

УДК 621.039.63; 661.965

О ВОЗМОЖНОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ВОДОРОДНОГО НАСОСА В ТОПЛИВНОМ ЦИКЛЕ ТЯР

*Б.В. Иванов¹, Н.А. Иванова¹, Р.М. Менишарпов¹, М.В. Синяков^{1, 2}, С.С. Ананьев¹, В.Н. Фатеев¹*¹НИИЦ «Курчатовский институт», Москва, Россия²РХТУ им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

Топливный цикл (ТЦ) термоядерного реактора включает следующие операции с водородсодержащими газовыми смесями: откачка токамака, выделение изотопов водорода из выхлопа токамака, выделение трития из водородсодержащих примесных соединений, разделение изотопов водорода, напуск (инжектирование) топлива в плазму, переработка тритийсодержащих радиоактивных отходов. Переработка и очистка топлива представляют собой тонкий и многостадийный процесс, повышенные требования к которому обоснованы соображениями радиационной безопасности и экономической эффективности. Термоядерные установки, а значит и ТЦ, значительно отличаются по масштабам, функциональным особенностям, количеству и величинам потоков трития в системах, что делает практически невозможным использование одних и тех же технологий в разных установках. Это приводит к необходимости рассматривать возможность применения новых технологий в системах ТЦ, находить и разрабатывать системы на основе эффективных технологий извлечения изотопов водорода из газовых смесей. Одной из таких технологий является электрохимический водородный насос (ЭВН). Существуют три разновидности ЭВН на основе твёрдооксидного электролита (ТОЭ), фосфорнокислого электролита (ФКЭ) и твёрдополимерного электролита (ТПЭ). В статье рассмотрена возможность применения ЭВН в различных системах ТЦ для селективной откачки водорода (топливной смеси), очистки топливной смеси от примесей, выделения трития из бридерного газа, а также в других целях.

Ключевые слова: электрохимический водородный насос, тритиевый топливный цикл, тритий, изотопы водорода, очистка водорода, компрессия водорода.

ON THE POSSIBILITY OF USING AN ELECTROCHEMICAL HYDROGEN PUMP IN A FUEL CYCLE OF A FUSION DEVICES

*B.V. Ivanov¹, N.A. Ivanova¹, R.M. Mensharapov¹, M.V. Sinyakov^{1, 2}, S.S. Ananiev¹, V.N. Fateev¹*¹NRC «Kurchatov Institute», Moscow, Russia²D. Mendeleev University of Chemical Technology, Moscow, Russia

The fuel cycle (FC) of a fusion reactor includes the following operations with hydrogen-containing gas mixtures: tokamak pumping, hydrogen isotope extraction from tokamak exhaust, tritium separation from hydrogen-containing impurities, hydrogen isotopes separation, fuel injection into plasma, processing of tritium-containing radioactive waste. Processing and purification of fuel is a delicate and multi-stage process, the increased requirements for which are justified by considerations of radiation safety and economic efficiency. Fusion devices, and hence FCs, differ significantly in scale, functional features, amount and flux of tritium in systems, which makes it practically impossible to use the same technologies in different installations. This leads to the need to consider the possibility of using new technologies in FC systems, to find and develop systems based on efficient technologies for extracting hydrogen isotopes from gas mixtures. One such technology is the electrochemical hydrogen pump (EHP). There are three types of EHP based on solid oxide electrolyte (SOE), phosphate electrolyte (PHE) and solid polymer electrolyte (SPE). The article considers the possibility of using EHP in various FC systems for selective pumping of the fuel mixture, purification of the fuel mixture from impurities, tritium separation from the breeder gas, as well as for other purposes.

Key words: electrochemical hydrogen pump, tritium fuel cycle, tritium, hydrogen isotopes, hydrogen purification, hydrogen compression.

DOI: 10.21517/0202-3822-2022-45-4-105-119

ВВЕДЕНИЕ

Исследования в области термоядерной энергетики проводят в России и мире уже более 70 лет. Наиболее значимые результаты в этой области были получены благодаря работе установок типа токамак JET (Великобритания) [1, 2], TFTR (США) [3], JT-60 (Япония) [4], EAST (Китай) [5], T-15 (Россия) [6] и стеллараторы Large Helical Device (Япония) [7] и Wendelstein 7-X (Германия) [8]. Наиболее масштабной из строящихся установок является международный проект ИТЭР во Франции [9, 10].

ТЦ является одной из основных систем эксплуатируемых и проектируемых термоядерных установок. ТЦ предназначен для эффективного и многократного использования топлива (смеси трития и дейтерия), выгорание которого в камере токамака не превышает 4%.

ТЦ включает следующие операции с водородсодержащими газовыми смесями: откачка токамака, выделение изотопов водорода из выхлопа токамака, выделение трития из водородсодержащих примесных соединений, разделение изотопов водорода, напуск (инжектирование) топлива обратно в установку, переработка тритийсодержащих радиоактивных отходов. Примером таких систем могут служить ТЦ JET [18], ИТЭР [32], CFETR [14] и ДЕМО-ТИН [33]. Переработка и очистка топлива представляют собой тонкий и многостадийный процесс, требования к которому обоснованы соображениями радиационной безопасности и экономической эффективности.

Топливный цикл современных проектируемых установок можно разделить на три контура. Первый контур направлен на переработку «выхлопа» токамака для возвращения большей части топлива в плазму. Данный контур включает очистку водорода (всех изотопов) от примесей, разделение изотопов водорода, инжекцию топлива в плазму.

Второй контур направлен на получение трития из blankets. Blanket представляет собой систему для наработки трития благодаря ядерной реакции поглощения изотопами лития нейтронов, образующихся в результате термоядерной реакции. Blanket расположен непосредственно вокруг плазмы и, помимо воспроизводства трития, выполняет функции охлаждения обращённых к плазме материалов и защиты от радиации. Для размножения нейтронов в blankets используют бериллий и свинец. Рассматриваются два типа литийсодержащих материалов: твёрдые керамические материалы и жидкие металлы. Второй контур включает выделение трития из blankets (обычно с помощью продувочного газа ($\text{He} + 1\%\text{H}_2$), выделение и очистку водорода из продувочного газа, разделение изотопов водорода.

Третий контур — контур обеспечения безопасности направлен на улавливание образующихся газообразных и жидких отходов, содержащих тритий и его соединения, и их последующую переработку с целью недопущения попадания трития и других радиоактивных элементов в организм персонала и окружающую среду.

Замыкание топливной системы термоядерных установок позволяет многократно использовать топливные изотопы, прежде всего тритий. Подобный подход эффективен даже при относительно небольших количествах используемого трития и других газов. Так, топливная система токамака TFTR была лицензирована на использование 20 г трития, при этом первоначально большая часть топливной смеси после прохождения через систему инжекции, камеру токамака и систему откачки окислялась до воды и улавливалась на молекулярных ситах в адсорберах, затем адсорберы вывозили на специализированную площадку для переработки или захоронения [11, 12]. Однако достаточно быстро была осознана необходимость замыкания топливной системы в цикл. Для этого были установлены система очистки водорода от примесей на основе реактора с порошком урана в качестве сорбента и системы разделения изотопов водорода на основе криогенной ректификационной колонны [13—14].

ТЦ современных установок проектируют для переработки больших потоков тритийсодержащих смесей с минимальными потерями и задержкой (количеством трития в системах ТЦ). Согласно [15] производительность систем топливного цикла ИТЭР по тритию зависит от выбранного сценария инжекции и длительности плазменного импульса и может достигать 0,5 кг (~85 моль) в час. При этом общее количество трития в топливном цикле (за исключением трития, находящегося на длительном хранении) может достигать 3 кг [15]. ТЦ проектируемого реактора CFETR (Китай) [16] будет перерабатывать «около 120 моль смесей D_2/T_2 (1:1) вместе с другими примесями, такими как He, HQ ($Q = \text{H}/\text{D}/\text{T}$), CQ_4 , Q_2O , CO, CO_2 и т.д. за 4500 с». Дополнительной особенностью проектируемых термоядерных установок (CFETR, EuroDEMO, DEMO-FNS) является необходимость производства трития непосредственно в установке.

В настоящее время существует спектр технологических решений, способных выполнять ту или иную функцию, необходимую для ТЦ ТЯР. Термоядерные установки, а значит и ТЦ, значительно отличаются по масштабам, функциональным особенностям, количеству и потокам трития в системах, что делает невозможным использование одних и тех же технологий в разных установках. Например, технологии, успешно опробованные в реакторе JET для работы с 60 г трития, не могут быть прямо перенесены в ТЦ ИТЭР для работы с более 3000 г трития [15]. Это приводит к необходимости рассматривать возможность применения новых технологий в системах ТЦ.

Высокая производительность по водороду систем ТЦ термоядерной установки приводит к необходимости находить и разрабатывать системы на основе эффективных технологий извлечения изотопов

водорода из газовых смесей. Одной из таких технологий является электрохимический водородный насос (ЭВН). Существуют три разновидности ЭВН на основе твёрдооксидного электролита (ТОЭ), фосфорнокислого электролита (ФКЭ) и твёрдополимерного электролита (ТПЭ). В статье рассмотрена возможность применения ЭВН в различных элементах ТЦ для селективной откачки водорода (топливной смеси), очистки топливной смеси от примесей, выделения трития из бридерного газа, а также в других целях. Отметим, что электрохимический водородный насос (в прямом переводе от термина зарубежных авторов *Electrochemical Hydrogen Pump* [17—21]) используется в качестве компрессора (*Electrochemical Hydrogen Compressor*), концентратора (*Concentrator*) и для разделения водородсодержащих смесей (*Separator*). Преимуществом использования данного электрохимического устройства в составе элементов ТЦ является объединение зачастую всех этих процессов (выделения, концентрирования, перекачки водорода). В статье здесь и далее использован более общий термин электрохимический водородный «насос» для обозначения в большей степени типа применяемого электрохимического устройства без разделения осуществляемых с его помощью процессов.

ТЕХНОЛОГИИ ВЫДЕЛЕНИЯ И КОМПРИМИРОВАНИЯ ВОДОРОДА ДЛЯ СИСТЕМ ТЦ ТЯР

Выделение и очистка водорода. Для выделения и очистки водорода применяются различные методы [22]: криогенное разделение, адсорбция при переменном давлении (PSA), мембранные методы (пористые, полимерные и металлические мембраны), электрохимические и химические методы. При производстве водорода (паровая конверсия метана и другие процессы) технологическим стандартом является адсорбция при переменном давлении [22, 23] благодаря высокой экономической эффективности, приемлемой чистоте водорода, высокой производительности. PSA подходит для крупных установок промышленного масштаба, высокое энергопотребление и относительно низкая чистота водорода этого метода делают привлекательным другие методы при работе с менее масштабными задачами [22]. В ТЦ ТЯР данный метод не рассматривается.

Криогенное разделение водородсодержащих смесей, основанное на разнице в температуре конденсации разделяемых газов, отличается высокими энергозатратами, относительно низкой чистотой водорода, длительным циклом разделения (в случае установок периодического действия), и поэтому применяется ограниченно [24—25]. В ТЦ ТЯР данный метод хорошо сочетается с криогенной откачкой вакуумной камеры токамака и был применён на установке JET [26] в качестве первой стадии процесса очистки «выхлопа» токамака от примесей. Существенными недостатками метода были высокая задержка трития (большое количество трития в системе) и длительность работы (данная стадия была одной из лимитирующих в ТЦ JET [26]). Криогенное разделение может быть дополнено криоадсорбционными колоннами для повышения чистоты водорода, которые, однако, работают в периодическом режиме.

Для мембранных методов характерен значимый перепад давления для осуществления процесса разделения, для чего разделяемую смесь компримируют, а очищенный водород откачивают вплоть до глубокого вакуума. Это приводит к необходимости использования дополнительного оборудования (компрессоров и насосов). Методы с применением пористых металлических и керамических мембран отличаются высокой производительностью и низкой селективностью, в настоящее время не нашли значимого применения [22]. Плотные полимерные мембраны обладают высокой производительностью и достаточной селективностью, при этом их эксплуатируют при умеренной температуре (до 70 °C). Аналогичный метод был применён для выделения окисленной формы трития из потока «сбросных» газов в ТЦ стелларатора LHD (*Large Helical Device*) [27—29], однако в данном случае были применены полимерные материалы, селективные по водяному пару, а не по водороду. Следует отметить, что для ТЦ LHD характерно низкое содержание трития, что и позволило применять полимерные материалы для этих целей. Металлические мембраны на основе сплавов Pd работают при температуре более 350 °C, отличаются высокой производительностью и селективностью (чистота водорода достигает 99,999%) [22]. Недостатками металлических Pd-мембран являются высокая стоимость и водородная охрупчиваемость, снижающая ресурс работы устройства [22]. Аппараты с мембранами из сплава Pd—Ag являются стандартным решением для первичного разделения смеси «выхлопных газов» вакуумной камеры токамака и испытаны для работы с большим количеством трития [30, 31]. Дополнительным преимуществом металлических

мембран в случае работы с тритием является устойчивостью к радиационному воздействию. Давление в надмембранном пространстве в случае трития ограничено 1—2 атм. для обеспечения безопасности и снижения количества трития в системе, что, однако, уменьшает производительность разделительной установки. Мембранные реакторы применяют в ЖТ (модификация с катализатором для изотопного обмена [32]) и будут применять в установках ИТЭР [33], CFETR [16] и других.

Химические методы очистки предназначены для работы с небольшими количествами водорода. Очистка водородсодержащих смесей с помощью сорбции на порошке урана была применена в ТЦ ЖТ [34—35], однако этот метод не может быть масштабирован для работы на более крупных установках.

Электрохимический водородный насос может быть применён для выделения и очистки водорода. Подробное описание ЭВН приведено далее.

Компримирование водорода. Для компримирования водорода используют механические и немеханические методы (термический водородный компрессор на основе гидридов и ЭВН) [22].

Среди наиболее эффективных методов механической компрессии водорода можно выделить линейные и ионные жидкостные компрессоры [22].

Линейные компрессоры отличаются небольшим количеством движущихся частей, высокой термодинамической эффективностью, отсутствием смазочных материалов и, следовательно, высокой чистотой водорода. Линейные компрессоры являются низкопроизводительными и применяются в относительно небольших системах. Использование многостадийных систем позволяет достичь давления 95 МПа при отношении $P_{\text{out}}/P_{\text{in}} = \sim 50$ (3 стадии) [22].

Ионные жидкостные компрессоры по принципу действия являются поршневыми компрессорами, в которых металлический поршень заменён на ионную жидкость. Ионная жидкость обладает такими преимуществами, как практически недетектируемое давление насыщенных паров и широкий температурный диапазон жидкого состояния [22]. За счёт этого отсутствует необходимость в смазочных материалах и значительно уменьшается количество подвижных частей. Данные компрессоры отличаются высокой эффективностью, низким энергопотреблением, низкой стоимостью, высоким ресурсом работы и незначительным шумом. Использование ионных жидкостей может привести к коррозии металлических частей установки. Достижение определённых параметров по предельному давлению и потоку в таких компрессорах ограничено эффектом кавитации (образования пузырьков водорода в жидкости).

Для компримирования водорода возможно использовать термический водородный компрессор на основе гидридообразующих материалов [22]. При этом водород при низком давлении адсорбируется на порошок металла или интерметаллида при низкой температуре, а затем десорбируется при нагревании при повышенном давлении. Подобный метод позволяет достигать высоких давлений в одну или несколько стадий, термодинамически эффективен, надёжен и долговечен. Метод отличает отсутствие движущихся частей (за исключением запорной аппаратуры (вентилей и кранов), однако требует подвода дополнительного тепла для десорбции водорода. Существуют коммерчески доступные образцы оборудования. В ТЦ термоядерных установок использование данного метода является привлекательным, так

как гидридообразующие материалы применяют для хранения и подачи топлива [36, 37]. В России были созданы сорбционные источники на основе ванадия, позволяющие получить давление трития до 500 МПа [38, 39]. Однако использование метода вне системы хранения топлива осложнено следующими недостатками: периодический характер работы данных устройств, значимое количество запасённого трития, диффузия трития в материал корпуса за счёт термоциклирования.

Электрохимический водородный насос может быть применён для компримирования водорода. При этом энергетические затраты на компримирование в случае ЭВН значительно ниже (рис. 1) [22].

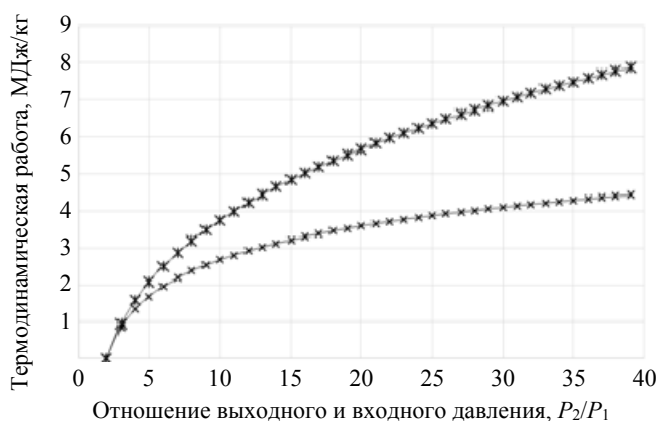


Рис. 1. Термодинамическая работа компримирования — механический компрессор и электрохимический насос; * — механическая компрессия; × — электрохимическая компрессия

Термодинамическая работа по механическому компримированию водорода описывается в соответствии с формулой (в случае адиабатического сжатия)

$$Q^{\text{МК}} = \frac{\gamma - 1}{\gamma} P_1 V \left(\frac{P_2}{P_1}^{\frac{\gamma}{\gamma - 1}} - 1 \right). \quad (1)$$

Здесь $Q^{\text{МК}}$ — удельная работа механической компрессии, Дж/кг; P_1, P_2 — начальное и конечное давление, Па; γ — адиабатический коэффициент сжатия, равный 1,41 для водорода; V — удельный объём водорода при стандартных условиях, равный 11,11 м³/кг.

В случае электрохимического компримирования термодинамическая работа соответствует формуле

$$Q^{\text{ЭК}} = \frac{RT}{M} \ln \left(\frac{P_2}{P_1} \right). \quad (2)$$

Здесь $Q^{\text{ЭК}}$ — удельная работа электрохимической компрессии, Дж/кг; R — универсальная газовая постоянная, Дж/(моль·К); T — температура, К; M — молярная масса, кг/моль.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ ВОДОРОДНЫЙ НАСОС

ЭВН предназначен для очистки и компримирования водорода [22, 40, 41]. Схематично ЭВН показан на рис. 2. Молекулярный водород (или газообразная смесь, содержащая водород) подаётся при низком давлении на анодную сторону электрохимической ячейки с протонпроводящей мембраной (электролитом). При этом водород вступает в контакт с анодным электродом и окисляется до составляющих (протонов и электронов). Это происходит с помощью катализатора на основе Pt, Pd и других. Затем электроны перемещаются по электрической цепи, а протоны движутся в электролите на противоположную сторону мембраны. В катодном пространстве протоны и электроны восстанавливаются до молекулярного водорода H₂. В электрохимической ячейке возможно накопление водорода до высокого давления, перепад давления в ЭВН может достигать 50 бар и более [22, 40, 41].

ЭВН характеризуется следующими свойствами:

- высокая селективность по водороду (чистота водорода более 99,9%);
- чувствительность к деактивации катализатора (например, отравление CO)/высокая толерантность к химически активным примесям (CO, CO₂ и другие) в случае высокотемпературных ЭВН (ТОЭ и ФЭ);
- возможность контроля потока водорода за счёт электрического тока (в соответствии с законом Фарадея);
- возможность одновременного, одностадийного разделения газовой смеси и компрессии водорода;
- отсутствие значимых радиационных эффектов при облучении в случае ТОЭ.

ЭВН на основе фосфорнокислого электролита. В качестве электролита в ФКЭ ЭВН используется 98—100%-ная фосфорная кислота (H₃PO₄) в матрице из карбида кремния. Рабочая температура устройства 180—200 °С. Возможно использование мембраны (например, из полибензимидазола (ПБИ), в структуру которой заключена фосфорная кислота, что приводит к снижению температуры эксплуатации до 160—180 °С.

Использование ФКЭ обеспечивает ряд преимуществ, прежде всего отсутствие воды в мембране и её влияния на характеристики устройства. В ЭВН с ФКЭ вода может находиться только в паровой фазе и не оказывает влияние на перенос протонов. Другим преимуществом является возможность использования водорода с высоким содержанием примесных отравляющих газов, например, CO (до 30 000 ppm) и серы (до 20 000 ppm).

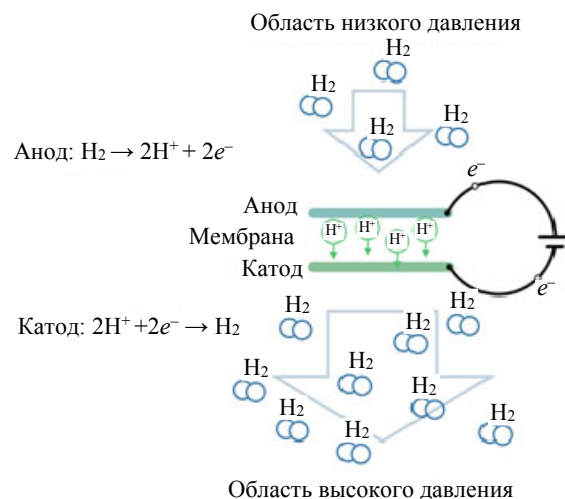


Рис. 2. Схематичное изображение принципа работы ЭВН

В качестве недостатков можно выделить растворение и вымывание фосфорной кислоты из системы в процессе остановки и запуска и высокие требования к коррозионной стойкости материалов устройства (биполярных пластин, коллекторов тока и т.д.).

В настоящее время исследование применения насосов данного типа находится на базовом уровне [42—44], происходит проработка отдельных идей. Применение ЭВН с ФКЭ требует проведения серьёзной исследовательской работы.

ЭВН на основе твёрдооксидного электролита. В качестве электролита может применяться протонпроводящая керамика, обычно используется перовскит и его производные. Протонная проводимость данного типа твёрдого электролита составляет порядка 10^{-3} — 10^{-2} Ом $^{-1}$ ·см $^{-1}$ в диапазоне температуры 600—1000 °С [17, 45].

Преимуществами ТОЭ являются:

- устойчивость к воздействию радиоактивного излучения;
- возможность использования водорода с высоким содержанием примесей;
- возможность выделения водорода из метана и его производных;
- устойчивость к давлению и его перепадам.

Основные недостатки ТОЭ: низкие плотности тока на уровне мА/см 2 , что приводит к необходимости применения больших площадей мембраны, и деградация компонентов МЭБ при температуре работы выше 800 °С.

Применение ЭВН с ТОЭ для систем ТЦ активно исследуется с 2000-х гг. по настоящее время, основной задачей данных работ является рост эффективности и расширение сферы применения устройства.

ЭВН на основе твёрдополимерного электролита. На практике в качестве электролита применяют перфторированные сульфосодержащие мембраны марки Nafion $^{\text{®}}$ (DuPont) толщиной порядка 0,1 мм. Данные мембраны обладают высокой протонной проводимостью, которая составляет в среднем 50 мОм $^{-1}$ ·см $^{-1}$ при 100 °С, и не проводят электроны в отличие от перовскита [46]. Электролиты на основе полистирола, полисульфона [47, 48] обладают меньшей проводимостью и не нашли значимого применения.

К преимуществам ТПЭ можно отнести высокие значения плотности тока на уровне А/см 2 , быстрый выход на рабочие характеристики, устойчивость к повышенному давлению и его перепадам. Значительный прогресс в изучении технологии водородного насоса с ТПЭ был достигнут в работах [49, 50].

Недостатками ТПЭ являются высокие требования к чистоте подаваемой водородсодержащей смеси относительно отравляющих примесей (прежде всего отсутствие примесей в виде СО, серы, NO $_2$), существенное влияние концентрации воды в мембране на протонпроводящие свойства и эффективность работы устройства и, как следствие, низкая эффективность работы в «сухих» условиях.

Разнообразие электрохимических устройств, характеризующихся различными условиями применения и требованиями к составу и характеристикам газовой смеси, позволяет в значительной степени расширить сферу их применения в качестве элементов систем ТЦ ТЯР. Однако данная технология, несмотря на свою перспективность, требует проведения большой исследовательской работы.

ЭВН является новой, активно развивающейся технологией, которая, несмотря на широкую область применения, высокий КПД, возможность очищать и компримировать водород в одну стадию, в настоящее время адаптирована только в ограниченной сфере [40]. В первую очередь ЭВН интересен для водородной энергетики, так как позволяет очищать водород от примесей при его производстве в различных технологических процессах, таких как реформинг углеводородов и газификация угля, а также сочетается с другими электрохимическими устройствами, такими как электролизёры и водородные топливные элементы [40]. Следует отметить, что состав разделяемых газовых смесей в упомянутых процессах во многом похож на газовые смеси в ТЦ термоядерных установок [40].

ПРИМЕНЕНИЕ ЭВН В СИСТЕМАХ ТЦ ТЯР В СРАВНЕНИИ С ДРУГИМИ ТЕХНОЛОГИЯМИ

ЭВН может быть применён в различных частях ТЦ для выделения, очистки или компримирования водорода, а также в аналитических целях для концентрирования малых количеств водорода. В настоящее время для разделения водородсодержащих смесей в ТЦ термоядерных установок, кроме ЭВН, рас-

смаатриваются мембранные реакторы на основе палладий-серебряного сплава, криогенные, в том числе криоадсорбционные колонны, адсорбционные колонны на основе гидридообразующих материалов.

Электрохимический водородный насос может быть использован в следующих системах ТЦ:

- откачка камеры токамака;
- выделение водорода из «выхлопных» газов;
- выделение трития из водородсодержащих соединений (H_2O , CH_4 и др.);
- выделение водорода из «бланкетного газа».

Откачка токамака. Для откачки токамака в настоящее время используют насосы различных принципов действия и конструкции. Одним из наиболее популярных решений в современных токамаках являются криогенные панели [51], позволяющие поддерживать необходимый уровень вакуума (1—10 Па) при высокой производительности и для различных газов, в том числе гелия. Недостатками такого рода насосов являются периодический характер работы и накопление большого количества трития в них [51]. Альтернативой могут служить высокопроизводительные ртутные диффузионные насосы. В качестве следующего технологического шага возможно использование дополнительных насосов на основе эффекта сверхпроницаемости металлов V группы (ванадий, ниобий, тантал) надтепловыми (≥ 1 эВ) частицами водорода [52—54]. Данный эффект по замыслу авторов позволяет производить откачку и компримирование изотопов водорода непосредственно из дивертора со 100%-ной селективностью и без дополнительной очистки или изотопного разделения возвращать в плазму [52]. Авторы работы [55] описали возможность применения такого рода насоса на примере реактора ИТЭР. В настоящее время возможность прямого рециклинга водорода была продемонстрирована на специализированных установках, в том числе при работе с тритием высокой концентрации [52—53], однако подобные насосы не опробованы в условиях современных термоядерных установок.

Для цели прямого рециклинга изотопов водорода возможно использовать высокопроизводительные электрохимические водородные насосы. В отличие от насосов на основе эффекта сверхпроницаемости ЭВН не может быть обращён непосредственно к плазме. ЭВН может быть расположен в откачном тракте дивертора непосредственно перед входом в криопанель или другой тип насоса для откачки остальных «выхлопных» газов. При таком расположении для ЭВН не потребуется применение специальных ионизаторов, которые необходимы для эффекта сверхпроницаемости. Условия в откачном тракте дивертора характеризуются низким общим давлением (1—10 Па), высоким содержанием изотопов водорода (более 95%), высоким содержанием трития (около 50% от остальных изотопов водорода), наличием различных газовых примесей (газы для улучшения свойств плазмы (от англ. Plasma enhancement gases (PEG), He, CH_4 и другие), повышенным радиационным фоном от активированных материалов и газов. В литературе данные о производительности ЭВН в условиях вакуума не представлены, что требует проведения дальнейших исследований. Применение эффективного рециклинга позволит значительно снизить количество трития и дейтерия в остальных системах ТЦ, нагрузку на разделительные мощности и, как следствие, улучшить энергоэффективность установки в целом, снизить затраты и риск потенциальных аварий.

Выделение водорода из «выхлопных» газов. После извлечения «выхлопных» газов из камеры токамака их необходимо разделить на компоненты для повторного использования, это касается как выделения топлива (изотопов водорода), так и некоторых других газов (например, неона). Для выделения водорода из «выхлопных» газов могут быть использованы различные методы.

Например, во время кампании DTE1 установки JET «выхлопные» газы разделяли криоадсорбционным методом непосредственно при контролируемом отеплении криогенных насосов [26]. Это позволяло получить три газовых потока: водород, гелий и примеси. Водород затем дополнительно очищали сорбцией на уране. Недостатками данного метода являются низкая степень очистки водорода, периодичность работы, высокое содержание трития в адсорберах, длительные циклы переработки, ограниченная производительность.

Другим методом для разделения водородсодержащих смесей в ТЦ ТЯР является пропускание водорода через металлическую мембрану из палладий-серебряного сплава [31]. Известны также аналогичные исследования для палладий-медных мембран [56]. Данный метод в настоящее время рассматривается как основной для ТЦ различных установок, в частности, ИТЭР [16, 33] и других [57]. Устройства на основе данного метода были испытаны в том числе с тритием [30]. Палладиевые реакторы позволяют пе-

перерабатывать водородсодержащие смеси со 100%-ной селективностью, высокой производительностью, практически не чувствительны к радиоактивному излучению трития (при длительной эксплуатации в металлической мембране накапливается изотоп ^3He — продукт распада трития, что приводит к деградации механических свойств мембраны). Недостатком палладиевых мембранных реакторов является необходимость компримирования водорода в надмембранном пространстве и вакуумирования пространства под мембраной для осуществления процесса разделения и повышения производительности, также мембрана должна быть нагрета до 300 °С или более градусов. Это приводит к необходимости использования дополнительного оборудования (компрессоров и насосов), а также к увеличению количества трития, содержащегося в системе разделения.

Использование водородного насоса в этой системе позволит исключить стадию предварительного компримирования «выхлопных» газов и получать повышенное давление водорода после системы. Условия, характерные для системы очистки «выхлопных» газов: давление от 0,2 до 2 атм., температура ~293 К, высокое содержание изотопов водорода (более 95%), высокое содержание трития (около 50% от остальных изотопов водорода), наличие различных газовых примесей (газы PEG , He , CH_4 и другие). В отличие от системы откачки токамака в этой системе давление значительно выше и отсутствует радиационный фон от других источников, кроме трития. Применение ЭВН в этой системе также позволит извлекать водород (и тритий) из некоторых соединений (H_2O за счёт электролиза), что невозможно в случае палладиевых мембран.

Выделение трития из водородсодержащих соединений (H_2O , CH_4 , NH_3 и др.). После выделения большей части водорода из «выхлопных» газов необходимо извлечь из них тритий, и это возможно сделать с помощью двух подходов:

— извлекать тритий за счёт реакций смещения и изотопного обмена с водородом для того, чтобы тритий перешёл в молекулярную форму, и затем извлекать его в описанном мембранном аппарате. Данный способ был реализован в системе CAPER [30] и PERMCAT [58]. Данным способом возможно извлечь только относительно большие количества трития, а степень детритизации в данном случае обычно невысока. Дополнительным недостатком является необходимость использования потоков «чистого» водорода, что приводит к необходимости дополнительной изотопной очистки;

— окислять все водородсодержащие соединения до воды и улавливать пары образующейся воды в адсорберах на основе молекулярных сит или в специальных колоннах-скрубберах, а образующуюся тритиевую воду перерабатывать для извлечения трития или захоронить как радиоактивные отходы. Недостатком данного метода является образование большого количества тритиевой воды, которая является наиболее радиационно-опасным соединением трития.

ЭВН можно применять для извлечения химически связанного трития. Наиболее легко осуществимо извлечение трития из воды, например, в работе [59]. В данном случае в анодном пространстве происходит реакция восстановления с образованием протонов аналогично анодной реакции при электролизе. Однако это требует значительного повышения потенциала при работе устройства. В работе [60] была экспериментально показана возможность извлечения водорода из воды и метана.

Выделение водорода из «бланкетного газа». Для извлечения трития из твёрдотельного керамического blankets термоядерного реактора применяют газ-носитель, состоящий из гелия и водорода в соотношении 96:4. Тритий выделяется из blankets в молекулярной и окисленной формах, при этом содержание тритированной воды зависит от бридерного материала, температурного режима и некоторых других параметров. Так, в работе [61] показано, что в зависимости от бридерного материала содержание окисленного трития в общем количестве находится в диапазоне от 30 до 97%. Авторы работы [61] заключают, что в связи с высоким содержанием тритированной воды «необходимо иметь систему извлечения трития, перерабатывающую одновременно как молекулярный тритий (HT), так и окисленную форму (HTO)». Возможность одновременного извлечения водорода как в молекулярной, так и в окисленной форме из газового потока является преимуществом электрохимических устройств. Применение других методов, в частности, мембранных реакторов с палладиевой мембраной делает процесс выделения трития многостадийным: две и более стадий, например, многостадийный процесс выделения трития из газовой фазы описан в работах [33, 62]. В работах, посвящённых технологиям извлечения трития из blankets проектируемого европейского реактора DEMO [63, 64], также предполагается использование для

извлечения трития трёхстадийного процесса на основе адсорберов с молекулярными ситами, указаны следующие параметры разделяемого газового потока: газовый поток $10\,000\text{ м}^3/\text{ч}$ (при н.у.), состав (моль %): He — 99,9, HT/DT — $7,3 \cdot 10^{-4}$, НТО/ДТО — $2,65 \cdot 10^{-5}$, $\text{H}_2\text{O}/\text{D}_2\text{O}$ — $3,48 \cdot 10^{-4}$, H_2/D_2 — 0,096. При этом эффективность извлечения водорода из такого потока должна быть значительно выше 80%.

Условия использования ЭВН в данной системе характеризуются относительно высоким давлением, высокой температурой ($\sim 800\text{ }^\circ\text{C}$), низкой концентрацией водорода в газовом потоке ($\sim 4\%$ об.), низкими радиационными нагрузками ввиду низкой концентрации трития ($\sim 0,1\%$ об.), наличием тритированной воды в газовом потоке.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ЭВН С ТВЁРДООКСИДНЫМ ЭЛЕКТРОЛИТОМ В СИСТЕМАХ ТЦ

Как было показано, ЭВН может быть использован в различных системах ТЦ ТЯР. Из трёх вариантов исполнения ЭВН (ТОЭ, ТПЭ и ФКЭ) наиболее изученным для применения в системах ТЯР является ЭВН с твёрдооксидным электролитом. Основная масса работ была выполнена в Японии с начала 2000-х гг.

В работах [18, 65—67] эксперименты проводили с извлечением водорода из гелия, моделируя условия работы системы извлечения трития из бланкетного газа. Работы [19—21, 59, 60, 68] были направлены на оценку возможности извлечения изотопов водорода из многокомпонентных газовых смесей в различных условиях, в том числе извлечения водорода из воды и метана. В работе [69] проведена оценка возможности применения ЭВН с ТОЭ для откачки водорода из дивертора. Отдельно можно отметить работы [21, 67, 68], в которых, помимо электрохимических, были исследованы параметры работы ЭВН, важные для дальнейшего проектирования систем разделения на их основе, в частности, были исследованы процессы массопереноса и влияния давления в катодном пространстве.

В статье [65] была продемонстрирована работа электрохимической ячейки с керамической протонпроводящей мембраной (диск $0,5\text{ мм}$ толщиной и 12 мм в диаметре). Были экспериментально определены вольт-амперная характеристика (ВАХ) ячейки при различных температурах и концентрация водорода в смеси с гелием (парциальное давление водорода в экспериментах составляло 10, 1, 0,1 и 0,01 кПа). Также было показано, что исследованные материалы позволяют достичь необходимой для системы выделения трития производительности по водороду, а плотности тока при различной температуре составили $7\text{ мА}/\text{см}^2$ при 1200 мВ ($T = 873\text{ К}$), $9\text{ мА}/\text{см}^2$ при 800 мВ ($T = 973\text{ К}$), что соответствует пропускной способности по водороду $2,9\text{ см}^3/(\text{ч} \cdot \text{см}^2)$ и $3,8\text{ см}^3/(\text{ч} \cdot \text{см}^2)$ (при н.у.). Дополнительно был определён оптимальный режим работы ячейки во избежание её деградации, вызванной напряжением. На основе этих данных авторы работы [66] создали проект системы выделения трития из бланкетного газа (ЭВН с мембраной из $\text{SrCe}_{0,95}\text{Yb}_{0,05}\text{O}_{3-\alpha}$ с заданной плотностью тока $8\text{ мА}/\text{см}^2$). Исходные данные проекта [66]: общее давление в системе 100 кПа, парциальное давление водорода 100 Па, соотношение Н/Т = 100/1, содержание тритированной воды (НТО) 1% от общего содержания трития. Для переработки потока $6000\text{ м}^3/\text{ч}$ (н.у.) при скорости экстракции изотопов водорода $5,5\text{ м}^3/\text{ч}$ (н.у.) требуемая общая площадь электродов всех водородных насосов оценивается авторами примерно в 165 м^2 . Для этого предполагали использовать три последовательно соединённых водородных насоса с площадью мембраны около 60 м^2 .

В дальнейшем в работах [18, 67] были проведены исследования для оценки возможности увеличения производительности системы разделения на основе ЭВН с мембраной состава $\text{SrCe}_{0,95}\text{Yb}_{0,05}\text{O}_{3-\alpha}$. Так, в [67] была предложена модель массопереноса водорода в ЭВН и экспериментально определены коэффициенты массопереноса. В работе [18] была существенно (до 5 раз) увеличена плотность тока в ЭВН за счёт использования электродов (были исследованы Pt и Pd), нанесённых магнетронным распылением.

В статье [60] продемонстрирована работа ЭВН с трубчатой протонпроводящей керамической мембраной ($\text{CaZr}_{0,9}\text{In}_{0,1}\text{O}_{3-\alpha}$, эффективная площадь электрода 47 см^2) при $800\text{ }^\circ\text{C}$. Показана возможность полного извлечения водорода (0,1%) из смеси с аргоном (99,9%), а также частичного извлечения из смеси с водой (1,2%) и метаном (0,1%). Авторами показано, что выделение водорода из воды, происходящее за счёт электролиза, характеризуется высокой эффективностью (до 91%). Извлечения водорода из метана в сухой атмосфере не наблюдается. При добавлении влаги кислород, образующийся в результате электролиза, частично окисляет метан, что приводит к уменьшению его концентрации в газовой смеси. Авторы отмечают, что

«напылённый платиновый электрод, использованный в этом эксперименте, не обладает хорошей каталитической активностью в реакции паровой конверсии метана». В эксперименте с тройной смесью (H_2 , H_2O , CH_4) эффективность извлечения водорода составила не менее 79% при плотности тока $1,2 \text{ мА/см}^2$. В работе [19] по сходной методике исследованы параметры мембраны на основе $SrZr_{0,9}Yb_{0,1}O_{3-\alpha}$.

В работах [21, 68] исследованы свойства ЭВН на основе $CaZr_{0,9}In_{0,1}O_{3-\alpha}$ в условиях вакуума в катодном пространстве. Так, в [21] показано, что общее сопротивление электрохимической ячейки снижается с уменьшением давления и минимально при давлении 10 кПа.

В работе [59] была показана возможность извлечения трития из тритированной воды с помощью ЭВН с ТОЭ на основе $CaZr_{0,9}In_{0,1}O_{3-\alpha}$ (эффективная площадь электрода 66 см^2) для использования в высокочувствительном тритиевом детекторе. Для проведения экспериментов аргон пропускали через барботеры с водой, содержащей окисленный тритий. Концентрация трития в водяном паре в аргоне находилась в диапазоне $0,89\text{—}10,9 \text{ мБк/см}^3$ (соотношение Т/Н около 10^{-11}). Эксперименты проводили в диапазоне температуры $873\text{—}1073 \text{ К}$. Показано, что соотношение Т/Н в катодном пространстве меньше, чем в анодном, что свидетельствует о наличии изотопного эффекта. Однако тритий может быть извлечён из газовой смеси наряду с водородом, для полного извлечения трития необходима большая эффективная площадь электродов.

В работе [20] проведено сравнение эффективности извлечения водорода ЭВН с мембранами из $SrZr_{0,8}In_{0,2}O_{3-\alpha}$ и $CaZr_{0,9}In_{0,1}O_{3-\alpha}$. Для $SrZr_{0,8}In_{0,2}O_{3-\alpha}$ показан меньший вклад протонной проводимости в общую проводимость за счёт паразитных процессов проводимости электронных дырок и кислорода, что приводит к низкой эффективности извлечения водорода, несмотря на высокие показатели плотности тока.

В настоящее время работы по исследованию возможности применения ЭВН на основе керамических протонпроводящих мембран продолжаются, в том числе для применения в системе откачки дивертора токамака для прямого рециклинга изотопов водорода [69].

Как показано, ЭВН с ТОЭ могут быть применены в различных системах ТЦ термоядерной установки. Несомненными преимуществами данных устройств являются:

- возможность глубокого извлечения изотопов водорода как в молекулярной, так и в окисленной форме, извлечение водорода из метана и других соединений требует дополнительной проработки, в частности, возможно использование предварительного каталитического окисления;

- работа в широком диапазоне давлений, а также при низком парциальном давлении водорода в газовой смеси;

- работа при температуре около $800 \text{ }^\circ\text{C}$, что позволяет использовать нагретые газовые потоки из бланкета без дополнительного охлаждения;

- отсутствие значимого влияния ионизирующего излучения, в том числе излучения трития.

К недостаткам ЭВН с ТОЭ можно отнести:

- низкую плотность тока на уровне нескольких мА/см^2 , наличие проводимости электронных дырок и кислорода, низкую пропускную способность по водороду на уровне нескольких $\text{см}^3/\text{ч/см}^2$ (н.у.), что в совокупности приводит к необходимости использования разделительных аппаратов с площадью мембраны несколько десятков квадратных метров для переработки потоков, характерных для систем ТЦ;

- деградация и разрушение керамических мембран за счёт дегидратации при повышенных температурах.

Использование ЭВН с ТОЭ является привлекательной возможностью существенно упростить и повысить эффективность некоторых систем ТЦ термоядерных установок, однако для замещения конкурирующих технологий необходимо значительно повысить производительность таких устройств.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ЭВН С ДРУГИМИ ТИПАМИ ЭЛЕКТРОЛИТА В СИСТЕМАХ ТЦ

Исследования по применению ЭВН с твёрдополимерным и фосфорнокислым электролитом в системах ТЦ в настоящее время в литературе отсутствуют, что делает привлекательным развитие данного направления, учитывая общую перспективность и представленные достоинства технологии.

Как показано в обзорах [22, 40, 41], проводятся масштабные исследования по применению ЭВН с ТПЭ для разделения водородсодержащих смесей, схожих по составу с применяемыми в ТЦ ТЯР. В частности, исследовано выделение водорода из бинарных смесей H_2/CH_4 , H_2/Ar , H_2/N_2 , H_2/CO , H_2/CO_2 , H_2/NH_3 и их ком-

бинаций [40]. Для ЭВН с ТПЭ характерны высокая плотность тока, а следовательно, небольшая площадь мембраны и меньшие объёмы аппаратуры. Температурный диапазон ЭВН с ТПЭ предполагает меньшие энергетические затраты, а следовательно, большую эффективность в сравнении с другими типами ЭВН.

Безусловными недостатками для использования в ТЦ ТЯР ЭВН с ТПЭ являются необходимость увлажнения мембраны и низкая устойчивость к радиационному воздействию.

Механизм протонной проводимости в ТПЭ основан на переносе протона с помощью гидроксильного иона (H_3O^+), для протекания которого необходима достаточная концентрация воды в мембране из сульфированного тетрафторэтилена [70].

Увлажнение мембраны необходимо из-за оттока воды от анодной стороны в ходе транспорта ионов гидроксония при работе в условиях пониженной влажности и высоких температур. Увлажнение может происходить как за счёт паров воды, поступающей вместе с разделяемой/компримируемой газовой смесью, так и в жидкой форме путём смачивания мембраны в результате периодического обслуживания. Структура мембраны марки Nafion® остаётся стабильной вплоть до 120 °C [71], однако при высоких рабочих температурах удержание воды оказывается особенно трудной задачей.

Пары воды в катодном пространстве (очищенный водород) являются загрязняющей примесью и должны быть удалены, так как легко обмениваются изотопами на электрокатализаторе и под действием собственного излучения трития. Концентрация воды в мембране (следовательно, и в катодном пространстве) может быть существенно снижена, однако это приведёт к снижению протонпроводения и плотности тока через мембрану. Одним из способов удержания воды в объёме ТПЭ, не приводящим к значимому изменению плотности тока, является объёмная модификация мембраны с добавлением наноразмерных неорганических гидрофильных соединений SiO_2 , TiO_2 , SnO_2 , ZrO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 [72—78]. Фосфат циркония в составе мембран Nafion® также способен повышать влагоёмкость мембраны [79]. Необходимо системное исследование методов удержания воды в объёме ТПЭ в условиях ТЦ ядерного реактора.

Ионизирующее излучение оказывает существенное воздействие на полимерные материалы (ТПЭ), приводя к разрушению химических соединений, изменению их структуры и свойств [80]. В работе [81] мембрана марки Nafion® 117 была подвержена гамма-излучению источником радиации ^{60}Co , были получены образцы с поглощённой дозой 0,1, 1 и 10 Гр. Согласно результатам в полученных образцах под действием излучения образовывались сшивки между перфторированной матрицей мембраны, что впоследствии может приводить к уменьшению кроссовер-эффекта и смачиваемости ТПЭ. При этом структурные свойства мембраны не изменялись при дозах больше 0,1 Гр. В работах [82, 83] рассматривалось влияние значительно больших поглощённых доз на структуру и свойства мембраны марки Nafion®. Значения поглощённой дозы варьировались в диапазоне 0,05—1000 кГр. Из полученных данных следует, что процессы деградации мембраны можно выделить в две группы: разрыв эфирной связи на конце цепи с образованием радикалов полимера и разрыв эфирной связи около главной перфторированной цепи и C—F-связи гидроксильными и пероксильными радикалами. Процесс деградации первого типа вызван прямым взаимодействием гамма-излучения и мембраны, второй тип связан с образованием гидроксильных и пероксидных радикалов в результате радиолиза воды. Таким образом, на тип взаимодействия ионизирующего излучения и мембраны влияет наличие воды. В присутствии воды возможны отрыв фрагментов боковых цепей и их выход из мембраны, приводящий к увеличению соотношения углерод/сера. Авторы работы [84] рассматривали влияние ионизирующего излучения на компоненты электрохимического топливного элемента с ТПЭ. Облучение образцов топливных элементов с мембраной марки Nafion® 212 проводилось с использованием синхротронного источника излучения с энергией 13,5 кэВ, величины поглощённых доз варьировались в диапазоне 0,5—50 кГр. В результате было получено, что с ростом времени облучения эффективность топливного элемента уменьшалась, и к 200-й секунде составила около 50% от начальной. Показатели прочности мембраны также уменьшались в результате индуцированных излучением разрывов связи перфторированной цепи. Эквивалентная масса мембраны при поглощённой дозе 50 кГр уменьшилась на 20% по сравнению с исходной. Несмотря на то, что уменьшение эквивалентной массы приводит к увеличению проводимости мембраны, наблюдаемое падение характеристики связывалось с ухудшением взаимодействия иономера и катализатора. Приведённые данные свидетельствуют о значимом влиянии радиационного облучения на эффективность работы электрохимических устройств с ТПЭ, однако даже при значительном уровне облучения ТПЭ со-

храняет протонпроводящие и другие свойства, что позволяет их использовать в системах ТЦ ТЯР с относительно низким уровнем ионизирующего излучения. Необходимы дополнительные исследования для учёта данных эффектов при проектировании установок на основе ЭВН с ТПЭ.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В статье рассмотрены возможность и особенности применения ЭВН в различных системах топливного цикла термоядерных установок. Проведён общий анализ условий работы ЭВН для селективной оточки водорода (топливной смеси), очистки топливной смеси от примесей, выделения трития из бридерного газа и др. Проведено сравнение ЭВН с другими технологиями для очистки и компримирования водорода в этих системах.

Показано, что возможность применения ЭВН с ТОЭ в ТЦ ТЯР активно исследовалась в различных работах. На основе экспериментальных данных были спроектированы системы выделения трития и очистки топлива. ЭВН с ТОЭ обладает преимуществами по сравнению с технологией палладиевых фильтров, так как позволяет проводить компримирование топливной смеси и выделение трития из химических соединений в одну стадию. Недостатком ЭВН с ТОЭ является низкая производительность, приводящая к необходимости использовать аппараты с большой площадью разделительной мембраны, что значительно повышает стоимость системы и количество трития в ней, а также недостатком является склонность к деградации протонпроводящих свойств при длительной эксплуатации.

Применение ЭВН с ТПЭ было исследовано только для отдельных подсистем ТЦ. Недостатки ЭВН с ТПЭ, в частности, низкая устойчивость к радиационному излучению и высокое влагосодержание мембраны, могут быть компенсированы модификацией материалов мембраны, выбором режима и оптимальных условий эксплуатации.

Исследования водородных насосов с фосфорнокислым электролитом находятся на уровне отдельных поисковых работ.

Можно резюмировать, что в настоящее время данных для принятия решения о возможности применения ЭВН в системах ТЦ недостаточно. Учитывая преимущества и перспективность технологии, необходимо исследовать работу ЭВН с ТПЭ и другими типами электролита в условиях, характерных для ТЦ ТЯР, а именно оценить возможность выделения изотопов водорода из газовых композиций, содержащих гелий, пары воды, углеводороды и другие примесные газы, характерные для ТЦ при необходимых давлении, температуре и потоках газов, исследовать влияние дозы радиационного облучения и влагосодержания на протонпроводящие свойства мембраны ТПЭ и производительность ЭВН.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда в рамках проекта № 22-29-01367.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Keilhacker M. et al.** High fusion performance from deuterium-tritium plasmas in JET. — Nucl. Fusion, 1999, vol. 39, № 2, p. 209—234.
2. **Horton L. et al.** JET experiments with tritium and deuterium-tritium mixtures. — Fusion Eng. Des., 2016, vol. 109—111, p. 925—936.
3. **Bell M.G.** The tokamak fusion test reactor. — In: Magnetic Fusion Energy: from Experiments to Power Plants. Woodhead Publishing, 2016, p. 119—166.
4. **Tanaka M., Suzuki N., Kato H.** Exhaust behavior of tritium from the large helical device in the first deuterium plasma experiment. — J. Nucl. Sci. Technol., 2020, vol. 56, № 12, p. 1297—1306.
5. **Li J., Wan Y.** The experimental advanced superconducting tokamak. — Engineering, 2021, vol. 7, № 11, p. 1523—1528.
6. **Khvostenko P.P. et al.** Experimental thermonuclear installation tokamak T-15MD. — Probl. At. Sci. Technol. Ser. Thermonucl. Fusion, 2019, vol. 42, № 1, p. 15—38.
7. **Takeiri Y.** Advanced helical plasma research towards a steady-state fusion reactor by deuterium experiments in large helical device. — Atoms, 2018, vol. 6, № 4, p. 3—11.
8. **Endler M. et al.** Wendelstein 7-X on the path to long-pulse high-performance operation. — Fusion Eng. Des., 2021, vol. 167, p. 112381.
9. **Bigot B.** ITER assembly phase: progress toward first plasma. — Fusion Eng. Des., 2021, vol. 164, p. 112207.
10. **Bigot B.** ITER construction and manufacturing progress toward first plasma. — Fusion Eng. Des., 2019, vol. 146, p. 124—129.
11. **Anderson J.L. et al.** Tritium processing and management during D—T Experiments on TFTR. — Fusion Technol., 1994, vol. 26, № 3P2, p. 427—433.

12. **Anderson J.L. et al.** Operation of the tokamak fusion test reactor tritium systems during initial tritium experiments. — *Fusion Eng. Des.*, 1995, vol. 28, № C, p. 209—214.
13. **Sichta P. et al.** Integration of the Tritium Purification System (TPS) into TFTR operations. — In: *Proc. 16th Intern. Symp. Fusion Eng.*, 1995, vol. 2, p. 581—584.
14. **Gentile C.A. et al.** The operation of the TFTR tritium system. — In: *17th IEEE/NPSS Symposium Fusion Engineering (Cat. No. 97CH36131)*, 1997, vol. 1, p. 283—285.
15. **Cristescu I.R., Cristescu I., Doerr L., Glugla M., Murdoch D.** Tritium inventories and tritium safety design principles for the fuel cycle of ITER. — *Nucl. Fusion*, 2007, vol. 47, № 7.
16. **Wang X., Ran G., Wang H., Xiao C., Zhang G., Chen C.** Current progress of tritium fuel cycle technology for CFETR. — *J. Fusion Energy*, 2019, vol. 38, № 1, p. 125—137.
17. **Pasierb P., Rekas M.** High-temperature electrochemical hydrogen pumps and separators. — *Intern. J. Electrochem.*, 2011, vol. 2011, № 1, p. 1—10.
18. **Kawamura Y., Arita T., Isobe K., Shu W., Yamanishi T.** Enhancement of pumping performance of electrochemical hydrogen pump by modified electrode. — *Fusion Eng. Des.*, 2008, vol. 83, № 4, p. 625—633.
19. **Tanaka M., Katahira K., Asakura Y., Ohshima T.** Hydrogen pump using a high-temperature proton conductor for nuclear fusion engineering applications. — *Solid State Ionics*, 2010, vol. 181, № 3—4, p. 215—218.
20. **Tanaka M., Asakura Y., Uda T.** Experimental study on electrochemical hydrogen pump of SrZrO₃-based oxide. — *Fusion Sci. Technol.*, 2008, vol. 54, № 2, p. 479—482.
21. **Tanaka M.** Extraction of hydrogen into vacuum by electrochemical hydrogen pump for hydrogen isotope recovery. — *Fusion Eng. Des.*, 2012, vol. 87, № 7—8, p. 1065—1069.
22. **Rhandi M., Trégaro M., Druart F., Deseure J., Chatenet M.** Electrochemical hydrogen compression and purification versus competing technologies. Part I. Pros and cons. — *Chinese J. Catal.*, 2020, vol. 41, № 5, p. 756—769.
23. **Sircar S., Golden T.C.** Purification of hydrogen by pressure swing adsorption. — *Sep. Sci. Technol.*, 2000, vol. 35, № 5, p. 667—687.
24. **Agrawal R., Auvil S.R., DiMartino S.P., Choe J.S., Hopkins J.A.** Membrane/cryogenic hybrid processes for hydrogen purification. — *Gas Sep. Purif.*, 1988, vol. 2, p. 9—15.
25. **Aasadnia M., Mehrpooya M., Ghorbani B.** A novel integrated structure for hydrogen purification using the cryogenic method. — *J. Clean. Prod.*, 2021, vol. 278, p. 123872.
26. **Lässer R. et al.** Overview of the performance of the JET active gas handling system during and after DTE1. — *Fusion Eng. Des.*, 1999, vol. 47, № 2—3, p. 173—203.
27. **Asakura Y. et al.** Application of proton-conducting ceramics and polymer permeable membranes for gaseous tritium recovery. — *J. Nucl. Sci. Technol.*, 2004, vol. 41, № 8, p. 863—870.
28. **Tanaka M., Suzuki N., Kato H., Yokosawa M.** Initial operation results of exhaust detritiation system using a polymer membrane. — *Fusion Eng. Des.*, 2020, vol. 160, p. 111980.
29. **Tanaka M.** Control of dehumidification using polymer permeable membrane and its application to tritium removal system design. — *Fusion Eng. Des.*, 2018, vol. 136, p. 141—145.
30. **Bornschein B., Glugla M., Günther K., Le T.L., Simon K.H., Welte S.** Successful experimental verification of the tokamak exhaust processing concept of ITER with the CAPER facility. — *Fusion Sci. Technol.*, 2005, vol. 48, № 1, p. 11—16.
31. **Tosti S., Pozio A.** Membrane processes for the nuclear fusion fuel cycle. — *Membranes (Basel)*, 2018, vol. 8, № 96, p. 96.
32. **Glugla M., Perevezentsev A., Niyongabo D., Penzhorn R.D., Bell A., Herrmann P.** Permeat reactor for impurity processing in the JET active gas handling system. — *Fusion Eng. Des.*, 2000, vol. 49—50, p. 817—823.
33. **Wilson J., Becnel J., Demange D., Rogers B.** The ITER tokamak exhaust processing system design and substantiation. — *Fusion Sci. Technol.*, 2019, vol. 75, № 8, p. 794—801.
34. **Hemmerich J.L., Lässer R., Winkel T.** Gas recovery system for the first JET tritium experiment. — *Fusion Eng. Des.*, 1992, vol. 19, № 2, p. 161—167.
35. **Perevezentsev A. et al.** Operational experience with the JET impurity processing system during and after DTE1. — *Fusion Eng. Des.*, 1999, vol. 47, № 2—3, p. 355—360.
36. **Song K.M. et al.** The development of standard operating procedures for the SDS of the ITER tritium plant. — *Fusion Eng. Des.*, 2008, vol. 83, № 10—12, p. 1380—1383.
37. **Beloglazov S., Glugla M., Fanghänel E., Perevezentsev A., Wagner R.** Performance of a full-scale ITER metal hydride storage bed in comparison with requirements. — *Fusion Sci. Technol.*, 2008, vol. 54, № 1, p. 22—26.
38. **Golubkov A.N., Yukhimchuk A.A.** High-pressure hydrogen isotopes sources based on vanadium hydride. — *Hyperfine Interact.*, 2001, vol. 138, № 1—4, p. 403—408.
39. **Yukhimchuk A.A. et al.** Research and development facilities for safety handling with tritium and its compounds in fundamental and applied study. — *Probl. At. Sci. Technol. Ser. Thermonucl. Fusion*, 2013, vol. 36, № 3, p. 26—52.
40. **Vermaak L., Neomagus H.W.J.P., Bessarabov D.G.** Recent advances in membrane-based electrochemical hydrogen separation: a review. — *Membranes (Basel)*, 2021, vol. 11, № 2, p. 1—32.
41. **Trégaro M., Rhandi M., Druart F., Deseure J., Chatenet M.** Electrochemical hydrogen compression and purification versus competing technologies. Part II. Challenges in electrocatalysis. — *Chinese J. Catal.*, 2020, vol. 41, № 5, p. 770—782.
42. **Perry K.A., Eisman G.A., Benicewicz B.C.** Electrochemical hydrogen pumping using a high-temperature polybenzimidazole (PBI) membrane. — *J. Power Sources*, 2008, vol. 177, № 2, p. 478—484.
43. **Thomassen M., Sheridan E., Kvello J.** Electrochemical hydrogen separation and compression using polybenzimidazole (PBI) fuel cell technology. — *J. Nat. Gas Sci. Eng.*, 2010, vol. 2, № 5, p. 229—234.

44. **Kim S.J. et al.** Characterizations of polybenzimidazole based electrochemical hydrogen pumps with various Pt loadings for H₂/CO₂ gas separation. — *Intern. J. Hydrogen Energy*, 2013, vol. 38, № 34, p. 14816—14823.
45. **Iwahara H., Asakura Y., Katahira K., Tanaka M.** Prospect of hydrogen technology using proton-conducting ceramics. — *Solid State Ionics*, 2004, vol. 168, № 3—4, p. 299—310.
46. **Li Q., He R., Jensen J.O., Bjerrum N.J.** Approaches and recent development of polymer electrolyte membranes for fuel cells operating above 100 °C. — *Chem. Mater.*, 2003, vol. 15, № 26, p. 4896—4915.
47. **Ivanchev S.S., Myakin S.V.** Polymer membranes for fuel cells: manufacture, structure, modification, properties. — *Russ. Chem. Rev.*, 2010, vol. 79, № 2, p. 101.
48. **Иванчѐв С.С., Мякин С.В.** Полимерные мембраны для топливных элементов: получение, структура, модифицирование, свойства. — *Успехи химии*, 2010, vol. 79, № 2, p. 117—134.
49. **Nguyen M.T., Grigoriev S.A., Kalinnikov A.A., Filippov A.A., Millet P., Fateev V.N.** Characterisation of a electrochemical hydrogen pump using electrochemical impedance spectroscopy. — *J. Appl. Electrochem.*, 2011, vol. 41, № 9, p. 1033—1042.
50. **Grigoriev S.A., Shtatniy I.G., Millet P., Porembsky V.I., Fateev V.N.** Description and characterization of an electrochemical hydrogen compressor/concentrator based on solid polymer electrolyte technology. — *Intern. J. Hydrogen Energy*, 2011, vol. 36, № 6, p. 4148—4155.
51. **Day C., Murdoch D.** The ITER vacuum systems. — *J. Phys. Conf. Ser.*, 2008, vol. 114, № 1.
52. **Yukhimchuk A.A. et al.** «Prometheus» setup for study of tritium superpermeation. — *Fusion Sci. Technol.*, 2002, vol. 41, № 3 II, p. 929—933.
53. **Skovoroda A.A. et al.** Plasma-driven superpermeation of hydrogen through Nb membranes: Bulk effects. — *J. Nucl. Mater.*, 2002, vol. 306, № 2—3, p. 232—240.
54. **Musyaev R.K. et al.** Study of hydrogen isotopes superpermeation through vanadium membrane on «Prometheus» setup. — *Fusion Sci. Technol.*, 2008, vol. 54, № 2, p. 523—525.
55. **Pistunovich V.I. et al.** Membrane pumping technology for helium and hydrogen isotope separation in the fusion reactor. — *Fusion Eng. Des.*, 1995, vol. 28, № C, p. 336—340.
56. **Decaux C.R., Ngameni R., Solas D., Grigoriev S., Millet P.** Time and frequency domain analysis of hydrogen permeation across PdCu metallic membranes for hydrogen purification. — *Intern. J. Hydrogen Energy*, 2010, vol. 35, № 10, p. 4883—4892.
57. **Glugla M. et al.** The ITER tritium systems. — *Fusion Eng. Des.*, 2007, vol. 82, № 5—14, p. 472—487.
58. **Bornschein B. et al.** Tritium tests with a technical PERMCAT for final clean-up of ITER exhaust gases. — *Fusion Eng. Des.*, 2003, vol. 69, № 1—4 (SPEC), p. 51—56.
59. **Tanaka M., Sugiyama T., Ohshima T., Yamamoto I.** Extraction of hydrogen and tritium using high-temperature proton conductor for tritium monitoring. — *Fusion Sci. Technol.*, 2011, vol. 60, № 4, p. 1391—1394.
60. **Tanaka M., Katahira K., Asakura Y., Uda T., Iwahara H., Yamamoto I.** Hydrogen extraction using one-end closed tube made of CaZrO₃-based proton-conducting ceramic for tritium recovery system. — *J. Nucl. Sci. Technol.*, 2004, vol. 41, № 1, p. 61—67.
61. **Nishikawa M., Kinjo T., Nishida Y.** Chemical form of tritium released from solid breeder materials. — *J. Nucl. Mater.*, 2004, vol. 325, № 2—3, p. 87—93.
62. **Wilson J., Becnel J., Demange D., Rogers B.** The ITER tokamak exhaust processing system permeator and palladium membrane reactor design. — *Fusion Sci. Technol.*, 2019, vol. 75, № 8, p. 802—809.
63. **Cristescu I., Priester F., Rapisarda D., Santucci A., Utili M.** Overview of the tritium technologies for the EU DEMO breeding blanket. — *Fusion Sci. Technol.*, 2020, vol. 76, № 4, p. 446—457.
64. **Cristescu I., Draghia M.** Developments on the tritium extraction and recovery system for HCPB. — *Fusion Eng. Des.*, 2020, vol. 158, p. 111558.
65. **Kakuta T., Konishi S., Kawamura Y., Nishi M., Suzuki T.** Electrochemical properties of hydrogen concentration cell with ceramic protonic conductor. — *Fusion Technol.*, 2001, vol. 39, № 2, p. 1083—1087.
66. **Kakuta T. et al.** Conceptual design of the blanket tritium recovery system for the prototype fusion reactor. — *Fusion Sci. Technol.*, 2002, vol. 41, № 3 II, p. 1069—1073.
67. **Kawamura Y., Isobe K., Yamanishi T.** Mass transfer process of hydrogen via ceramic proton conductor membrane of electrochemical hydrogen pump. — *Fusion Eng. Des.*, 2007, vol. 82, № 2, p. 113—121.
68. **Kato M. et al.** Development of electrochemical hydrogen pump under vacuum condition for a compact tritium gas recycling system. — *Fusion Sci. Technol.*, 2002, vol. 41, № 3 II, p. 859—863.
69. **Konishi S. et al.** Proton conductor pump for divertor evacuation for the direct recycling in the primary fusion fuel cycle. — In: 31st Symposium on Fusion Technology (SOFT2020), 2020, p. 612 PS.
70. **Gebel G.** Structural evolution of water swollen perfluorosulfonated ionomers from dry membrane to solution. — *Polymer (Guildf)*, 2000, vol. 41, № 15, p. 5829—5838.
71. **Teng H.** Overview of the development of the fluoropolymer industry. — *Appl. Sci.*, 2012, vol. 2, № 2, p. 496—512.
72. **Jalani N.H., Dunn K., Datta R.** Synthesis and characterization of Nafion®-MO₂ (M = Zr, Si, Ti) nanocomposite membranes for higher temperature PEM fuel cells. — *Electrochim. Acta*, 2005, vol. 51, № 3, p. 553—560.
73. **Di Noto V., Gliubizzi R., Negro E., Vittadello M., Pace G.** Hybrid inorganic-organic proton conducting membranes based on Nafion and 5 wt.% of M_xO_y (M = Ti, Zr, Hf, Ta and W). Part I. Synthesis, properties and vibrational studies. — *Electrochim. Acta*, 2007, vol. 53, № 4, p. 1618—1627.
74. **Chao W.K., Lee C.M., Tsai D.C., Chou C.C., Hsueh K.L., Shieu F.S.** Improvement of the proton exchange membrane fuel cell (PEMFC) performance at low-humidity conditions by adding hygroscopic γ-Al₂O₃ particles into the catalyst layer. — *J. Power Sources*, 2008, vol. 185, № 1, p. 136—142.

75. Kang M.S., Choi Y.J., Lee H.J., Moon S.H. Effects of inorganic substances on water splitting in ion-exchange membrane. I. Electrochemical characteristics of ion-exchange membranes coated with iron hydroxide/oxide and silica sol. — J. Colloid Interface Sci., 2004, vol. 273, № 2, p. 523—532.
76. Chen F., Mecheri B., D'Epifanio A., Traversa E., Licoccia S. Development of Nafion/tin oxide composite MEA for DMFC applications. — Fuel Cells, 2010, vol. 10, № 5, p. 790—797.
77. Xie J., Wood D.L., More K.L., Atanassov P., Borup R.L. Microstructural changes of membrane electrode assemblies during PEFC durability testing at high humidity conditions. — J. Electrochem. Soc., 2005, vol. 152, № 5, p. A1011.
78. Tamura H., Tanaka A., Mita K.-Y., Furuichi R. Surface hydroxyl site densities on metal oxides as a measure for the ion-exchange capacity. — J. Colloid Interface Sci., 1999, vol. 209, № 1, p. 225—231.
79. Alberti G. et al. Novel Nafion-zirconium phosphate nanocomposite membranes with enhanced stability of proton conductivity at medium temperature and high relative humidity. — Electrochim. Acta, 2007, vol. 52, № 28, p. 8125—8132.
80. Перевезенцев А.Н., Розенкевич М.Б. Технология трития для термоядерного реактора. — Долгопрудный: ООО «Издательский дом «Интеллект»», 2018.
81. Tsao C.S., Chang H.L., Jeng U.S., Lin J.M., Lin T.L. SAXS characterization of the Nafion membrane nanostructure modified by radiation cross-linkage. — Polymer (Guildf), 2005, vol. 46, № 19 SPEC. ISS, p. 8430—8437.
82. Akiyama Y., Sodaye H., Shibahara Y., Honda Y., Tagawa S., Nishijima S. Study on gamma-ray-induced degradation of polymer electrolyte by pH titration and solution analysis. — Polym. Degrad. Stab., 2010, vol. 95, № 1, p. 1—5.
83. Akiyama Y., Sodaye H., Shibahara Y., Honda Y., Tagawa S., Nishijima S. Study on degradation process of polymer electrolyte by solution analysis. — J. Power Sources, 2010, vol. 195, № 18, p. 5915—5921.
84. Roth J., Eller J., Büchi F.N. Effects of synchrotron radiation on fuel cell materials. — J. Electrochem. Soc., 2012, vol. 159, № 8, p. F449—F455.



Борис Владимирович Иванов, м.н.с.; НИЦ «Курчатовский институт», 123182 Москва, пл. Академика Курчатова 1, Россия
kapjicohh@gmail.com



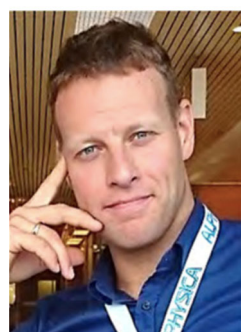
Наталья Анатольевна Иванова, начальник лаборатории, к. техн. н.; НИЦ «Курчатовский институт», 123182 Москва, пл. Академика Курчатова 1, Россия
Ivanova_NAn@nrcki.ru



Руслан Максимович Меншапов, лаборант-исследователь, аспирант; НИЦ «Курчатовский институт», 123182 Москва, пл. Академика Курчатова 1, Россия



Матвей Владимирович Синяков, лаборант-исследователь; НИЦ «Курчатовский институт», 123182 Москва, пл. Академика Курчатова 1, Россия; аспирант первого года обучения; РХТУ им. Д.И. Менделеева, 125047 Москва, Миусская площадь 9, Россия



Сергей Станиславович Анянев, в.н.с., к.ф.-м.н., лауреат премий Правительства РФ, им. И.В. Курчатова и А.П. Александрова; НИЦ «Курчатовский институт», 123182 Москва, пл. Академика Курчатова 1, Россия



Владимир Николаевич Фатеев, руководитель ОЭВТ, д.х.н., НИЦ «Курчатовский институт», 123182 Москва, пл. Академика Курчатова 1, Россия

Статья поступила в редакцию 26 сентября 2022 г.

После доработки 3 октября 2022 г.

Принята к публикации 5 октября 2022 г.

Вопросы атомной науки и техники.

Сер. Термоядерный синтез, 2022, т. 45, вып. 4, с. 105—119.