technology in China. Chengdu, 2017: 165.
- 33 Yamamoto I, Kanagawa A. Preliminary experiments of separation of tritium isotope by distillation of water[J]. Journal of Nuclear Science and Technology, 1979, **16**(2): 147 - 148. DOI: 10.1080/18811248.1979.9730883.
- 34 Chuang K, Miller A. Performance of packings for water distillation[J]. Canadian Journal of Chemical Engineering, 1988, **66**: 377 - 381. DOI: 10.1002/CJCE.5450660304.
- 35 Magomedbekov E P, Belkin D Y, Rastunova I L, *et al.* Water distillation as a method of detritiation of heavy-water moderator[J]. Theoretical Foundations of Chemical Engineering, 2017, **51**(4): 384 - 391. DOI: 10.1134/S0040579517040212.
- 36 Magomedbekov E P, Selivanenko I L, *et al.* Mass-transfer characteristics of spiral prismatic packings in isotope exchange columns of vacuum water distillation[J]. Theoretical Foundations of Chemical Engineering, 2016, **50**(5): 684 - 689. DOI: 10.1134/S0040579516050328.
- 37 Magomedbekov E P, Rastunova I L, Kulov N N. Water distillation as a method for separation of hydrogen and oxygen isotopes: state of the art and prospects[J]. Theoretical Foundations of Chemical Engineering, 2021, **55**(1): 1 - 11. DOI: 10.1134/s0040579521010097.
- 38 Yamamoto I, Kaba A, Kanagawa A. H₂O-HTO isotope separation by distillation of water—a dynamics of HETP of SUS Dixon ring in a small packed column[J]. Fusion Engineering and Design, 1989, **10**: 315 - 318. DOI: 10.1016/0920-3796(89)90070-7.
- 39 Kaba A, Akai R, Yamamoto I, *et al.* Measurement of HETP of SUS Dixon ring and porcelain packing in small-scale water distillation column for H₂O-HTO isotope separation[J]. Journal of Nuclear Science and Technology, 1988, **25**(10): 825 - 830. DOI: 10.1080/18811248.1988.9735930.
- 40 Magomedbekov E P, Selivanenko I L, Selivanenko O I. Russian Patent Number 2642572[P]. 2018. <https://istina.msu.ru/download/101398805/1gOs2b: JtDb4SeCW4q4yOiEK5n9zv9xTE0/>.
- 41 Magomedbekov E P, Selivanenko I L, Selivanenko O I. Russian Patent Number 2641920[P]. 2018. <https://istina.msu.ru/>.
- 42 Magomedbekov E P, Rastunova I L, Selivanenko I L, *et al.* Distribution of heavy hydrogen and oxygen isotopes in water distillation[J]. Theoretical Foundations of Chemical Engineering, 2019, **53**(2): 151 - 158. DOI: 10.1134/S0040579519020118.
- 43 Avili M G, Sabet J K, Ghoreishi S M. Experimental characterization of a random packing with high specific

- surface area in a small diameter cryogenic distillation column[J]. *Progress in Nuclear Energy*, 2018, **106**: 417 - 424. DOI: 10.1016/j.pnucene.2018.03.014.
- 44 Chen C, Hou J, Li J, *et al.* A water distillation detritiation facility and its performance test[J]. *Fusion Engineering and Design*, 2020, **153**: 111460. DOI: 10.1016/j.fusengdes.2020.111460.
- 45 吕江平, 王晓萍, 金龙. 散装填料的发展历程及传质影响因素的分析[J]. *天津化工*, 2013, **27**(3): 8 - 10. DOI: 10.3969/j.issn.1008-1267.2013.03.003.
- LYU Jiangping, WANG Xiaoping, JIN Long. Development course of bulk packing and analysis of influencing factors of mass transfer[J]. *Tianjin Chemical Industry*, 2013, **27**(3): 8 - 10. DOI: 10.3969/j.issn.1008-1267.2013.03.003.
- 46 Sugiyama T, Kamewaka H, Enokida Y, *et al.* Channeling Stage Model for separative analysis of packed water distillation column[J]. *Fusion Engineering and Design*, 1998, **39**(C): 1027 - 1032.
- 47 杜军驻. 散装填料塔设计及核算软件开发[D]. 青岛: 青岛科技大学, 2013.
- DU Junzhu. Design of bulk packed tower and development of accounting software[D]. Qingdao: Qingdao University of Science & Technology, 2013.
- 48 Trenin V D, Chernoby S N, Alekseev I A, *et al.* Full-scale experimental studies of the various type mass exchange packings by water distillation[J]. *Fusion Technology*, 1995, **28**(3P2): 1579 - 1584. DOI: 10.13182/FST95-A30637.
- 49 Fukada S. Tritium isotope separation by water distillation column packed with silica-gel beads[J]. *Journal of Nuclear Science and Technology*, 2004, **41**(5): 619 - 623. DOI: 10.1080/18811248.2004.9715525.
- 50 李天文, 刘鸿生. 散装填料的发展趋势[J]. *化工设备与管道*, 2000, **37**(6): 17 - 20, 3. DOI: 10.3969/j.issn.1009-3281.2000.06.005.
- LI Tianwen, LIU Hongsheng. Development trend of bulk packing[J]. *Process Equipment & Piping*, 2000, **37**(6): 17 - 20, 3. DOI: 10.3969/j.issn.1009-3281.2000.06.005.
- 51 Gao X, Zhao S D, Cong H F, *et al.* Hydrophilic modification of packings for water distillation and its mass transfer performance[J]. *Chemical Engineering and Processing - Process Intensification*, 2020, **157**: 108130. DOI: 10.1016/j.cep.2020.108130.
- 52 董谊仁, 侯章德. 现代填料塔技术(一) 塔填料的发展和选择[J]. *化工生产与技术*, 1996, **3**(2): 16 - 24, 37.
- DONG Yiren, HOU Zhangde. The technology for modern packed packings (I) developments and selection of the column packings[J]. *Chemical Production and Technology*, 1996, **3**(2): 16 - 24, 37.