



XIOS HOGESCHOOL LIMBURG
DEPARTEMENT INDUSTRIELE WETENSCHAPPEN EN TECHNOLOGIE

INVLOED VAN DEUTERIUM BIJ DE SCHEIDING VAN WATERSTOF EN TRITIUM BIJ WATERDETRITIATIE

Marij d'AUBIOUL

Afstudeerwerk ingediend tot het behalen van het diploma van
industriële ingenieur in kernenergie
afstudeerrichting milieutechnologie-radiochemie
master in de industriële wetenschappen: nucleaire technologie

Promotoren: ir. J. Braet (SCK•CEN)
dr.S. Schreurs (XIOS Hogeschool Limburg)

Academiejaar 2005 - 2006

**XIOS HOGESCHOOL LIMBURG
DEPARTEMENT INDUSTRIELE WETENSCHAPPEN EN TECHNOLOGIE**

INVLOED VAN DEUTERIUM BIJ DE SCHEIDING VAN WATERSTOF EN TRITIUM BIJ WATERDETRITIATIE

Marij d'AUBIOUL

Afstudeerwerk ingediend tot het behalen van het diploma van
industriële ingenieur in kernenergie
afstudeerrichting milieutechnologie-radiochemie
master in de industriële wetenschappen: nucleaire technologie

Promotoren: ir. J. Braet (SCK•CEN)
dr.S. Schreurs (XIOS Hogeschool Limburg)

Academiejaar 2005 - 2006

Inhoudsopgave

1	Inleiding.....	1
1.1	Het SCK•CEN	1
1.2	Situering en doel.....	2
2	Waterstof en zijn isotopen	5
2.1	Algemeen.....	5
2.2	Protium	6
2.2.1	Voorkomen	6
2.2.2	Eigenschappen.....	6
2.3	Deuterium	7
2.4	Tritium.....	8
2.4.1	Voorkomen	8
2.4.2	Bronnen	8
2.4.3	Fysische en chemische eigenschappen	9
2.4.4	Nucleaire eigenschappen	10
2.4.5	Biologische eigenschappen	11
2.4.6	Normen	12
3	Ontstaan van getritieerd afval.....	13
3.1	Bij kernfissie.....	13
3.2	Bij kernfusie	14
3.2.1	Algemeen.....	14
3.2.2	Soorten getritieerd afval	16
3.3	Andere bronnen van getritieerd afval	18
4	Waterdetritatie	19
4.1	Doel van waterdetritatie	19
4.2	Verschillende detritatietechnieken	19
4.3	Waterdetritatie bij JET	21
4.4	De LPCE-kolom	23
4.4.1	De basisreacties	23
4.4.2	De katalysator	24
4.4.3	Samenstelling en opbouw	25
4.4.4	De werking	28
4.4.5	Mogelijke isotopische uitwisselingsreacties met deuterium	29
5	Testomschrijving	31
5.1	De testinstallatie	31
5.1.1	Basisprincipe	31
5.1.2	Opstelling	32
5.2	De theoretische modellen	36
5.2.1	Theoretische model rekening houdend met 2 fasen	36
5.2.2	Theoretisch model rekening houdend met 3 fasen	39
5.3	De gebruikte apparatuur	45
5.3.1	Infraroodspectrometer	45
5.3.2	Proportionele teller	46
5.3.3	Vloeistofscintillatieteller	47
5.3.4	Koperoxide oven en koude trap.....	48
5.4	Beknopt overzicht van vroegere opdrachten	50

6	Meetresultaten en verwerking	52
6.1	Doel	52
6.2	Testverloop	53
6.3	Bestudeerde isotopische uitwisseling: Protium en Deuterium	53
6.3.1	Conditie 1: $G/L = 3,5$	55
6.3.2	Conditie 2 : $G/L = 1$	57
6.4	Bestudeerde isotopische uitwisseling: Deuterium en Tritium	60
6.4.1	Conditie 3: $G/L = 3,5$	62
6.4.2	Conditie 4: $G/L = 1$	62
6.5	Bestudeerde isotopische uitwisseling: Protium en Tritium	64
6.5.1	Conditie 5: Aanwezigheid van 95% D_2O	66
6.5.2	Conditie 6: Aanwezigheid van 10% D_2O	67
6.5.3	Conditie 7: Aanwezigheid van 0,3% D_2O	68
6.5.4	Conditie 8: Aanwezigheid van 0,015% D_2O	69
6.6	Bespreking van de resultaten	71
6.6.1	Isotopische uitwisseling van protium en deuterium	71
6.6.2	Isotopische uitwisseling van deuterium en tritium	72
6.6.3	Isotopische uitwisseling van protium en tritium	72
6.7	Conclusie	75
	Appendix 1: Overzicht meetwaarden opdracht JW4-FT-2.21	i
	Appendix 2: Berekeningen	ii
	A2.1 Algemeen	ii
	A2.1.1 Berekeningen condities 1 en 2	iii
	A2.1.2 Berekeningen condities 3 en 4	iii
	A2.1.3 Berekeningen condities 5 tot en met 7	iv
	A2.1.4 Berekeningen conditie 8	vii
	A2.2 IJklijn opgesteld voor condities 1 en 2	viii
	A2.3 Vergelijking experimentele en theoretische dichtheid voor condities 5, 6 en 7	xiii
	Appendix 3: Overzicht van alle meetresultaten	xviii
	Bibliografie	xix

Lijst van figuren

Figuur 1: Protium, deuterium en tritium.....	5
Figuur 2: Doorsnede van een normale huid	12
Figuur 3: Gemiddelde bindingsenergie per nucleon	14
Figuur 4: Algemene opstelling voor VPCE of CECE	20
Figuur 5: Het voor bij JET voorgestelde waterdetritiatiesysteem	21
Figuur 6: De evenwichtsconstanten van de verschillende reacties als functie van de temperatuur.....	24
Figuur 7: Mengsel van katalysatordeeltjes en roestvrij stalen veertjes	27
Figuur 8: Schematisch overzicht van de uitwisselingsprocessen aan het katalysatoroppervlak	28
Figuur 9: Blokdiagram van beide kolommen met hun verschillende stromen.....	31
Figuur 10: Schematisch overzicht van de LPCE testinstallatie.....	33
Figuur 11: Overzicht van de installatie.....	35
Figuur 12: Algemene voorstelling van een tegenstroom druijbedreactor	37
Figuur 13: Transport van isotopen tussen de vloeistof- en gasfase.....	40
Figuur 14: Proportionele tellers.....	47
Figuur 15: De koperoxide oven en de koude trap	49
Figuur 16: Overzicht gas- en vloeistofstromen bij de H-D proeven	54
Figuur 17: Overzicht gas- en vloeistofstromen bij de D-T proeven.....	61
Figuur 18: Overzicht van gas- en vloeistofstromen bij de H-T experimenten	65
Figuur 19: Invloed van de molfractie D ($D/(H+D+T)$) op de decontaminatiefactor.....	73
Figuur 20: IJkcurve Protium – Deuterium.....	xi
Figuur 21: IJkcurve Protium –Deuterium met onbekenden	xiii
Figuur 22: Boxplot van de meting met 100% D2O.....	xv
Figuur 23: IJklijn voor vergelijking theoretische en experimentele dichtheid.....	xvii

Lijst van tabellen

Tabel 1: Overzicht gegevens protium, deuterium en tritium.....	6
Tabel 2: Overzicht van verschillende constanten van tritium	10
Tabel 3: Overzicht van verschillende soorten getritieerd afval die worden verwacht van een fusiereactor	17
Tabel 4: Overzicht van de reacties tussen H-D-T met de evenwichtsconstanten.....	29
Tabel 5: Overzicht formules k, DF en H_{og}	52
Tabel 6: Overzicht verschillende condities	53
Tabel 7: Overzicht van de meetwaarden voor protium en deuterium bij $G/L = 3,5$	55
Tabel 8: Overzicht van de meetwaarden voor protium en deuterium bij $G/L = 1$	58
Tabel 9: Overzicht van de meetwaarden voor deuterium en tritium bij $G/L = 3,5$	62
Tabel 10: Overzicht van de meetwaarden voor deuterium en tritium bij $G/L = 1$:Deel 1.....	62
Tabel 11: Overzicht van de meetwaarden voor deuterium en tritium bij $G/L = 1$: Deel 2.....	63
Tabel 12: Overzicht van de meetwaarden voor protium en tritium bij 95% D_2O	66
Tabel 13: Extra meetwaarden van de H-T uitwisseling bij 95% D_2O	66
Tabel 14: Overzicht van de meetwaarden voor protium en tritium bij 10% D_2O	67
Tabel 15: Extra meetwaarden van de H-T uitwisseling bij 10% D_2O	68
Tabel 16: Overzicht van de meetwaarden voor protium en tritium bij 0,3% D_2O	69
Tabel 17: Overzicht van de meetwaarden voor protium en tritium bij natuurlijke abundantie D_2O : Deel 1	70
Tabel 18: Overzicht van de meetwaarden voor protium en tritium bij natuurlijke abundantie D_2O : Deel 2	70
Tabel 19: Overzicht v/v% D_2O , molfractie en overeenkomstige DF	73
Tabel 20: Overzicht van de meetwaarden uit het rapport van opdracht JW4-FT-2.21	i
Tabel 21: Metingen ijkcurve testmodulus 1 en 2	ix
Tabel 22: Meetwaarden onbekende Protium – Deuterium.....	xii
Tabel 23: Berekening boxplot 100% D_2O	xiv
Tabel 24: Meetwaarden ijklijn voor vergelijking theoretische en experimentele dichtheid	xv
Tabel 25: Overzicht van alle meetresultaten	xviii

Dankwoord

In de eerste plaats wil ik het SCK•CEN danken. Het heeft mij de gelegenheid geboden om er gedurende mijn vierde jaar industrieel ingenieur te werken aan dit eindwerk.

Mijn bijzondere waardering gaat uit naar mijn beide promotoren: Sonja Schreurs van de XIOS Hogeschool Limburg en Johan Braet van het SCK•CEN voor hun raadgevingen en verbeterwerk.

Ik dank Aimé Bruggeman voor zijn advies en Sven Vanderbiesen voor zijn hulp en raadgevingen bij het labowerk. In het bijzonder dank ik Kris Dylst voor de fijne samenwerking en alle hulp tijdens mijn stage.

Ook wil ik Brigitte Loenders danken voor het nalezen en corrigeren van mijn eindwerk.

Tot slot wil ik mijn ouders danken voor hun onvoorwaardelijke steun en vertrouwen.

Invloed van deuterium bij de scheiding van waterstof en tritium bij waterdetritiatie

Auteur: Marij d'Aubioul

Promotoren: ir. Johan Braet (SCK•CEN)

dr. Sonja Schreurs (XIOS HL)

Sinds het begin van de industriële revolutie is er ieder jaar een steeds grotere vraag naar energie. Vooral met het oog op het nijpende tekort aan olie en het probleem met broeikasgassen, is men op zoek naar een betaalbare en milieuvriendelijke manier van energiewinning. Vanuit de nucleaire sector speelt men hierop in met de ontwikkeling van kernfusie. In tegenstelling tot bij kernfissie ontstaat er bij kernfusie geen langlevend afval, maar het onderzoek staat nog ver van commercieel gebruik. De volgende stap in de ontwikkeling is de bouw van ITER in Frankrijk. (een internationaal project voor de bouw van een experimentele fusiereactor als overgang van de huidige testreactoren naar de uiteindelijke commerciële reactor)

Kernfusie is gebaseerd op de reactie tussen deuterium en tritium (twee waterstofisotopen), waarbij helium en neutronen worden gevormd. Een belangrijke afvalstroom in kernfusiecentrales zal bestaan uit getritieerd water. Via isotopische scheiding wordt tritium uit het afvalwater verwijderd. Om deze reactie te versnellen is er een goede katalysator nodig. In opdracht van het EFDA (European Fusion Development Agreement), in samenwerking met JET (Joint European Torus, onderzoekscentrum naar kernfusie) en met het oog op ITER, werd op het SCK•CEN het onderzoek heropgestart naar een katalysator voor een rendabele industriële detritiatie van water.

Gedurende de voorbije jaren heeft men onderzoek verricht naar verschillende andere types hydrofobe katalysatoren. Er bleek één katalysator 2 maal efficiënter dan de historische katalysator. Deze katalysator (MO1254) werd succesvol verder getest onder meer realistische omstandigheden (grotere kolom, langere proeven) en op zijn fysische stabiliteit en stralingsbestendigheid gecontroleerd.

In het verleden werd steeds gebruik gemaakt van afvalwater met een natuurlijke deuteriumconcentratie. Recente onderzoeken tonen aan dat het getritieerde water ongeveer 0,2 tot 0,5 % D/(H+D+T) zou kunnen bevatten. In dit eindwerk werd dan ook de invloed van deuterium op de katalysator bestudeerd teneinde de impact op de design van de installatie te kunnen bepalen.

De performantie van de katalysator kan het beste bestudeerd worden aan de hand van de snelheidsconstante van de bestudeerde reactie. Door een beperking in analyse capaciteit en het gebruik van een eenvoudig maar relatief beperkt wiskundig model is het niet altijd mogelijk deze snelheidsconstante te bepalen. De werking van de katalysator werd in deze gevallen bestudeerd aan de hand van de decontaminatiefactor.

Een belangrijke reeks experimenten werd uitgevoerd om de invloed van verschillende concentraties aan deuterium op de isotopische uitwisseling tussen protium en tritium te bestuderen. De concentraties van deuterium in de watertoevoer waren respectievelijk: 0,015; 0,3; 10 en 95 v/v% D₂O/(H₂O+D₂O). Er werd experimenteel aangetoond dat er een verband is tussen de decontaminatiefactor (y) en de procentuele molfractie $\frac{D}{(H+D+T)}$ (x) dat beantwoordt aan de volgende vergelijking: $y=50,691 \cdot x^{-0,3614}$. Zo blijkt bijvoorbeeld dat bij het experiment met 0,3% D₂O de decontaminatiefactor ongeveer 10 maal kleiner is dan deze bekomen bij een natuurlijk gehalte aan deuterium (0,015%).

Aan de andere kant lijkt men te kunnen besluiten uit de experimenten met enkel H/D en D/T dat de uitwisseling van deuterium niet zo snel verloopt, wat zich uit in een lage snelheidsconstante. Maar gezien het feit dat zelfs bij zeer lage 0,3% D₂O concentraties de deuterium concentratie meer dan 20000 keer groter is dan de tritium concentratie, zal er toch een sterke competitie zijn voor de actieve plaatsen op de katalysator.

Het is duidelijk dat deuterium een niet te verwaarlozen invloed heeft op de afscheiding van tritium. Verder onderzoek, gebruikmakend van een meer volledige modellering samen met een uitbreiding van de analysecapaciteiten, zou deze trend moeten bevestigen.

Lijst van gebruikte afkortingen en gebruikte symbolen

Letterwoorden en afkortingen

ALARA: As Low As Reasonable Achievable

CECE: Combined Electrolysis and Catalytic Exchange process

DF: decontaminatiefactor

EFDA: European Fusion Development Agreement

ELEX: Electrolysis Exchange

ENEN: European Network for Nuclear Education

ESA: European Space Agency

FzK: Forschungszentrum Karlsruhe

G: molaire gasdebiet

GM-buis: Geiger-Müller buis

HETP: Hoogte Equivalent van de Theoretische Plaat

H_{og} : Hoogte van de uitwisselingseenheid

HWR : Heavy Water Reactor

IAEA: International Atomic Energy Agency

IR: infrarood

ITER: geen letterwoord, staat voor vervolg of wat erna komt.

JET: Joint European Torus

k: snelheidsconstante van een reactie

K: evenwichtsconstante van een reactie

K1: Kolom 1: Kolom voor de productie van waterstofgas

K2: Kolom 2: Testkolom

L: molaire vloeistofdebiet

LPCE: Liquid Phase Catalytic Exchange

LSC: Liquid Scintillation Counter

LWR: Light Water Reactor

MFC: Mass Flow Controller

N_{og} : aantal uitwisselingseenheden

PISA: Programme for Integration of Social Aspects

PTFE: Polytetrafluoretheen

SCK•CEN: Studie Centrum voor Kernenergie- Centre d'Etude de l'énergie Nucléair

VPCE: Vapour Phase Catalytic Exchange

WDS: Water Detritiation System

Eenheden

Bq: bequerel: aantal integraties per seconde : $1 \text{ Ci} = 37 \times 10^9 \text{ Bq}$

DPM: desintegraties per minuut

eV: elektronvolt = $1,6022 \times 10^{-19} \text{ J}$

GWe : Giga Watt elektrisch vermogen

Sv: sievert: J/kg

Chemisch elementen

H: protium

D: deuterium

T: tritium

H₂, HT, HD, D₂, T₂ : waterstofgas bestaande uit verschillende waterstofisotopen

H₂O, HDO, HTO, D₂O, T₂O: water bestaande uit verschillende waterstofisotopen

1 Inleiding

De studies en experimenten verricht in het kader van dit eindwerk vallen binnen het onderzoek naar decontaminatieprocédés voor radioactief afval in het SCK•CEN.

1.1 *Het SCK•CEN* [Go99], [SCK]

Het studiecentrum voor kernenergie is een stichting van openbaar nut met privaatrechtelijk statuut dat onderzoek doet naar veilige en vreedzame toepassingen van kernenergie voor industrieel en medisch gebruik. Het gaat uit van de huidige en toekomstige behoeften en het behoud van de maximale veiligheid voor mens en milieu. Daarnaast verzorgt het een brede waaier van diensten aan de overheid, industrie, wetenschappelijke en medische wereld en de bevolking.

Het SCK•CEN werd opgericht in 1957 om de Belgische academische en industriële wereld toegang te verschaffen tot de wereldwijde ontwikkeling van kernenergie. Sinds 1991 wordt er voorrang verleend aan het onderzoek naar problemen met betrekking tot de samenleving:

- Veiligheid van kerninstallaties;
- Stralingsbescherming;
- Veilige behandeling en berging van radioactief afval;
- Strijd tegen ongecontroleerde proliferatie van splijtbaar materiaal;
- Strijd tegen terrorisme.

De belangrijkste onderzoeksprojecten zijn:

1. Veiligheid van reactoren en splijtstoffen:

- Optimalisering van de configuratie van de reactorkern;
- Het gedrag van MOX-splijtstof en van splijtstof met hoge versplijtingsgraad;
- De studie van de verbrossing van drukvaten en van scheurtjes in inwendige delen van de reactor veroorzaakt door stralingsgeïnduceerde corrosie;
- De invloed van bestraling op instrumentatie en structuurmaterialen voor kernfusiereactoren.

2. Radioactief afval:

- De haalbaarheid en veiligheid van de berging van hoogradioactief afval en van gebruikte splijtstof in geologische kleilagen;
- De studie, ontwikkeling en evaluatie van declasseringstechnieken en -procédés voor kerninstallaties, inclusief decontaminatieprocédés;
- De studie en ontwikkeling van alternatieve afvalverwerking en volumereductietechnieken en -procédés.

3. Stralingsbescherming:

- De biologische gevolgen van straling op levende organismen en het milieu;
- De wetenschappelijke ondersteuning van noodplanning en reacties;
- De Belgische bijdrage aan het non-proliferatieprogramma van het IAEA in Wenen;
- De wetenschappelijke steun bij het bepalen van de impact op het milieu en de sanering van besmette sites;
- Nucleaire metrologie;
- Optimalisering van de blootstellingen in de nucleaire industrie volgens de ALARA-principes;
- Optimalisering van medische blootstelling.

4. Opleidingen:

- Post-graduaat diploma van nucleair ingenieur in samenwerking met vijf Belgische universiteiten. Bovendien coördineert het SCK•CEN het European Network for Nuclear Education (ENEN) dat gesponsord wordt door de Europese Commissie.
- Andere specifieke vormen en opleidingen (bijv. aangaande noodplanning, ontmanteling, stralingsbescherming, enz.)

5. Nieuwe en sociale thema's:

- Het SCK•CEN integreert in zijn nucleair programma de maatschappelijke aspecten (PISA - Programme for Integration of Social Aspects) van kernenergie op vlak van duurzame ontwikkeling, ethiek, beheer van nucleair afval, risicoperceptie, communicatie, veiligheidscultuur en nucleaire wetgeving in diverse nucleaire ontwikkelingen,...
- Er wordt onderzoek gedaan op het gebied van nieuwe radio-isotopen en van de optimalisering van diagnose- en interventietechnieken.
- Voor het Europese Ruimtevaartagentschap (ESA - European Space Agency), voert het SCK•CEN onderzoek uit over de gevolgen van de blootstelling van installaties en levende organismen aan kosmische straling.

1.2 Situering en doel

Vanuit de nucleaire sector is er grote interesse naar de ontwikkeling van kernfusie omdat dit een oplossing kan bieden voor het energieprobleem. Bovendien ontstaat hierbij maar een zeer beperkte hoeveelheid langlevend afval (hoogradioactief afval met een halveringstijd van tienduizenden jaren), dit in tegenstelling tot kernfissie. Kernfusie is gebaseerd op de reactie tussen deuterium en tritium waarbij helium en neutronen worden gevormd. Een belangrijke afvalstroom in kernfusiecentrales zal bestaan uit water verontreinigd met tritium (getritieerd water).

Bij de productie van fusie-energie, zullen er grote hoeveelheden tritium nodig zijn (grootteorde van $1,5 \cdot 10^{10} \text{ GBq GW}_{\text{th}}^{-1} \text{ a}^{-1}$, dit is zo'n 50000 maal meer tritium dan de huidige

fissiereactoren produceren). Dit heeft als gevolg dat het getritieerde afvalwater van kernfusie sterker geconcentreerd is dan bij fissie. Het getritieerde afvalwater bij fissiereactoren mag meestal vrijgegeven worden omdat de concentratie ervan zich onder de lozingsnorm (55 kBq/l) bevindt. Omwille van de grotere volumes aan afvalwater en de hogere concentraties aan tritium die ontstaan bij fusie (variërende tussen 0,37 GBq/l en 925 GBq/l), is lozing zonder verdere verwerking geen haalbare kaart.

De meest efficiënte manier om getritieerd water te behandelen is door het tritium te concentreren met behulp van isotopische scheiding. Een mogelijkheid is een volledig aparte cyclus te ontwerpen waarin het getritieerde water verblijft. Nadat het is gebruikt als brandstof kan het opgeconcentreerd worden, om vervolgens als brandstof naar het begin van de productiecycclus te worden geleid. Hierdoor bekomt men een gesloten kring waarin het tritium blijft. Een variëte op dit systeem is om het met tritium vervuilde afvalwater verder te concentreren. Als de tritiumconcentratie in het afvalwater hoog genoeg is, kan het opgeslagen worden of als secundaire grondstof herbruikt worden.

In het kader van de bouw van een Belgische inlandse opwerkingsfabriek, werd eind jaren '70 en begin jaren '80 het ELEX-proces ontwikkeld om getritieerd afvalwater te zuiveren. Het ELEX-proces bestaat uit twee stappen: een elektrolyse van getritieerd water gevolgd door een isotopische uitwisseling tussen waterstof en tritium in een druijbedreactor. Om deze isotopische scheiding te versnellen, werd er een katalysator ontwikkeld. In combinatie met een geschikt pakkingsmateriaal, werden er toen gedurende duizenden uren testen uitgevoerd op installaties van laboschaal tot industriële grootte. Dit onderzoek viel echter stil na de beslissing om geen opwerkingsfabriek in België te bouwen. Door de hernieuwde interesse vanuit de fusiegemeenschap en met de financiële steun van het EFDA (European Fusion Development Agreement), werd een vijftal jaar geleden het onderzoek naar een verbeterde katalysator opgestart.

In de eerste studies werden verschillende types katalysatoren getest op laboschaal. Hieruit werd degene die het beste presteerde geselecteerd. Dit type katalysator presteerde dubbel zo goed als de referentiekatalysator uit de jaren '80. Ook bij testen in een grotere installatie en over een langere periode waren de resultaten van deze nieuwe katalysator veelbelovend.

Bij de tot nu toe uitgevoerde testen werd de katalysator steeds getest op de scheiding van tritium uit water, zonder rekening te houden met de aanwezigheid van een verhoogde concentratie deuterium in het afvalwater bij kernfusie (0,2-0,5 % D/(H+D+T)).

Het doel van deze stage is de invloed van deuterium op de isotopische scheiding tussen protium en tritium te bestuderen.

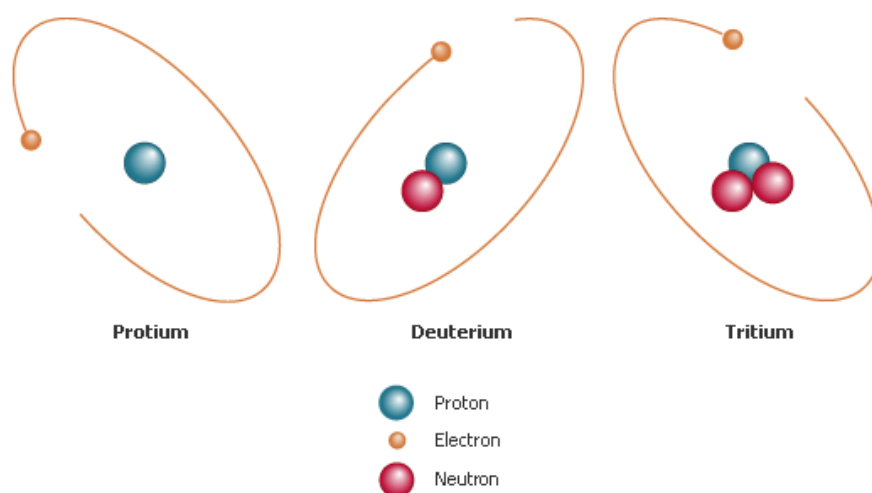
Dit eindwerk bestaat uit 6 grote delen. In dit eerste deel werd er een korte beschrijving van het SCK•CEN gegeven, waar ik stage heb gelopen en is het onderwerp van dit werk in zijn context geplaatst. In het tweede en derde deel zal er dieper worden ingegaan op de waterstofisotopen protium, deuterium en tritium en het ontstaan van getritieerd afval. In het vierde deel worden de isotopische scheidingstechniek “waterdetritiatie”, het waterdetritiatiesysteem bij JET, de katalysator, de LPCE-kolom, de basis reactie en de bijkomende reacties voorgesteld. Het vijfde deel is de testomschrijving. Hier wordt naast de beschrijving van de gebruikte testopstelling en meetapparatuur ook een overzicht gegeven van de voorgaande experimenten en wordt dieper ingegaan op twee bruikbare wiskundige modellen. In het zesde deel worden de verschillende experimenten, hun doelen en de bekomen resultaten verder toegelicht. Op het einde volgen de bespreking van de verschillende testen en de conclusie. Dit zesde deel is de eigenlijke kern van mijn stage. De berekeningen die werden uitgevoerd om deze resultaten te bekomen, zijn opgenomen in de appendix.

2 Waterstof en zijn isotopen

2.1 Algemeen

Waterstof is het kleinste van alle atomen. Het is kleurloos, smaakloos, geurloos en zeer licht ontvlambaar. De Franse chemicus Lavoisier heeft het element zijn huidige naam gegeven, afkomstig van de Griekse termen 'hydro' en 'genes'.

Isotopen zijn atomen met eenzelfde aantal protonen in de kern, maar met een verschillend aantal neutronen. Ze hebben allemaal een gelijk aantal elektronen op de buitenste schil, waardoor ze gelijkaardige chemische eigenschappen bezitten. Enkel hun fysische kenmerken kunnen verschillen. De drie isotopen van waterstof zijn protium, deuterium en tritium.



Figuur 1: Protium, deuterium en tritium

Ongeveer 99,985% van al de waterstof die op aarde aanwezig is, bestaat uit ^1H of protium. Het is het meest stabiele isotoop van waterstof en bestaat uit 1 proton en 1 elektron. Deuterium of ^2H is ook stabiel en bestaat uit 1 proton, 1 neutron en 1 elektron. Het draagt bij tot 0,015% van de totale waterstofvoorraad op aarde. Het derde isotoop is tritium of ^3H . Het is radioactief, met een halveringstijd van 12,33 jaar. Tritium komt bijna niet op aarde voor, maar sinds de bovengrondse kernproeven is het gehalte eraan op aarde lichtjes gestegen: nog steeds minder dan $1/10^{18}$ waterstofatomen. Een overzicht van de kenmerken van de drie isotopen is te vinden in Tabel 1.

Naam	Notatie	Abundantie	Staat	Aantal neutronen	Aantal protonen en elektronen	Massa (u)
Protium	^1H of H	99,985%	Stabiel	0	1	1,00782504
Deuterium	^2H of D	0,015%	Stabiel	1	1	2,01410178
Tritium	^3H of T	$1/10^{18}$	Onstabiel	2	1	3,01604927

Tabel 1: Overzicht gegevens protium, deuterium en tritium

2.2 Protium [SB53, 189]

De Britse fysicus Henry Cavendish wordt door de meeste historici beschouwd als de ontdekker van het waterstofgas, al is hier wel discussie over. Een van de eerste malen dat protium werd beschreven was in 1671 door de Britse chemicus Robert Boyle. In 1766 beschreef Henry Cavendish vele eigenschappen van waterstofgas dat vrijkwam bij het mengen van zuiver metaal met een zuur. Hij dacht echter dat het gas afkomstig was van het metaal. Enkele jaren later gaf Antoine Lavoisier dit gas zijn huidige naam.

2.2.1 Voorkomen

Waterstof staat pas op de tiende plaats van meest voorkomende elementen op aarde. Zuiver waterstof is uiterst zeldzaam in de natuur omdat het meestal voorkomt als een deel van een verbinding. Alleen bij vulkaanuitbarstingen, boven oliebronnen en in mijnen vindt men soms zuiver waterstofgas. Door het feit dat het lichter is dan zuurstof, ontsnapt het langzaam uit de atmosfeer naar het heelal toe.

In de erelijst van het universum, draagt waterstof de gouden medaille. Het heelal bestaat voor 90% uit waterstof. Dit is verantwoordelijk voor zo'n 73% van de geschatte massa van het heelal. Naast waterstof bestaat het heelal nog voor 9% uit helium en alle andere elementen hebben slechts een bijdrage van minder dan 1%.

2.2.2 Eigenschappen

Waterstof is de kleinste en lichtste molecule die bestaat. Bij een temperatuur van 0°C en een druk van 1 atm, heeft waterstof een dichtheid van 0,071 g/l ten opzichte van 1 g/l voor lucht. Het kookpunt ligt bij 20,27 K en het smeltpunt bij 14,02 K.

Op aarde komt waterstof normaal voor als diatomisch gas, maar onder extreem hoge druk, kan het voorkomen als een vloeistof.

Waterstofatomen komen op aarde meestal voor als een component van een verbinding. Het heeft een elektronegativiteit van 2,2 waardoor het covalente-, ionische- en waterstofbindingen kan aangaan. Een speciale binding is de waterstofbinding. Deze komt enkel voor tussen waterstof en zuurstof (O), stikstof (N) en uitzonderlijk fluor (F). Dit zijn intermoleculaire bindingen of bindingen tussen verschillende moleculen. Covalente en ionische bindingen zijn intramoleculair.

Het grootste gevaar van waterstof is dat het zeer licht ontvlambaar is. Wanneer men met een ontstekingsbron (bijvoorbeeld een brandende sigaret) in de buurt ervan komt, kan er een explosie optreden. Ook moet er hiervoor worden opgelet bij ontladingen van statische elektriciteit.

2.3 Deuterium [CD98]

Deuterium of zwaar waterstof was het allereerste isotoop dat kon gescheiden worden in pure vorm. In 1931 werd deuterium ontdekt door Harold Clayton Urey en zijn partners F.G. Brickwedde en G.M. Murphy. In 1934 kreeg hij voor zijn onderzoek hiernaar de Nobelprijs voor scheikunde. Gilbert Newton Lewis isoleerde in 1933 het eerste staal zuiver zwaar water.

Deuterium is bijna dubbel zo zwaar als gewone waterstof (zie Tabel 1). Dit heeft bijna geen invloed op de chemische eigenschappen, maar wel op de fysische. Chemisch gezien kan deuterium aan alle reacties deelnemen waar protium normaal voor gebruikt wordt en de componenten die gevormd worden zijn equivalent. Enkel zal deuterium trager reageren dan gewone waterstof (de bindingen met deuterium zijn sterker door zijn hogere gewicht). Omwille van onder meer deze eigenschap wordt deuterium veel gebruikt als isotopische tracer in de chemische en biochemische sector. Ook zal de evenwichtsconstante van reacties kleiner zijn bij gebruik van deuterium in plaats van protium. In de fysische eigenschappen zijn toch wel enkele opmerkelijke verschillen. Zo zal zwaar water pas koken bij 101,41°C en al bevroren bij 3,79°C. Ook de dichtheid is groter, nl. 1105,3 kg/m³ ten opzichte van 999,95 kg/m³.

Deuteriumgas is niet direct giftig, maar zwaar water wel. Zwaar water proeft hetzelfde als gedemineraliseerd water en ziet er hetzelfde uit, maar bij inname zal het invloed hebben op het metabolisme. De mitose, de ongeslachtelijke reproductie van cellen, zal trager verlopen. Dit is nadelig voor gezonde mensen, maar bij kankerpatiënten zou dit de groei van de

gezwollen vertragen. Hier wordt momenteel veel onderzoek naar verricht. Opname van grote hoeveelheden zwaar water kan dodelijk zijn.

2.4 Tritium

Tritium is een onstabiel isotoop van waterstof en vervalt naar helium door het uitstoten van β -straling (gemiddeld 5,7 keV). Het werd in 1934 ontdekt door een aantal prominente wetenschappers waaronder Ernest Rutherford, Marcus L. Oliphant, Paul Harteck, Sir John Cockroft, Ernest Lawrence.

2.4.1 Voorkomen [UW]

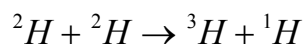
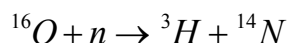
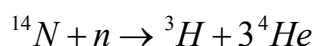
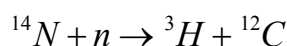
Tritium kan vrij de plaats van protium of deuterium innemen in moleculen. In de natuur komt het meestal voor als water, HTO, DTO of T₂O, maar ook als gas: HT, DT of T₂. Het is ook in staat om de plaats van waterstof in te nemen in organische moleculen of in metalen.

2.4.2 Bronnen [OM94, 593]

Tritium wordt zowel in de natuur als door de mens geproduceerd.

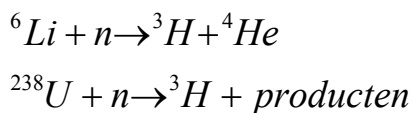
2.4.2.1 Natuurlijke bronnen

In de natuur wordt tritium op twee plaatsen gevormd: in de atmosfeer en in de aardkorst. De grootste hoeveelheid wordt in de bovenste lagen van de atmosfeer geproduceerd door de interactie van kosmische straling met elementen uit de atmosfeer. Zo reageren stikstof en zuurstof beide met neutronen en protonen ter vorming van tritium. Ook kunnen ze deuterium van voldoende energie voorzien om te reageren. Het meeste tritium wordt gevormd door de reactie van stikstof met neutronen. Volgende reacties staan gerangschikt in volgorde van voorkomen:



Dit tritium kan door uitwisseling in water opgenomen worden en wordt zo, met de regen, naar het aardoppervlak getransporteerd. Hierdoor wordt de grootste concentratie aan natuurlijk tritium in vers regenwater gevonden.

Een zeer kleine fractie van het natuurlijke tritium wordt in de aardkorst geproduceerd. Dit gebeurt door de neutronenvangst van litium-6 en uranium-238 in rotsen. De nodige neutronen worden geleverd door de spontane fissie van uraan en door de (α /n) reacties.



2.4.2.2 Antropogene bronnen

Zeer grote hoeveelheden radionucliden zijn in de omgeving terecht gekomen door het testen van nucleaire wapens. Onder deze nucliden is er ook tritium. Na de eerste atoombommen in 1945, zijn er van 1954 tot 1963 regelmatig nucleaire wapens getest. Tegen 1963 was de hoeveelheid tritium die hierdoor in de atmosfeer terecht was gekomen 185-240 keer hoger dan het natuurlijk gehalte. Nu, in 2006, zal dit nog zo'n 18-23 keer hoger zijn dan de natuurlijke waarde. Deze wapentesten veroorzaakten een wereldwijde vervuiling met tritium, maar gaven wetenschappers ook de kans om tritium onder de vorm van getritieerd water (HTO), getritieerd gas (HT) en getritieerd methaan te gebruiken als tracer om kinetische eigenschappen van water, waterstofgas en methaan te onderzoeken op wereldgebied. Zo kan men onder andere de stromingen in de oceanen en de vermenging van regenwater met grondwater volgen.

Nucleaire bedrijven zoals kerncentrales, opwerkingsbedrijven van nucleaire brandstof en bedrijven die tritium produceren, lozen ook een hoeveelheid tritium in de natuur (zie Hoofdstuk 3).

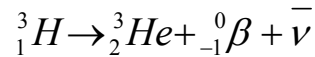
In het dagelijkse leven worden mensen geconfronteerd met verschillende voorwerpen die tritium bevatten. Zo zijn er horloges met lichtgevende wijzerplaten, de lichtgevende markeringen op vliegvelden, lichtgevende verven en noodverlichting die tritium bevatten. Ook bij de fabricatie en het gebruik van deze producten komt er tritium vrij.

2.4.3 Fysische en chemische eigenschappen [DOE94]

De grootste verschillen tussen protium, deuterium en tritium doen zich voor omwille van de grotere massa van tritium. Ook zal tritiumgas trager door wanden diffunderen dan H_2 en kunnen de reactiesnelheden beïnvloed worden.

2.4.4 Nucleaire eigenschappen [DOE94]

Tritium is een onstabiel isotoop van waterstof. Dit wil zeggen dat het zich in een te hoge energetische toestand bevindt. Tritium vervalt door het uitstralen van een β -deeltje en een antineutrino tot helium-3 met een halveringstijd van $(12,323 \pm 0,004)$ jaar.



Meer eigenschappen zijn te vinden in Tabel 2.

Halveringstijd	12,33 jaar
Vervalconstante	$5,6 \times 10^{-2} \text{ jaar}^{-1}$ of $1,780 \times 10^{-9} \text{ s}^{-1}$
Maximum energie	18,6 keV
Remstraling	112 eV
Specifieke activiteit	$3,53 \cdot 10^{14} \text{ Bq/g}$
Energiedichtheid	0,328 W/g
Activiteitsdichtheid	$9,58 \cdot 10^{16} \text{ Bq/m}^3$ (T_2 gas, 1 atm, 0°C)
	$8,77 \cdot 10^{16} \text{ Bq/m}^3$ (T_2 gas, 1 atm, 25°C)

Tabel 2: Overzicht van verschillende constanten van tritium

Bij het verval naar helium-3 komt steeds een energie van 18,6 keV vrij. Dit is echter verdeeld over het β -deeltje en het antineutrino, waardoor het β -spectrum continu is. Maximaal kan het β -deeltje een energie van 18,6 keV bevatten, gemiddeld bevat het 5,7 keV. De energie van deze β -deeltjes is belangrijk, want hoe groter de energie, des te groter hun penetratievermogen. Tritium is de zwakste β -straler die er bestaat. De penetratiediepte bij standaardvoorwaarden ($T = 0^\circ\text{C}$; $P = 1 \text{ atm}$) zal in lucht niet groter zijn dan 5 mm, in water of zacht weefsel zelfs maar maximaal 6 μm .

Tritium onder de vorm van getritieerd gas (HT, T_2 of DT) of getritieerde vloeistof (HTO, DTO of T_2O) kan diffunderen in alle materialen. De β -deeltjes gaan per botsing energie verliezen, waardoor het aantal mogelijke botsingen en bijgevolg de penetratiediepte

afhankelijk van de energie van het deeltje zijn. Omwille van de lage energie van de β^- -stralen brengt tritium aan de buitenkant van deze materialen geen schade toe. Er is enkel gevaar wanneer tritium zich reeds in het materiaal bevindt en daar vervalt. De β^- -deeltjes zullen botsen met de elektronen van het materiaal. De elektronen kunnen dan geëxciteerd, geïoniseerd of verstrooid worden. In zeer uitzonderlijke gevallen ontstaat er remstraling. HT en HTO zullen bij kamertemperatuur zeer traag en zeer oppervlakkig diffunderen. Enkel onder hoge druk en/of hoge temperatuur zal de permeatie groot genoeg zijn om structurele schade aan het materiaal toe te brengen. Er kan dan zelfs zoveel tritium in het materiaal dringen dat, wanneer die vervalt, er heliumgasbellen ontstaan in het materiaal. Deze kunnen na verloop van tijd zo groot worden dat ook zij schade gaan aanrichten aan de structuur.

Bij waterstofrijk materiaal is het probleem van indringend tritium veel groter omdat, vooral onder de vorm van getritieerd water, de permeatie veel sneller zal verlopen. Door substitutie kan tritium zeer snel in deze materialen diffunderen. Bij kamertemperatuur kan er al structuurschade worden aangericht. Vooral plastic en rubber zijn hier gevoelig voor.

2.4.5 Biologische eigenschappen [SC93, 657]

De maximale afstand dat een β^- deeltje in lucht kan afleggen is 5 mm en in water of zacht weefsel 6 μm . De menselijke huid bestaat uit de epidermis, 20-100 μm dikte, en de dermis, 1-3 mm dikte (zie Figuur 2). Aangezien de doelcellen voor huidkanker en andere soorten van huidschade in de onderste laag van de epidermis en in de dermis liggen, zullen β^- -deeltjes afkomstig van tritium, hier geen schade kunnen aanrichten. Er bestaat enkel gevaar wanneer tritium wordt ingeademd (HT, HTO-damp of getritieerd stof), opgenomen door de voeding (HTO) of geabsorbeerd door de huid (HTO).

Wanneer HT in de longen terecht komt zal er maar een klein deel (<0,01%) in de bloedbaan opgenomen worden. Het grootste deel van het HT-gas zal door oxidatie worden omgezet in HTO en bijna volledig worden opgenomen in het metabolisme. Als er getritieerde waterdamp ingeademd wordt zal dit ook bijna volledig opgenomen worden door het metabolisme. Tritium zal in het lichaam verblijven onder de vorm van HTO en getritieerde organische moleculen.



Figuur 2: Doorsnede van een normale huid [MED]

Indien er een interne besmetting optreedt met tritium, duurt het ongeveer 10 dagen vooraleer de helft van het tritium uit het lichaam is verdwenen (biologische halveringstijd). Een uitzondering hierop is het getritieerde stof. Dit zijn zeer fijne stofdeeltjes waaraan tritium is gebonden. Deze kunnen gedurende zeer lange tijd in de longen aanwezig blijven, zonder dat het tritium wordt opgenomen in de bloedbaan. Voor dit tritium geldt de biologische halveringstijd niet, maar wel de effectieve halveringstijd van 12,33 jaar.

2.4.6 Normen [Hu03, 17]

Het gebruik van tritium is evenals alle andere radioactieve stoffen gebonden aan bepaalde normen gepubliceerd in het Belgische Staatsblad. Fundamenteel kunnen de normen in twee categorieën worden onderverdeeld. De eerste categorie bevat alle normen die handelen over de opname van radionucliden door ingestie, inhalatie,... De tweede categorie handelt over de vrijgavenormen.

Een lid van de Belgische bevolking mag jaarlijks een dosis ioniserende straling ontvangen van maximaal 1 mSv (KB 20 juli 2001). Een werknemer die beroepshalve wordt blootgesteld aan ioniserende straling mag een dosis van maximaal 20 mSv per jaar ontvangen. Sievert is de SI-eenheid voor geabsorbeerde dosis: $1 \text{ Sv} = 1 \text{ J/kg}$

Door opname via het voedsel en via de ademhaling mag een lid van de bevolking een dosis oplopen die equivalent is aan $1,8 \cdot 10^{-11} \text{ Sv}$ getritieerd water en $4,2 \cdot 10^{-11} \text{ Sv}$ organisch gebonden tritium. Dit komt overeen met een concentratie van 55 Bq/ml.

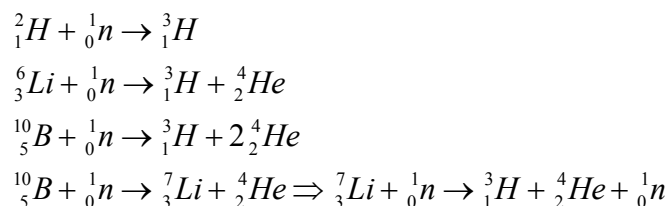
3 Ontstaan van getritieerd afval

3.1 Bij kernfissie [Hu03, 6], [BBjuni05, 3]

In kernfissiecentrales ontstaat het meeste tritium door ternaire fissie. Normaal verloopt kernfissie door binaire fissie, een proces waarbij een zwaar atoom gesplitst wordt in twee fragmenten van ongeveer gelijk gewicht. Af en toe treedt er echter ternaire fissie op. Hierbij wordt een derde relatief lichter element gevormd. In 10% van alle ternaire fissiereacties is dit lichtere element tritium. Het ontstane tritium blijft meestal gevangen in de brandstofelementen, maar een gedeelte diffundeert in het omhulsel (meestal zircalloy). Wanneer de brandstofelementen tijdens het opwerkingsproces worden versneden en opgelost, zal ondermeer tritium vrijkomen.

In fissiecentrales kan tritium ook ontstaan door neutronenvangst. Hierbij moet een verschil gemaakt worden tussen lichtwaterreactoren (LWR) en zwaarwaterreactoren (HWR). Bij zwaarwaterreactoren wordt D₂O gebruikt als moderator om de neutronen te vertragen. Door de reactie van deuterium met neutronen wordt veel meer tritium geproduceerd dan bij LWR. Ter vergelijking: in LWR wordt ongeveer 2 g T₂ gevormd per GWe per jaar en bij HWR ongeveer 250 g T₂ per GWe per jaar.

Naast de neutronenvangst van deuterium, wordt bij beide types reactoren ook tritium gevormd doordat lithium of boor een neutron opvangt en uit elkaar valt met tritium als één van de fragmenten. Enkele van de neutronen-activatie reacties waarbij tritium wordt geproduceerd zijn:

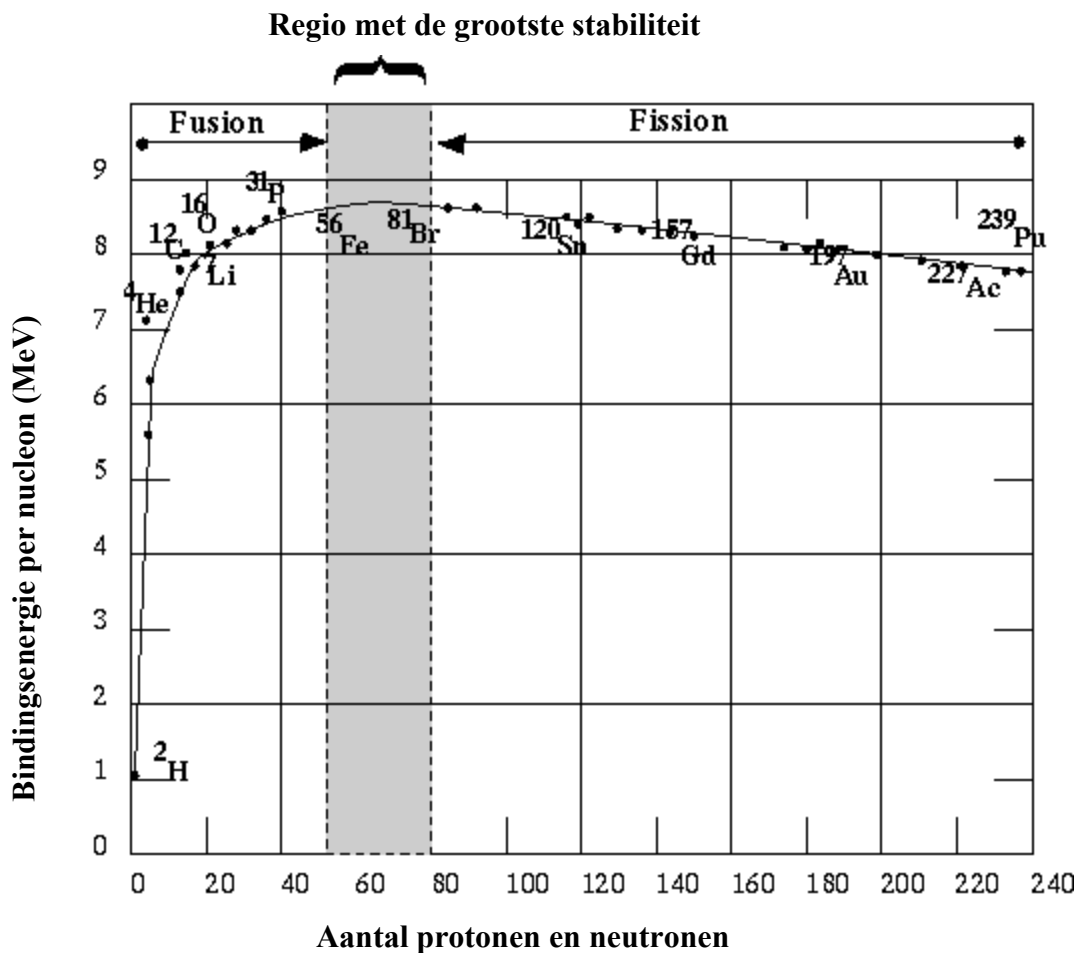


Het met tritium gecontamineerd water afkomstig van kernfissie, mag meestal vrijgegeven worden omdat de concentratie ervan zich onder de lozingsnorm (55 kBq/l) bevindt. Bij HWR is dit soms geen optie en wordt het tritium geconcentreerd in kleinere volumes waarna het wordt opgeslagen. Het eindproduct moet hierbij stabiel genoeg zijn zodat er geen tritium kan ontsnappen.

3.2 Bij kernfusie [Ja04, VI.12]

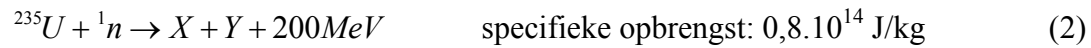
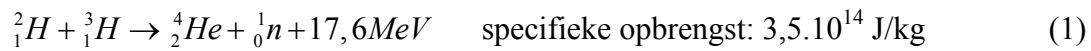
3.2.1 Algemeen

Energieproductie is steeds gebaseerd op het vrijmaken van potentiële energie. Zowel voor de opwekking van kernenergie bij kernfusie als bij kernfissie is de energieproductie afkomstig van de potentiële bindingsenergie van de nucleonen met de atoomkern als gevolg van de sterke kernkrachten. In Figuur 3 is de bindingsenergie per kerndeeltje uitgezet in functie van de atoommassa. Het maximum bevindt zich rond het element ijzer (Fe). De elementen die zich rond dit maximum bevinden, zijn dan ook de meest stabiele elementen. Alle kernen met een massa kleiner dan ijzer kunnen fusioneren met het vrijkomen van energie (exotherme reactie). Alle kernen die zwaarder zijn kunnen splitsen met het vrijkomen van energie.



Figuur 3: Gemiddelde bindingsenergie per nucleon

Niettegenstaande alle elementen die lichter zijn dan ijzer energie vrijgeven bij fusie, wordt de grootste specifieke energieopbrengst behaald door de fusie van deuterium en tritium (vgl. 1).



Wanneer de specifieke energieopbrengst vergeleken wordt met die van een gemiddelde fissiereactie (vgl. 2) is het duidelijk dat bij de laatste reactie de specifieke energieopbrengst veel minder is.

Een moeilijkheid die optreedt bij de fusie van deuterium en tritium, is het overwinnen van de coulombbarrière. Dit zou geen probleem vormen bij neutronenfusie, omdat neutronen ongeladen zijn. Neutronenfusie is echter geen optie omdat men niet over een voldoende intense bron aan vrije neutronen beschikt. Deuterium en tritium hebben beide een positieve kern. Wanneer deze met elkaar willen fusioneren, zal de elektromagnetische afstoting tussen beide dit proberen te verhinderen. Hierdoor ontstaat er een coulombbarrière van ongeveer 400 keV die moet overwonnen worden. Om deze kracht te overwinnen is er genoeg kinetische energie nodig. Deze energie kan afkomstig zijn van druk of temperatuur. De huidige fusiereactoren zijn ontworpen om gebruik te maken van de temperatuur. Maar een temperatuur van $100 \cdot 10^6 \text{ K}$ komt overeen met 8,6 keV. De temperatuur die nodig is om 400 keV op te leveren is nog veel hoger. Daarom wordt er gebruik gemaakt van het tunnелеffect om door de coulombbarrière te geraken. Het tunnелеffect is een effect waarbij een deeltje als het ware via een tunnel door een barrière heengaat, terwijl het niet genoeg energie bezit om de barrière te overwinnen. Hierdoor is er maar 6,6 keV nodig om voorbij de barrière te geraken. De doorbraaktemperatuur die nodig is om deze energie te leveren is $77 \cdot 10^6 \text{ K}$. De doorbraaktemperatuur is de laagste temperatuur waarbij de beschikbare energie, geproduceerd door fusie, net de energieverliezen compenseert.

De kinetische energie die nodig is om de coulombbarrière tussen deuterium- en tritiumkernen te overwinnen is de laagste van alle fusiereacties. Hierdoor is ook de doorbraaktemperatuur voor de fusie van deuterium en tritium de laagste. Dit is, naast de hoge specifieke opbrengst die men bekommt bij de fusie van deuterium en tritium, een van de hoofdredenen waarom men voor deze fusiereactie heeft gekozen.

Enkele grote voordelen van fusie zijn:

- Er wordt zeer weinig hoogradioactief afval met een halveringstijd van tienduizenden jaren geproduceerd;
- Er is geen zelfonderhoudende kettingreactie mogelijk. De hoeveelheid brandstof aanwezig in de reactor is juist genoeg om een reactie nog een halve minuut te onderhouden. Ook zal bij een ongeval de temperatuur dalen, waardoor de doorbraaktemperatuur niet meer wordt gehaald;
- Er wordt geschat dat de radioactieve emissie van een fusiereactor ongeveer een factor 100 lager zal liggen dan bij klassieke fissiecentrales.

Een groot nadeel bij het werken met deuterium en tritium is, dat er bij de fusiereactie neutronen vrijkomen. Deze kunnen zeer moeilijk worden opgesloten. Hierdoor zullen ze met alles dat in de reactor aanwezig is botsen en mogelijk hoogradioactief afval vormen. Daarom wordt er heel veel aandacht besteed aan de juiste keuze van het materiaal van de reactor, zodat er bij het ontmantelen geen langlevend afval geproduceerd wordt.

De oceaan zal als bron dienen voor het nodige deuterium. De hoeveelheid tritium die aanwezig is op aarde is veel te laag geconcentreerd om te kunnen gebruiken, daarom zal het geproduceerd worden uit lithium:



Dit is een exotherme reactie waarbij zo'n 2,8 MW/kg extra energie zal worden geproduceerd. Voor de productie van tritium in de reactor, wil men een lithiummantel aanbrengen rond de reactor. Deze kan dan de neutronen die geproduceerd worden bij de fusie van deuterium en tritium opvangen waardoor er via de reactie met het lithium, tritium geproduceerd wordt.

3.2.2 Soorten getritieerd afval [BBjuni05, 4]

Omdat bij fusiecentrales tritium wordt gebruikt als brandstof, zal er veel meer getritieerd afval geproduceerd worden dan bij fissiecentrales zoals LWR en HWR. In vergelijking met LWR en HWR waarbij respectievelijk 2 g T₂ en 250 g T₂ per GWe wordt gevormd, zal er bij commerciële fusiereactoren meer dan 110 kg T₂ per GWe per jaar worden gebruikt.

Het getritieerde afval kan gasvormig, vloeibaar of vast zijn. Vloeibaar afval en vast getritieerd afval hebben als bijkomende eigenschap dat ze constant getritieerde afval onder gasvorm aanmaken door vb: desorptie van vluchtige componenten en isotopische uitwisselingsreacties met omgevingsvocht. Al het afval moet correct behandeld en geconditioneerd worden om de tritium verliezen te verkleinen tot een aanvaardbaar laag niveau, zodat zowel de werknemers als de bevolking beschermd worden tegen blootstelling aan onaanvaardbaar hoge tritiumconcentraties.

Verschillende soorten getritieerd afval worden nu en in de toekomst geproduceerd (overzicht in Tabel 3), maar het afval dat momenteel gekend is, bestaat grotendeels uit getritieerd water of kan hierin omgezet worden. Via segregatie zal de eerste volumereductie plaats vinden, waarna een gedeelte van het water onmiddellijk geloosd kan worden. Verdere volumereductie zal gebeuren door waterdetritiatie. Hierbij zal een kleine hoeveelheid sterk geconcentreerde vloeistof ontstaan die bijna al het tritium bevat en een grote hoeveelheid water die bijna tritiumvrij is. Het tritiumarm water kan geloosd worden en het sterk getritieerde water zal verder worden behandeld voor hergebruik of opslag.

	Soort afval	Vervuילend bestanddeel	Mogelijke oorsprong van de vervuiling
Vloeïstof	Getritieerd water	HTO	Lekken bij het collecteren
	Olie en smeermiddel	HTO/organisch gebonden tritium	Onderhoud van de vacuumpompen
	Oplossingen uit decontaminatie	HTO/organisch gebonden tritium	Decontaminatie van het materiaal
Vast	Vast afval met tritium geabsorbeerd	HT en/of activatie producten	Eerste binnenmuur
	Opgebruikte moleculaire zeven	HTO	Onderhoud van pompen en adsorptiebedden
	Opgebruikte katalysator	HT en/of HTO	Systemen voor de zuivering van vloeibaar en gasvormig afval
	Opgebruikte IX-harsen en geactiveerde koolstof	HTO en/of activatie producten	Decontaminatie van vloeïstoffen uit de afvalstroom
	Opgebruikte vangstof/gasbinder	HT	Opgebruikt zuiveringssysteem voor plasma

Tabel 3: Overzicht van verschillende soorten getritieerd afval die worden verwacht van een fusiereactor

Een van de problemen momenteel is het omzetten van het getritieerde afval naar getritieerd water. Voor een aantal van de afvalstromen is er al of wordt er aan een oplossing gewerkt:

- *Getritieerde organische vloeïstoffen*: Een groot deel hiervan is afkomstig van meetstalen die werden gemengd met een vloeïstofscintillatiecocktail. Vloeïstofscintillatie is een veelgebruikte methode voor het bepalen van de tritiumactiviteit. Hiernaast ontstaat er ook getritieerd organisch afval tijdens de

werking van een fusiereactor (smeer, pompolie,...). In verschillende wetenschappelijke centra wordt er onderzoek verricht naar de verwerking van dit afval. Op het SCK•CEN werd een techniek ontwikkeld voor de oxidatie van organische getritieerde vloeistoffen waarbij getritieerd water ontstaat. [BB04]

- *Getritieerde metalen:* Naar de decontaminatie van metaaloppervlakken werd reeds veel onderzoek verricht. In het SCK zijn technieken ontwikkeld die gebruik maken van oververhitte stoom. [BB04]
- *Getritieerd laboafval:* Dit afval bestaat uit handschoenen, labojassen, kleding,... Voor de verwerking van dit afval is er onderzoek gedaan naar een methode die gebaseerd is op verbranding, gevolgd door het opvangen van de getritieerde waterdamp uit de geproduceerde gassen. [LT05]
- *Getritieerd beton:* Dit is afkomstig van de betonnen wand van de reactorhal. Tritium kan diep in het beton migreren en erin opgesloten blijven tot bij de ontmanteling. In het SCK•CEN wordt een methode ontwikkeld voor de decontaminatie van getritieerd beton, gebaseerd op het gebruik van oververhitte stoom. [Dy05]

3.3 Andere bronnen van getritieerd afval

Naast het tritiumafval afkomstig van kerncentrales, zijn er nog andere bronnen. Zo zal onder meer bij de afbraak van testreactoren en bij de productie van tritium voor militaire doeleinden, getritieerd afval worden geproduceerd.

4 Waterdetritiatie

4.1 Doel van waterdetritiatie [AR97, 95], [BB03, 4]

In tegenstelling tot de huidige fissiereactoren, wordt er bij het ontwerpen van fusiereactoren naar gestreefd dat tijdens de werking van deze reactoren geen langlevend afval geproduceerd wordt. Wel zal er bij kernfusie een grotere hoeveelheid getritieerd afval ontstaan. Dit afval kan in vele gevallen omgezet worden naar getritieerd water. Vanuit deze problematiek groeit de vraag naar een goede oplossing voor de zuivering van getritieerd water.

Er wordt geschat dat bij de ingebruikname van commerciële fusiereactoren en bij de afbraak van testreactoren ongeveer $1,5 \cdot 10^{10}$ GBq $\text{GW}_{\text{th}}^{-1} \text{a}^{-1}$ tritium nodig zal zijn. Dit is zo'n $55 \cdot 10^6$ maal hoger dan het natuurlijk gehalte tritium dat per jaar op aarde wordt geproduceerd en 50000 maal hoger dan er bij de huidige fissiereactoren geproduceerd wordt. De tritiumconcentratie in het afvalwater van fissiereactoren is meestal lager dan de lozingsnorm, waardoor het mag worden vrijgegeven. In het afvalwater bij fusiereactoren varieert de tritiumconcentratie tussen 0,37 GBq/l en 925 GBq/l. In het totaal zal er zo per jaar tussen de honderden en duizenden kubieke meters vervuild water worden geproduceerd, waardoor lozing zonder verdere verwerking geen optie is. Een oplossing voor dit probleem is waterdetritiatie. Na detritiatie, zal het grootste deel van het afvalwater zo goed als tritium vrij zijn en behouden we een kleine hoeveelheid water met een hoge tritiumconcentratie. Deze laatste fractie zal mogelijk kunnen herbruikt worden of verder behandeld voor opslag.

4.2 Verschillende detritiatietechnieken [BB03, 4], [BBjuni05, 11]

De technieken die bruikbaar zijn voor waterdetritiatie zijn gebaseerd op kennis die men reeds vergaarde bij de isotopische scheiding van protium en deuterium voor de productie van zwaar water. Deze technieken zijn:

- Destillatie van water;
- Cryogene destillatie van waterstof;
- Dampfase katalytische uitwisseling (VPCE);
- Gecombineerde elektrolyse en katalytische uitwisselingsmethode (CECE).

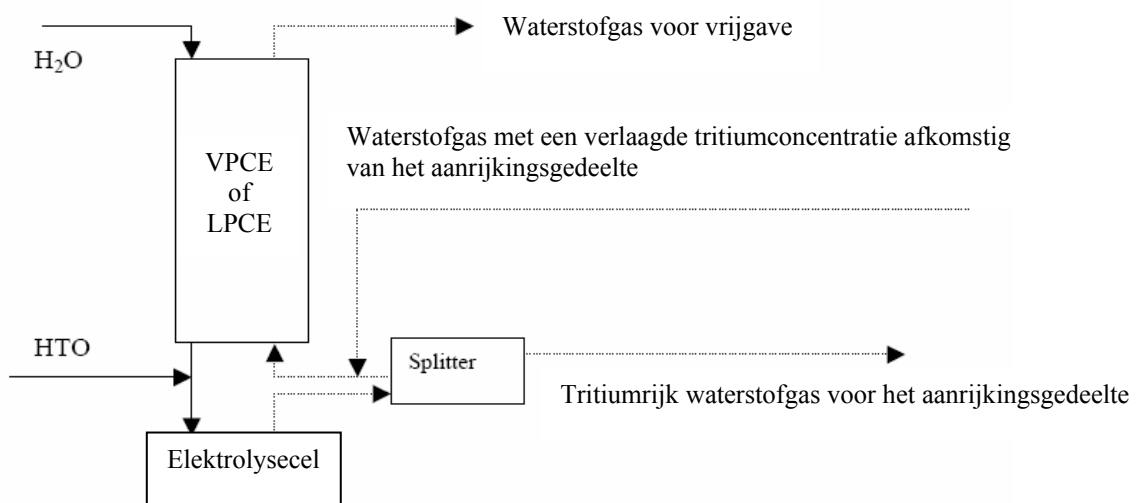
Waterdestillatie is gebaseerd op het verschil in kookpunten tussen water en getritieerd water (HTO). Dit verschil is echter zeer klein (H_2O : 100°C – HTO: $100,8^\circ\text{C}$), waardoor voor een goede scheiding, meerdere destillatie-eenheden achter elkaar moeten geplaatst worden.

Bij de cryogene destillatie is de scheiding gebaseerd op het verschil in kookpunt tussen H_2 , HT en T_2 . Vooral bij lage druk is dit verschil groter (bij 0,25 atm: H_2 : 16,19 K, HT: 19 K, T_2 : 20,64 K). De techniek op zich is zeer geschikt voor het scheiden van tritium uit geconcentreerd afvalwater, maar omdat de temperatuur waarbij de destillatie wordt uitgevoerd zo laag is, zou dit een enorme investering betekenen.

De reactie bij VPCE is gebaseerd op de katalytisch isotopische uitwisseling tussen waterdamp en getritieerd waterstofgas bij een verhoogde temperatuur. Er wordt bij een verhoogde temperatuur gewerkt om te vermijden dat de waterdamp zou condenseren op de katalysatordeeltjes en deze zo zou vergiftigen. Ook is er een extra voorbehandeling nodig van het getritieerde afvalwater om het om te zetten naar getritieerde waterdamp.

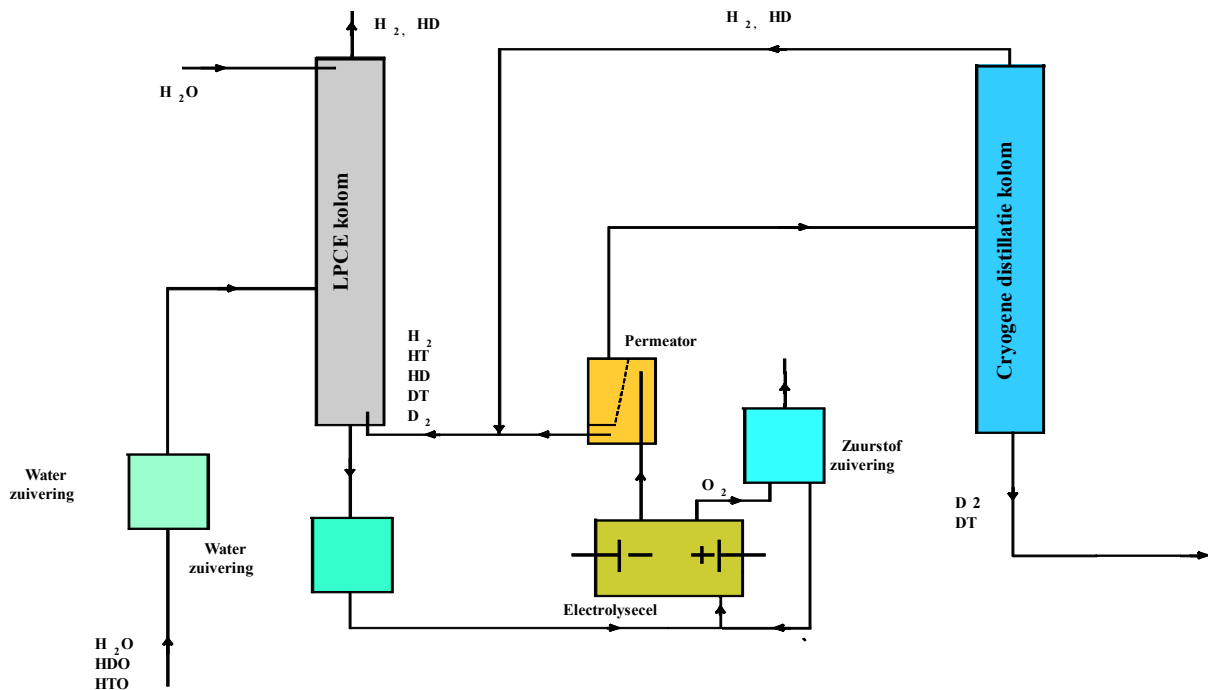
Bij CECE zal er ook een katalytische isotopische uitwisseling plaats vinden, maar hier tussen vloeibaar water en waterstofgas. De volledige isotopische uitwisseling bestaat uit twee deelreacties: de isotopische uitwisseling tussen waterstofgas en waterdamp en de isotopische uitwisseling tussen waterdamp en vloeibaar water (destillatie).

Zowel VPCE als CECE zijn gebaseerd op dezelfde ideeën en basisreacties. Het grote verschil tussen beide systemen is dat het veel moeilijker is om de scheidingsfactor bij VPCE te verhogen. Bovendien is er bij VPCE veel meer randapparatuur en energie voor de verwarming nodig. Ten gevolge hiervan werd er bij JET (Joint European Torus) gekozen om het CECE-proces te gebruiken. De algemene opstelling is voor beide bijna identiek (zie Figuur 4) enkel zal bij CECE er een kolom voor LPCE (Liquid Phase Catalytic Exchange) aanwezig zijn in plaats van VPCE.



Figuur 4: Algemene opstelling voor VPCE of CECE [Pe03,9]

4.3 De waterdetritiatie bij JET [BBjuli05, 102], [Pe03,12]



Figuur 5: Het voor bij JET voorgestelde waterdetritatiesysteem [BBsept05]

Het waterdetritatiesysteem bij JET bestaat uit drie hoofdcomponenten:

- Converteereenheid van water naar waterstofgas;
- LPCE (Liquid Phase Catalytic Exchange) kolom;
- Tritiumaanrijkingseenheid.

De converteereenheid van water naar waterstofgas wordt gebruikt voor de productie van getritieerd waterstofgas door dissociatie van getritieerd water. Hiervoor kunnen verschillende methodes worden gebruikt:

- Elektrolyse van water
- Methanolkruiking gevolgd door een water-gas verschuivingsreactie;
- Palladium membraan reactor die de water-gas verschuivingsreactie bevordert;
- Elektrolyse van stoom bij hoge temperatuur.

De eerste twee methodes zijn gebaseerd op industrieel beschikbaar materiaal. Men heeft nog geen ervaring met het gebruik van methanolkruiking voor het behandelen van getritieerd water. Een mogelijk nadeel van deze methode is dat het tritium in de gegenereerde waterstof drie maal verdund zal worden door de waterstof afkomstig van de methanol. Men heeft wel al ervaring met het gebruik van elektrolyse bij sterk getritieerd water.

De laatste twee methodes hebben voordeel omdat ze gebruik maken van waterdamp in plaats van vloeibaar water waardoor er substantieel minder tritium aanwezig is in de eenheid. Om het afvalwater, geproduceerd bij JET, te verwerken, wordt gekozen voor de elektrolyse van water omdat deze methode commercieel industrieel beschikbaar is en er maar een lage tritium concentratie in het afvalwater zit.

In de aanrijkingseenheid voor tritium wordt het getritieerde water zeer sterk geconcentreerd. Dit kan door cryogene destillatie of door vervangingschromatografie op palladium. Bij JET zijn beide methodes aanwezig en kunnen ze beide ingezet worden.

In de LPCE-kolom wordt via tegenstroom tritium uitgewisseld tussen waterstofgas en water. Bovenaan de kolom wordt er constant zuiver water toegevoerd. Dit zal bij het naar benedensijpelen in de kolom meer en meer aangerijkt worden met tritium. Het water dat onderaan de kolom verlaat gaat naar de aanrijkingseenheid. Het waterstofgas dat onderaan wordt ingevoerd, bevat een hogere tritiumconcentratie (vanuit de aanrijkingseenheid) en zal naarmate het hoger in de kolom komt minder en minder tritium bevatten. Het met tritiumgecontamineerde water zal in de kolom worden gebracht op de hoogte waar het zuivere water dezelfde tritiumconcentratie heeft bekomen als de te zuiveren vloeistof.

In de aanrijkingseenheid zal de verhouding van het molaire gas en het molaire waterdebiet ongeveer 1 zijn, omdat bijna al het water uit de kolom in de elektrolysecel wordt omgezet naar waterstofgas. In de LPCE-kolom moet de verhouding van de molaire debieten kleiner zijn dan de evenwichtsconstante van de reactie bij die werkingstemperatuur omdat er anders niet genoeg water aanwezig is om al het tritium uit te wisselen. De cyclus van omzetting van getritieerd water naar gas en omgekeerd zal steeds een hogere tritiumconcentratie bevatten. Wanneer de concentratie van het getritieerde water hoog genoeg is, zal het afgeleid en opgeslagen worden.

Om de uitwisseling van tritium tussen waterstofgas en water te ondersteunen moet de LPCE-kolom gevuld zijn met een hydrofobe katalysator en een inert pakkingsmateriaal. De verschillende soorten katalysator worden gegeven in alinea 4.4.2.2. Het ontwerp en de werking van de LPCE-kolom worden grotendeels bepaald door de hydrofobe katalysator, het inerte pakkingsmateriaal en de manier van het vullen van de kolom.

De kolomvulling kan bestaan uit:

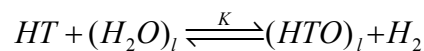
- Een ‘homogeen’ mengsel van inerte pakking en katalysator;
- De katalysator en inerte pakking in laagjes op elkaar;
- Een structuur van inert pakkingsmateriaal die de katalysator bevat;
- Lagen van inerte pakking en katalysator die van elkaar geïsoleerd zijn.

In deze studie zal er enkel onderzoek verricht worden naar de werking van het LPCE proces in een tegenstroom druijbedreactor gevuld met een homogeen mengsel van katalysatordeeltjes en inerte pakking. Daarom zal in dit werk alleen dit gedeelte van het waterdetritiatiesysteem verder behandeld worden.

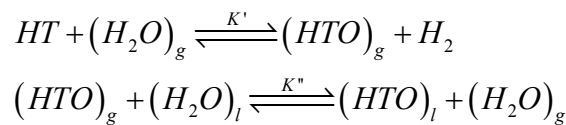
4.4 De LPCE-kolom

4.4.1 De basisreacties [BB03, 6]

Waterdetritiatie met LPCE vereist een isotopische scheiding van tritium, gebaseerd op een relatief hoge isotopische scheidingsfactor van tritium tussen getritieerd water en getritieerd waterstofgas bij relatief lage temperaturen. De elementaire isotopische scheidingsfactor K wordt gegeven door de evenwichtsconstante van volgende reactie:



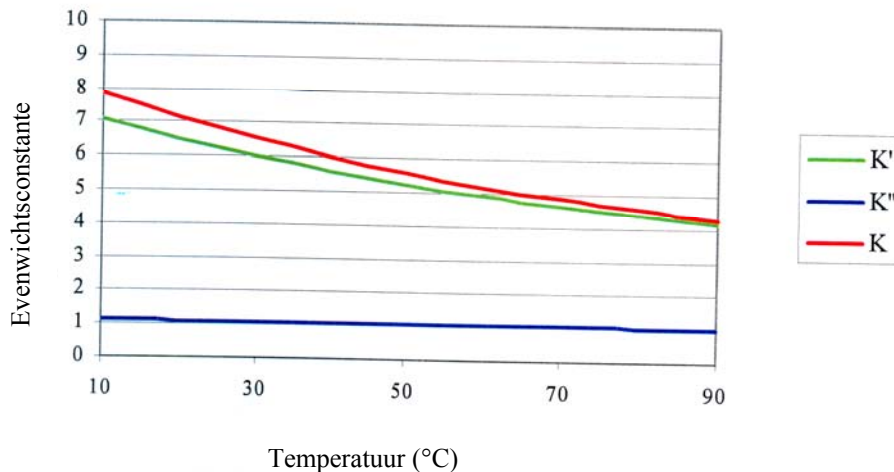
Dit is de totaalreactie. In feite is ze opgebouwd uit twee verschillende reacties, waarvan een in de gasfase en een in de vloeistoffase. De reactie in de gasfase is de eigenlijke uitwisselingsreactie, de reactie in de vloeistoffase wordt de destillatiereactie genoemd.



De evenwichtsconstante K van de totale reactie wordt dan gegeven door:

$$K = K' \times K'' = \frac{[H_2] \cdot [HTO]_g}{[HT] \cdot [H_2O]_g} \times \frac{[HTO]_l \cdot [H_2O]_g}{[HTO]_g \cdot [H_2O]_l} = \frac{[H_2] \cdot [HTO]_l}{[HT] \cdot [H_2O]_l}$$

Het verloop van deze evenwichtsconstanten werd reeds uitvoerig onderzocht [An, 77] en is in Figuur 6 uitgezet.



Figuur 6: De evenwichtsconstanten van de verschillende reacties als functie van de temperatuur [BB, juni05, 18]

Beide reacties verlopen bijzonder traag. Alleen de reactie in de gasfase kan gekatalyseerd worden. Om de reactiesnelheid in de vloeistoffase te verbeteren, wordt de katalysator vermengd met roestvrij stalen veertjes, waardoor het contactoppervlak tussen vloeistof en gas vergroot wordt.

4.4.2 De katalysator

4.4.2.1 Voorgeschiedenis [BB, sept05, 19]

Sinds dertig jaar is men wereldwijd op zoek naar een goede katalysator voor LPCE. Canada, Japan en Rusland waren de eerste om hem te ontwikkelen. Vertrekkend van het Canadese idee, heeft het SCK•CEN als eerste een hydrofobe katalysator ontwikkeld die gebaseerd werd op brandstofcellen technologie. Voor een goede werking van deze hydrofobe katalysator werd die gemengd met een hydrofiele pakking. Vanaf 1980 werd de goede werking ervan aangetoond in vele testen zowel op laboschaal als in pilootopstellingen. Met Europese steun en in samenwerking met het Forschungszentrum in Duitsland werd het ELEX-proces (Electrolysis Exchange) ontwikkeld voor de opwerking van fissiebrandstof. (Het ELEX-proces is op dezelfde principes gebaseerd als het CECE-proces dat gebruikt wordt voor waterdetritiatie.) Door de beslissing in 1985 om in België niet aan brandstofopwerking te gaan doen, viel dit onderzoek stil. Door hernieuwde interesse vanuit de fusiegemeenschap en met de financiële steun van EFDA (European Fusion Development Agreement), is zo'n 5 jaar geleden het onderzoek naar een verbeterde hydrofobe katalysator opgestart.

In de eerste studies [BBjuni03] werden verschillende types katalysator getest op laboschaal. Hieruit werd degene die het beste presteerde geselecteerd. Niet tegenstaande dat uitsluitend de verhoudingen van de componenten zijn veranderd, presteerde deze katalysator (MO1254) dubbel zo goed als de referentiekatalysator uit de jaren '80 (5R18). Ook bij testen in een grotere installatie en over een langere periode waren de resultaten van deze nieuwe katalysator veelbelovend.

4.4.2.2 Soorten [BBjuni05, 19]

De normaal bruikbare katalysatoren voor dit proces verliezen hun activiteit bij contact met water. Als de katalysator bedekt wordt met een dun laagje water, wordt deze inactief omwille van de slechte oplosbaarheid met als gevolg de lage diffusiesnelheid van waterstof in water. Om deze problemen te omzeilen, moet een katalysator bij een LPCE-proces hydrofoob zijn. Door de katalysator te mengen met een inerte pakking zal de isotopische destillatiereactie ook beter kunnen opgaan. Op basis van deze bevindingen zijn twee soorten katalysatoren ontwikkeld:

- Type 1: Katalysatoren die uit zichzelf hydrofoob zijn. Dit zijn meestal styreen-divinylbenzeen co-polymeren met een coating van platina. Vooral Rusland en Japan hebben deze ontwikkeld en getest.
- Type 2: Katalysatoren die normaal hydrofiel zijn, maar door extra behandelingen hydrofoob zijn gemaakt. Deze bestaan meestal uit een mengsel van actieve kool met Teflon (polytetrafluoretheen polymeer) gecoat met platina. Deze werden vooral door Canada en later ook door Roemenië en enkele West-Europese landen ontwikkeld. Deze groep van katalysatoren geeft de beste resultaten.

Tijdens de experimenten van dit onderzoek wordt er gewerkt met een katalysator van het tweede type.

4.4.3 Samenstelling en opbouw [Hu03, 30]

De LPCE-kolom bestaat uit een homogene stapeling van katalysator met een inert materiaal, nl roestvrij stalen veertjes met een hoogte en diameter van 2 mm. (Zie Figuur 7).

De roestvrij stalen veertjes hebben als doel de vloeistof als een uniforme film met een zo groot mogelijk contactoppervlak doorheen het druipbed te laten stromen en op deze manier de reactie tussen water en waterdamp beter te laten verlopen.

De SCK•CEN katalysator is samengesteld uit drie verschillende materialen:

- **Platina kristallen:** Dit is de eigenlijke katalysator. Op de oppervlakken van deze kristallen zal de isotopische uitwisseling plaats vinden. Deze platinakristallen zijn minuscule klein, de grootteorde van deze deeltjes ligt ergens tussen 5 en 20 nm. Door optimaal gebruik te maken van het platinaoppervlak, worden de kosten verbonden aan dit dure metaal zo laag mogelijk gehouden.
- **Geactiveerde koolstof:** Als drager wordt er voor geactiveerde koolstof gekozen omdat dit een zeer poreus materiaal is. Hierdoor heeft het een zeer grote specifieke oppervlakte. In de poriën en kanalen kan enkel waterdamp en waterstofgas diffunderen. Geactiveerde koolstof is echter hydrofiel waardoor er nog een coating nodig is om het geheel hydrofoob te maken.
- **Polytetrafluoretheen (PTFE):** De keuze om PTFE te gebruiken, steunde op de extreme hydrofobiciteit en chemische inertie van dit materiaal. De hydrofobe PTFE zal ervoor zorgen dat het katalysatordeeltje niet bedekt geraakt met een waterfilm. Hiernaast heeft men in vroegere experimenten aangetoond dat, bij gebruik van PTFE, een dosis van 2 kGy geen noemenswaardige stralingschade aan de katalysator aanricht. Zelfs bij dosissen tot 7 kGy was de werking nog steeds acceptabel.

In grote lijnen wordt de katalysator gemaakt door platina af te zetten in de kanalen en poriën van de actieve kool en PTFE. Deze materialen worden bewerkt tot de uiteindelijke cilindrische vorm van de katalysator. Dit gebeurt in een aantal stappen:

- In de eerste stap van het productieproces wordt platina afgezet op een drager van actieve koolstof.
- In de tweede stap wordt het mengsel van drager en katalysator vermengd met het hydrofobe materiaal (PTFE) en aan een reeks koude mechanische bewerkingen onderworpen (onder andere sintering, breken, persen en rollen). Door deze bewerkingen worden er katalysatorformatjes gevormd.
- In de laatste stap wordt door ponsing de eindvorm bereikt. De katalysatordeeltjes hebben dan een cilindervorm met een diameter van 1,9 mm en een hoogte van 2,0 mm.

Uit vroeger onderzoek is gebleken dat wanneer de druk tijdens de sintering en het persen zo laag mogelijk wordt gehouden (25 kg/cm^2) voor de fysische stabiliteit, de katalytische activiteit van de PTFE zal verhogen. Dit komt waarschijnlijk door de hogere porositeit van het materiaal en de grotere specifieke oppervlakte van het platina.

Buiten de verhouding van de massa van de bestanddelen en de aard van het dragermateriaal, is bijna alles gelijk aan de oorspronkelijke katalysator. De katalysator van de jaren 80 bevatte 80 m% PTFE, 15 m% actieve kool en 5 m% platina. De huidige katalysator bevat nog steeds 80 m% PTFE, maar 19 m% actieve kool en 1 m% platina.



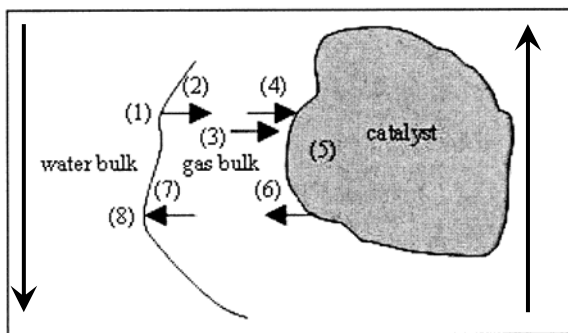
Figuur 7: Mengsel van katalysatordeeltjes en roestvrij stalen veertjes

De LPCE-kolommen die gebruikt worden op het SCK•CEN zijn glazen kolommen met een diameter van 2 cm en een hoogte van ongeveer 240 cm. Twee meter van deze kolommen is gevuld met een homogeen mengsel van $1/3^{\text{de}}$ katalysatordeeltjes en $2/3^{\text{de}}$ roestvrij stalen veertjes. Deze verhouding is gekozen omdat voor een goede bevochtiging de verhouding tussen 1:1 en 1:3 moet liggen.

De bovenste en onderste 20 cm zijn enkel gevuld met pakkingsmateriaal. In de onderste 20 cm wordt het waterstofgas opgewarmd en verzadigd met waterdamp. In de bovenste 20 cm wordt het water verwarmd en kan het refluxen. Dit om de katalysator volledig te kunnen benutten. Bovenaan stroomt er water in de kolom. Door de aanwezigheid van de veertjes, zal het water zich homogeen verspreiden over de volledige diameter van de kolom voordat het aan het deel komt waar ook de katalysator aanwezig is. Onderaan de kolom geldt hetzelfde, maar dan voor het gas dat wordt ingebracht.

4.4.4 De werking [BBjuni05, 19]

In een tegenstroom druijbedreactor worden de katalysatordeeltjes gevuld met stagnerend waterstofgas en waterdamp. Door de aanwezigheid van de PTFE kan het vloeibare water niet in de poriën van het geactiveerde koolstof. Het gas dat bij de werkingstemperatuur met waterdamp is verzadigd, stroomt van onder naar boven door de kolom. Dit gas zal alle plaats innemen in de reactor waar geen vloeistof aanwezig is. Het vloeibare water wordt bovenaan ingebracht en zal zich als een film over de buitenkant van de inerte deeltjes verspreiden. De uitwisseling van tritium tussen het waterstofgas en het vloeibare water zal in verschillende stappen plaats vinden (zie Figuur 8).



Figuur 8: Schematisch overzicht van de uitwisselingsprocessen aan het katalysatoroppervlak [BB, juni05, 20]

Hierin zijn de verschillende stappen:

1. Water verdampst aan het oppervlak van de dunne film neerstromend water dat de inerte deeltjes bedekt;
2. De waterdamp wordt door middel van het opwaarts stromende gas getransporteerd naar de katalysatordeeltjes;
3. Het getritieerde gas wordt naar het katalysatordeeltje gevoerd;
4. Het getritieerde gas en de waterdamp diffunderen in het katalysatordeeltje;
5. Adsorptie van het getritieerde waterstofgas en de waterdamp aan het oppervlak van de platinakristallen;
Tritium uitwisselingsreactie aan het oppervlak van de platinakristallen;
Het gezuiverde waterstofgas en de getritieerde waterdamp laten de platinakristallen los;
6. De gevormde producten gaan uit het katalysatordeeltje diffunderen;
7. De getritieerde waterdamp zal naar het wateroppervlak bij de inerte deeltjes gevoerd worden door middel van de naar boven stijgende gasstroom;
8. De getritieerde waterdamp zal condenseren aan het oppervlak van het neerwaarts stromende water op de inerte deeltjes.

4.4.5 Mogelijke isotopische uitwisselingsreacties met deuterium

Door de aanwezigheid van deuterium in het afvalwater van fusiereactoren, kunnen naast de basisreactie (vgl. 1) ook een groot aantal andere reacties opgaan. Een overzicht van deze reacties wordt gegeven in Tabel 4.



De aanwezigheid van een verhoogde concentratie deuterium in het te detritiëren water zou de werking van de katalysator kunnen belemmeren. Het doel van deze stage is de invloed van deuterium op de snelheid van de isotopische scheiding verder te bestuderen.

Reactie	K(40°C)	K(60°C)
$H_2O_l + HD_g \rightleftharpoons HDO_l + H_2_g$	3,36	3,02
$H_2O_l + D_2_g \rightleftharpoons HDO_l + HD_g$	10,83	9,89
$H_2O_l + D_2_g \rightleftharpoons D_2O_l + H_2_g$	10,23	9,06
$H_2O_l + DT_g \rightleftharpoons HDO_l + HT_g$	4,99	4,58
$H_2O_l + DT_g \rightleftharpoons HTO_l + HD_g$	9,00	7,87
$H_2O_l + DT_g \rightleftharpoons DTO_l + H_2_g$	15,61	13,42
$HDO_l + HD_g \rightleftharpoons D_2O_l + H_2_g$	0,94	0,92
$HDO_l + D_2_g \rightleftharpoons D_2O_l + HD_g$	3,05	3,01
$HDO_l + HT_g \rightleftharpoons HTO_l + HD_g$	1,80	1,72
$HDO_l + HT_g \rightleftharpoons DTO_l + H_2_g$	3,12	2,92
$HDO_l + DT_g \rightleftharpoons D_2O_l + HT_g$	1,41	1,40
$HDO_l + DT_g \rightleftharpoons DTO_l + HD_g$	4,65	4,45
$HDO_l + DT_g \rightleftharpoons HTO_l + D_2_g$	0,83	0,80
$D_2O_l + HT_g \rightleftharpoons DTO_l + HD_g$	3,30	3,18
$D_2O_l + HT_g \rightleftharpoons HTO_l + D_2_g$	0,59	0,57
$HTO_l + HD_g \rightleftharpoons DTO_l + H_2_g$	1,73	1,70
$HTO_l + D_2_g \rightleftharpoons DTO_l + HD_g$	5,58	5,57
$DTO_l + HT_g \rightleftharpoons HTO_l + DT_g$	0,39	0,39
$D_2O_l + DT_g \rightleftharpoons DTO_l + D_2_g$	1,53	1,48
$D_2_g + HT_g \rightleftharpoons HD_g + DT_g$	2,16	2,15
$H_2_g + DT_g \rightleftharpoons HT_g + HD_g$	1,49	1,52
$H_2_g + D_2_g \rightleftharpoons 2 HD_g$	3,23	3,28
$H_2O_l + D_2O_l \rightleftharpoons 2 HDO_l$	3,56	3,29
$D_2O_l + HTO_l \rightleftharpoons HDO_l + DTO_l$	1,83	1,85
$H_2O_l + DTO_l \rightleftharpoons HTO_l + HDO_l$	1,94	1,78

Tabel 4: Overzicht van de reacties tussen H-D-T met de evenwichtsconstanten

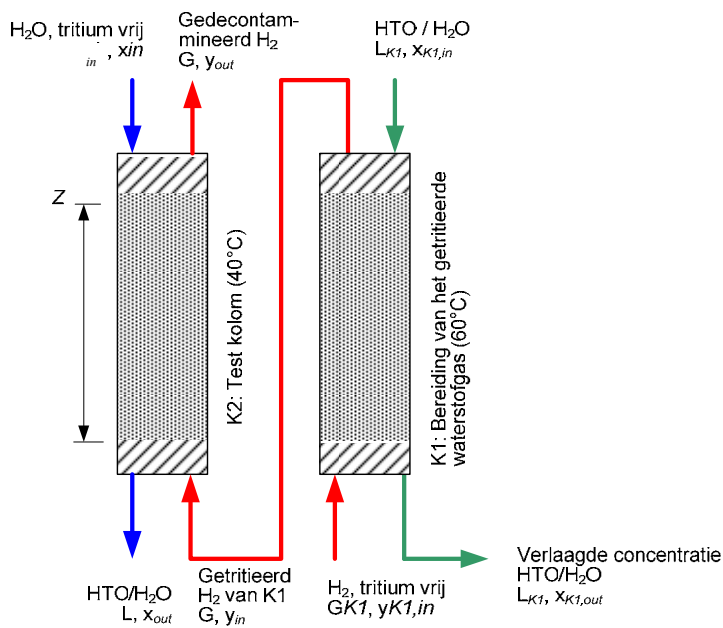
Een groot deel van de evenwichtsconstanten van de reacties bij 40 en 60°C kunnen uit de literatuur worden gehaald, maar een deel moesten worden afgeleid. Dit gebeurde door Raphaël Closset in het kader van zijn thesis [C105, 34]

5 Testomschrijving

5.1 De testinstallatie

5.1.1 Basisprincipe

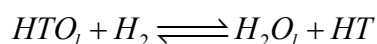
Het hoofdbestanddeel van de installatie waar de proeven mee worden uitgevoerd op het SCK•CEN, zijn twee glazen kolommen met een diameter van 2 cm en een hoogte van ongeveer 240 cm. Dit zijn beide tegenstroomdruipbedreactoren. Het principe van de werking van de kolommen zal worden uitgelegd aan de hand van de isotopische uitwisseling tussen protium en tritium, zonder rekening te houden met de aanwezigheid van deuterium.



Figuur 9: Blokdiagram van beide kolommen met hun verschillende stromen

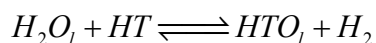
De eerste kolom dient om getritieerd waterstofgas aan te maken. In de uiteindelijke installatie die ontworpen wordt voor JET zal deze niet aanwezig zijn, maar vervangen worden door een elektrolysecel. Om getritieerd waterstofgas aan te maken zal er getritieerd water bovenaan ingevoerd worden en waterstofgas onderaan. Wanneer het getritieerde water naar beneden stroomt door de kolom, over de veertjes en de katalysator, zal het steeds minder en minder tritium bevatten. Het waterstofgas zal daarentegen des te hoger het in de kolom komt, meer tritium bevatten. De isotopen zullen uitgewisseld worden bij een temperatuur van 60°C.

Volgende reactie zal opgaan:



De evenwichtsconstante bij 40°C is 0,17 en bij 60°C 0,20 vandaar dat er gekozen wordt om de reactie te laten doorgaan bij 60°C.

De tweede kolom is de eigenlijke testkolom. Hier vindt de isotopische uitwisselingsreactie plaats waar men in geïnteresseerd is. Bovenaan wordt zuiver water ingebracht en onderaan zal het getritieerd waterstofgas dat in de eerste kolom wordt aangemaakt, ingevoerd worden. Hier vindt de omgekeerde reactie plaats van kolom 1:

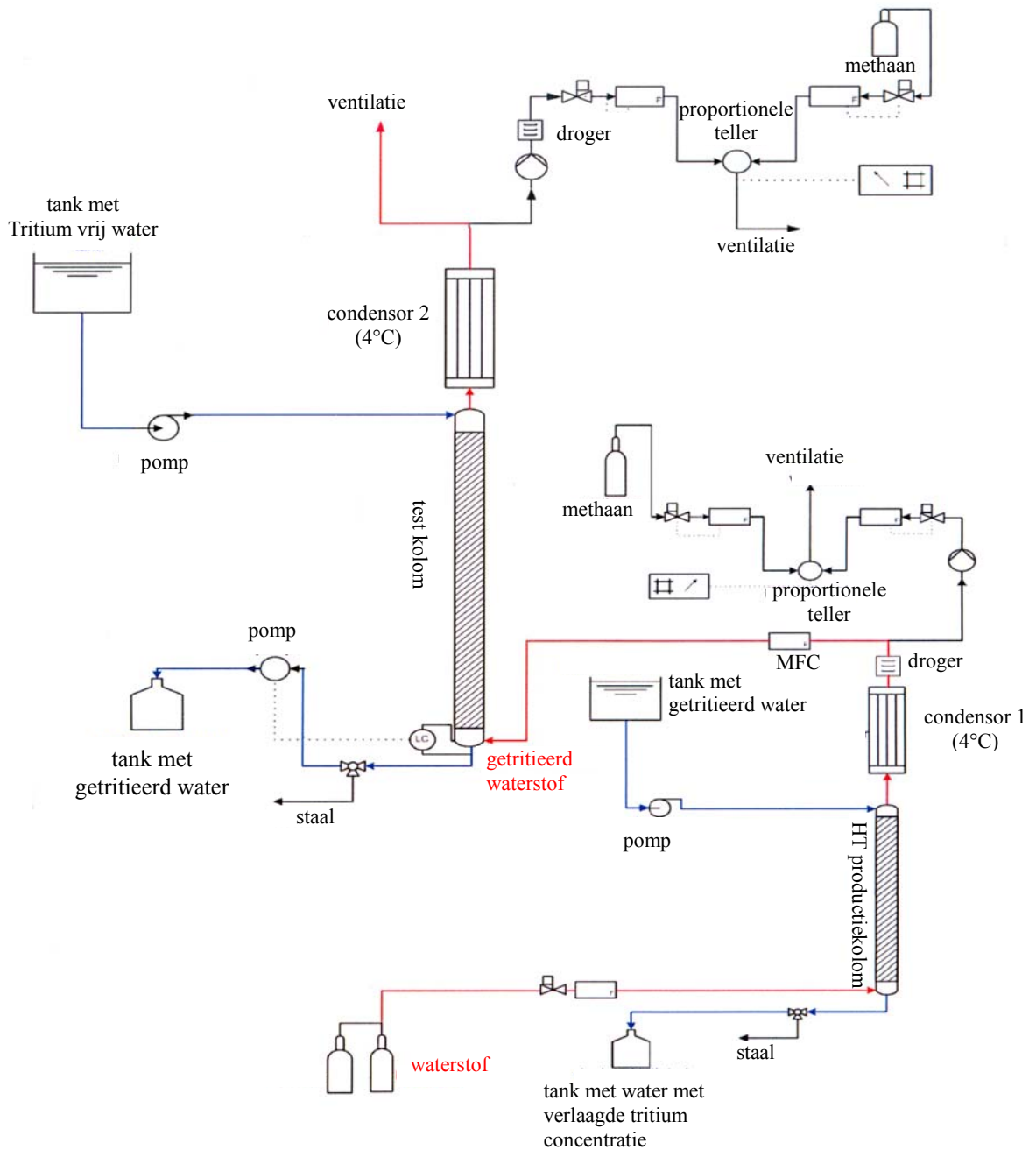


Het getritieerde gas zal, des te hoger het zich in de kolom bevindt, minder tritium bevatten, terwijl het water bij het naar beneden stromen, steeds sterker getritieerd wordt. De evenwichtsconstante van deze reactie bij 40°C is 6,06 en bij 60°C 5,18. Omdat de isotopische uitwisseling meer naar rechts verschuift bij 40°C, werd er voor gekozen de reactie bij deze temperatuur te laten doorgaan.

De kolommen zijn dubbelwandig. Dit is nodig om de temperatuur constant te kunnen houden over de volledige reactor. Tussen de buitenste twee wanden stroomt verwarmd water met een temperatuur van respectievelijk 40 en 60°C. Het verwarmde water vormt een volledig afzonderlijk circuit en komt niet in aanraking met de vloeistof die aan de reactie deelneemt.

5.1.2 Opstelling [DB, 06]

De volledige testopstelling is weergegeven in Figuur 10. De rode lijn geeft de hoofdgasstroom weer, de blauwe lijnen de hoofdvloeistofstromen en de zwarte lijnen zijn andere kleine stromen. De testopstelling is naast twee tegenstroomdruipbedreactoren voorzien van voorraadtanks, twee proportionele tellers voor on-line controle van de tritiumactiviteit, massadebietregelaars voor debietregeling, drogers bestaande uit silicagel en condensoren. De eerste kolom (K1) dient enkel voor de productie van getritieerd gas, kolom 2 (K2) is de eigenlijke testkolom.



Figuur 10: Schematisch overzicht van de LPCE testinstallatie [BBsept05, 11]

Onderaan K1 brengt men tritium vrij waterstofgas bij atmosferische druk in. Het waterstofdebiet wordt met een massadebietregelaar (MFC) op ongeveer 4900 ml/min gehouden. Bovenaan K1 druppelt men getritieerd water met een debiet van 1 ml/min. De activiteit van deze vloeistof varieert van 7,4 tot 37 GBq/L. Het getritieerde waterstofgas dat in kolom 1 ontstaat, wordt bovenaan afgetapt en naar de onderkant van kolom 2 geleid. Het debiet van het getritieerde waterstofgas voor K2 wordt gemeten met behulp van een tweede massadebietregelaar. Water met de aanwezigheid van een natuurlijk niveau deuterium en tritium wordt bovenaan K2 toegedruppeld tegen 1 ml/min.

Het getritieerde waterstofgas dat bovenaan uit kolom 1 komt, heeft een temperatuur van 60°C en is verzadigd met waterdamp. Het zal onmiddellijk na het verlaten van de kolom door een condensor worden gestuurd die gekoeld wordt tot 2°C. De meeste waterdamp zal condenseren en teruglopen naar de kolom via de condensor. Wanneer de reacties in evenwicht zijn, zal de tritiumconcentratie in de gecondenseerde waterdamp gelijk zijn aan de tritiumconcentratie van het water dat bovenaan wordt ingebracht. Vervolgens wordt het getritieerde waterstofgas door silicagel gestuurd, om de resterende waterdamp eruit te trekken.

Het gas dat kolom 2 verlaat is verzadigd met waterdamp bij 40°C. Een klein deel hiervan zal gedroogd worden om vervolgens de activiteit ervan te kunnen meten. De aanwezigheid van waterdamp in het opgemeten gas moet vermeden worden, omdat dit het totale gasdebiet beïnvloedt en ook de uiteindelijk gemeten tritiumconcentratie van het gas (de waterdamp is 5 maal sterker geconcentreerd aan tritium dan het gas). De concentratie van het gedroogde deel gas uit kolom 2 en de volledige gedroogde gasstroom van kolom 1 worden on-line gemeten met behulp van proportionele tellers. Deze waarden worden geverifieerd door na de proef ook off-line stalen te meten met vloeistofscintillatietelling. Hiervoor moet het gas worden omgezet naar vloeistof. Dit gebeurt door het waterstofgas eerst over koperoxide te sturen bij 600°C waarna de gevormde waterdamp zal worden afgekoeld met behulp van een koude trap. De metingen met vloeistofscintillatie zijn juister dan die met de proportionele teller en zullen gebruikt worden voor de berekeningen. De metingen met de proportionele tellers dienen meer als identificatiemiddel voor het goede verloop van het experiment. Uitgezonderd bij experimenten met enkel waterstof en deuterium: hier zullen de proportionele tellers enkel de natuurlijke abundantie van tritium meten.

Het niet gedroogde gas van kolom 2 bevat een verwaarloosbare hoeveelheid tritium en wordt weggeleid. Het water onderaan kolom 1 wordt opgevangen in een kleine container die om de 24 uur wordt leeg gepompt. Uit het kleine vat kunnen stalen worden genomen. Het water onderaan kolom 2 wordt opgevangen in een andere kleine container. Hieruit kunnen stalen worden genomen. Wanneer deze kleine container bijna vol is, wordt de inhoud automatisch overgepompt naar een groter vat. Figuur 11 is een foto van de testinstallatie.



Figuur 11: Overzicht van de installatie

Het opstarten en afsluiten van de experimenten gebeurt volgens een strikte procedure.

Wanneer een experiment wordt beëindigd, zullen de kolommen onder water worden gezet, behalve als de katalysator moet vervangen worden, of wanneer de kolommen lange tijd niet zullen werken.

Wanneer het pakkingsmateriaal reeds lang in gebruik is, of een experiment onder nieuwe voorwaarden wordt opgestart, of het pakkingsmateriaal in aanraking is gekomen met de omgevingslucht, zullen de veertjes geëtsd worden. Het etsen gebeurt om eventueel opgetreden oxidatie van de veertjes te verwijderen. Oxidatie belet een optimale werking van het pakkingsmateriaal. Bij het etsen worden de katalysator en de veertjes van elkaar gescheiden op basis van hun drijfvermogen in water. De katalysator wordt gedroogd (droogstoof 110-120°C), terwijl de veertjes een 10 minuten worden ondergedompeld in een verwarmd bad sterk geconcentreerde waterstofchloride. Hierna worden de veertjes overvloedig gespoeld en gedroogd in de droogstoof. De katalysator en de veertjes kunnen nu gemengd worden met een verhouding van 1:2 en in de kolom worden gebracht. De bovenste en onderste 20 cm van de kolom zal enkel worden gevuld met veertjes.

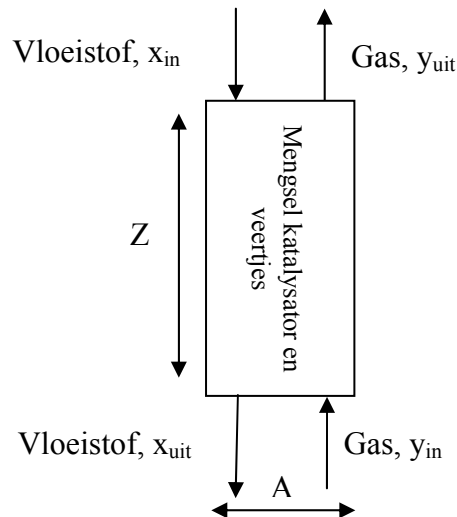
Bij het opnieuw vullen van de kolom, wordt er onderaan een kegelvormig metaal gas aangebracht. Dit dient als basis voor het kolomvulsel en voor het verbeteren van de vorming van waterdruppels onderaan de kolom. Na het vullen van de kolom zal deze onmiddellijk onder water worden gezet, om oxidatie van de veertjes te vermijden.

5.2 De theoretische modellen

Bij de onderlinge uitwisseling van waterstofisotopen kan men de werking van de katalysator controleren aan de hand van een aantal parameters. De hoofdparameter hiervoor is de snelheidsconstante k , daarnaast kunnen ook de decontaminatiefactor DF , de hoogte van de uitwisselingseenheid H_{og} , het aantal uitwisselingseenheden N_{og} en de hoogte van de theoretische plaat HETP ons meer vertellen over hoe goed de isotopische uitwisseling is opgegaan. Deze parameters kunnen worden berekend volgens verschillende theoretische modellen. Het eerste model is het model waarmee op het SCK•CEN wordt gewerkt. Bij dit model wordt er enkel met twee fasen rekening gehouden, nl. vloeistof en gas. In dit model wordt er geen rekening gehouden met de dampfase. Binnen een interacademische uitwisseling met het ISCI uit Roemenië werd een nieuw, vollediger model ontwikkeld waarbij er met de drie fasen wordt rekening gehouden. Dit model was voor deze thesis niet bruikbaar, omdat de waarden die hiervoor nodig zijn, niet gemeten kunnen worden (wegens ontbreken van de geschikte apparatuur, vb massaspectrometers). Bij de uitgevoerde experimenten zal vooral het effect op k en (wanneer k niet gekend is) op DF bestudeerd worden.

5.2.1 Theoretische model rekening houdend met 2 fasen [BB03, 10]

Dit model wordt uitgelegd aan de hand van de isotopische uitwisseling van tritium tussen waterstofgas en water. Men vertrekt hierbij van een tegenstroom druipebedreactor (voorgesteld in Figuur 12) met een hoogte Z en een doorsnede A , waarin de concentratie van het tritium in het gas afneemt van onder naar boven. De temperatuur, de druk, het molaire gasdebiet G en het molaire vloeistofdebiet L zijn hierbij constant.



Figuur 12: Algemene voorstelling van een tegenstroom druijbedreactor

Op een bepaalde hoogte dz in de kolom kan dan de globale uitwisselingsnelheid k gegeven worden door:

$$G \cdot dy = k \cdot (y_e - y) \cdot dz$$

y = de tritiumconcentratie van het aanwezige waterstof op een bepaalde hoogte in de kolom
 y_e = de tritiumconcentratie die het waterstof zou moeten bevatten op de hoogte waar de tritiumconcentratie in evenwicht is met de tritiumconcentratie x in het water op dezelfde hoogte.

$$y_e = \frac{x}{K} \quad K = \text{de evenwichtsconstante van de desbetreffende reactie}$$

Wanneer men dit nu over de ganse lengte Z van de kolom integreert, bekomt men volgende vergelijking:

$$\int_0^Z dz = \frac{G}{k} \int_{y_{in}}^{y_{uit}} \frac{dy}{y_e - y}$$

$$Z = \frac{G}{k} \cdot \frac{(y_{uit} - y_{in})}{(y_e - y)_{uit} - (y_e - y)_{in}} \cdot \ln \frac{(y_e - y)_{uit}}{(y_e - y)_{in}}$$

$$Z = H_{og} \times N_{og}$$

Per definitie is de hoogte van een transfereenheid H_{og} en N_{og} dan gelijk aan:

$$H_{og} = G/k \quad \text{en} \quad N_{og} = \int_{y_{in}}^{y_{uit}} \frac{dy}{y_e - y}$$

H_{og} = De hoogte van een uitwisselingseenheid gebaseerd op de concentraties in de gasfase.

→ Is een maat voor de effectiviteit van de scheiding

→ Des te kleiner H_{og} , des te efficiënter is de scheiding

N_{og} = Het aantal uitwisselingseenheden gebaseerd op de concentraties in de gasfase.

→ Is een maat voor de moeilijkheid van de scheiding

→ Des te groter N_{og} , des te moeilijker verloopt de scheiding

k = De globale uitwisselingsnelheid, gebaseerd op de concentraties in de gasfase.

Dit theoretische model houdt geen rekening met de aanwezige waterdamp in de kolom en de waterdamp die bovenaan (vanuit de condensor) en onderaan (vanuit de saturator ¹) in de kolom komt. De invloed van de waterdamp kan echter verwaarloosd worden wanneer men werkt bij lagere temperaturen (40°C) en een gematigde G/L (3 à 4).

Een alternatieve parameter die bepaald kan worden om de effectiviteit van de scheiding na te gaan, is de hoogte van de theoretische plaat (HETP). Deze parameter is gebaseerd op een platenkolom waarbij de damp die de plaat verlaat, sterker geconcentreerd is dan de damp die onderaan in de plaat komt. Er wordt verondersteld dat dezelfde aanrijking van de damp zal optreden over een zekere hoogte van de pakking in de pakkingskolommen waarmee het SCK•CEN werkt. De relatie tussen H_{og} en HETP wordt gegeven door de volgende vergelijking:

$$HETP = H_{og} \cdot \frac{\ln\left(\frac{K}{G/L}\right)}{1 - \frac{G/L}{K}}$$

Dit model werd opgesteld met de veronderstelling dat de reactie aan evenwichtsvoorwaarden voldoet. Er zal in de kolom steeds een streven zijn naar evenwicht. De drijvende kracht hierbij

¹ In het theoretische model wordt er gewerkt met een condensor en een saturator, maar in de praktijk werden deze vervangen door de bovenste en onderste 20 cm van de kolommen met enkel veertjes te vullen. In deze 20 cm wordt het water, resp gas, over de diameter van de kolom verspreid en verzadigd met waterdamp.

is $y-y_e$. Daarom zal, om dit model te kunnen gebruiken, in de praktijk de molaire debietsverhouding bij de werkingstemperatuur steeds kleiner moeten zijn dan de evenwichtsconstanten. Wanneer dit niet het geval is, zal het aantal mol getritieerd gas te groot zijn, zodat zelfs bij een efficiëntie van 100% er niet genoeg mol water aanwezig is om al het tritium uit het gas te verwijderen. Onder een aantal condities waarbij er experimenten worden uitgevoerd is dit echter wel het geval. De waarden voor N_{og} , H_{og} , HETP, en k zullen dan niet waarheidsgetrouw zijn en soms zelfs niet te berekenen. Bij deze experimenten wordt er om een beeld te krijgen van de efficiëntie van de isotopische scheiding, gekeken naar de decontaminatiefactor DF:

$$DF = \frac{y_{in}}{y_{uit}}$$

Dit is de verhouding van de molaire activiteit van het gas dat onderaan de kolom komt ten opzichte van de molaire activiteit van het gas dat bovenaan de kolom verlaat.

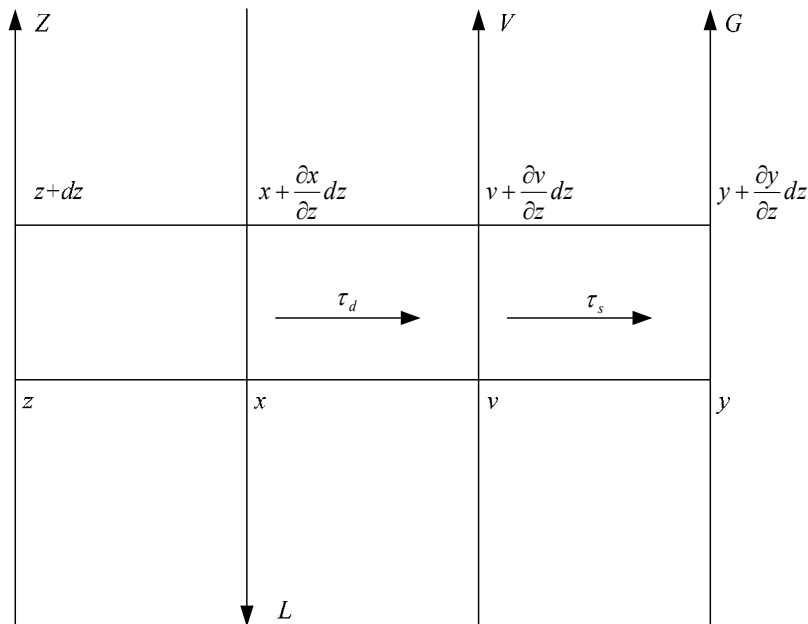
5.2.2 Theoretisch model rekening houdend met 3 fasen [BZ05]

In het kader van de interacademische uitwisseling tussen het ISCI in Roemenië en het SCK·CEN werd een theoretisch model voor de gekatalyseerde isotopische scheiding van waterstofisotopen opgesteld. Om het model te kunnen gebruiken moet aan volgende voorwaarden worden voldaan:

- Voor de isotopische uitwisseling moet een kolom gebruikt worden waarin vloeistof en gas in tegengestelde richting doorstromen. Het gas zal opstijgen van onder naar boven en de vloeistof van boven naar onder stromen. Het gas dat gebruikt wordt moet verzadigd zijn met waterdamp;
- Het molaire gasdebiet G , het molaire waterdampdebiet V en het molaire vloeistofdebiet L zijn constant over de volledige lengte van de kolom;
- De concentraties van het gas, waterdamp en vloeistof worden aangeduid met y , v en x ;
- Het water kan bestaan uit één of meerdere van volgende isotopische samenstellingen: H_2O , HDO , D_2O , HTO , DTO en T_2O ;

- Het gas kan bestaan uit één of meerdere van volgende isotopische samenstellingen: H_2 , HD , D_2 , HT , DT en T_2 ;
- Isotopische uitwisselingsreacties kunnen geschreven worden voor alle verschillende isotopische samenstellingen van water en gas;
- De gebruikte kolom is evenwijdig met een Z -as, waarvan de oorsprong de onderkant van de kolom is;
- In de kolom worden geen isotopen opgehouden.

In onderstaande figuur (Figuur 13) wordt het isotopentransport tussen de vloeistof- en de gasfase schematisch voorgesteld.



Figuur 13: Transport van isotopen tussen de vloeistof- en gasfase

In volgende puntjes wordt het model stap voor stap opgebouwd. Eerst zullen de basisvergelijkingen voor de reacties tussen water en waterdamp worden opgesteld en vervolgens de basisvergelijkingen voor de reacties tussen waterdamp en gas. Op basis van deze vergelijkingen wordt dan het uiteindelijke model opgesteld.

5.2.2.1 Uitwisseling water – waterdamp

In een element dz is de totale massabalans in de vloeistoffase het resultaat van de som van volgende termen:

- $\left(x + \frac{\partial x}{\partial z} dz\right) \cdot L \cdot dt$ De hoeveelheid isotopen geproduceerd in een tijdseenheid dt tussen kolomdeeltje z en $z + dz$
- $-x \cdot L \cdot dt$ De hoeveelheid isotopen die op een hoogte z de kolom verlaat via het water
- $-A \cdot \tau_d \cdot dz \cdot dt$ De hoeveelheid isotopen die de kolom verlaat via de waterdamp. τ_d staat voor de transportflux van de isotopen van de vloeistof naar de gasfase per tijdseenheid. ($\text{kmol/m}^3\text{h}$). A is de oppervlakte van de doorsnede van de kolom (m^2)

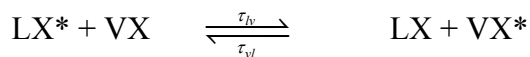
Wanneer er geen vloeistof wordt opgehouden in de kolom, kan er geschreven worden dat:

$$\left(x + \frac{\partial x}{\partial z} dz\right) \cdot L \cdot dt - x \cdot L \cdot dt - A \cdot \tau_d \cdot dz \cdot dt = 0 \quad \Leftrightarrow \quad -\frac{L}{A} \frac{\partial x}{\partial z} = -\tau_d \quad (1)$$

Een gelijkaardige redenering voor de waterdampfase geeft ons:

$$-\frac{V}{A} \frac{\partial x}{\partial z} = \tau_d \quad (2)$$

Wanneer er verondersteld wordt dat de waterfase bestaat uit LX en LX* en de waterdampfase uit VX en VX*, waarbij X* het isotoop is dat onderzocht wordt, kan de volgende isotopische uitwisseling plaats vinden:



Het transport van isotoop X* van vloeistof- naar dampfase moet in verhouding zijn met de aanwezige concentratie van de reagentia: (met x = aantal mol LX* en $(1-x)$ = aantal mol VX)

$$\tau_{lv} = k_{lv} \cdot x(1-x)$$

Naar analogie voor damp- naar de vloeistoffase:

$$\tau_{vl} = k_{vl} \cdot v(1-x)$$

Het netto transport wordt dan voorgesteld door:

$$\tau_d = \tau_{lv} - \tau_{vl} = k_{lv} \cdot x \cdot (1-x) - k_{vl} \cdot v \cdot (1-x) \quad (3)$$

Wanneer de uitwisselingsreactie in evenwicht is, zullen er evenveel isotopen van de vloeistof naar de dampfase verhuizen als omgekeerd:

$$\frac{k_{lv}}{k_{vl}} = \frac{v(1-x)}{x(1-v)} = \alpha_d \quad (4)$$

Of anders genoteerd: $k_{lv} = k_d = \alpha_d \cdot k_{vl}$ (5)

α_d is de destillatiefactor van de scheiding

5.2.2.2 Uitwisseling waterdamp – gas

Een gelijkaardige redenering kan worden opgesteld voor de isotopische uitwisseling tussen de damp- en gasfase. Volgende vergelijkingen worden bekomen:

$$\frac{V}{A} \frac{\partial v}{\partial z} = -\tau_s \quad (6)$$

$$\frac{G}{A} \frac{\partial y}{\partial z} = \tau_s \quad (7)$$

$$\tau_s = \tau_{vg} - \tau_{gv} = k_{vg} \cdot v \cdot (1-y) - k_{gv} \cdot y \cdot (1-v) \quad (8)$$

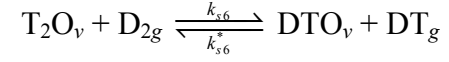
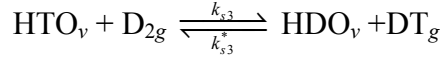
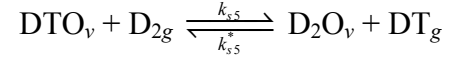
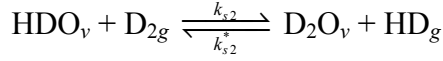
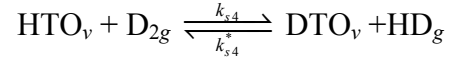
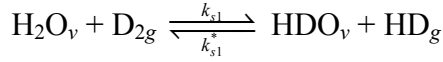
$$\frac{k_{vg}}{k_{gv}} = \frac{y(1-x)}{v(1-y)} = \alpha_s \quad (9)$$

$$k_{vg} = k_s = \alpha_s \cdot k_{gv} \quad (10)$$

5.2.2.3 Opbouw van het model

De isotopische uitwisseling bestaat uit twee delen: de destillatie en de katalytische uitwisseling. Vergelijking (1), (2) en (4) van hierboven beschrijven de destillatie, vergelijking (6), (7) en (8) beschrijven de katalytische uitwisseling.

Voor de opbouw van het model wordt er rekening gehouden met de meest waarschijnlijk voorkomende katalytische uitwisselingsreactie: (11)



Van deze zes vergelijkingen worden de transportfluxen en de overeenkomstige scheidingsfactoren opgesteld: (12)

$$\tau_{s1} = k_{s1} \cdot v_{\text{H}_2\text{O}} \cdot y_{\text{D}_2} - \frac{k_{s1}}{\alpha_{s1}} \cdot v_{\text{HDO}} \cdot y_{\text{HD}}$$

$$\alpha_{s1} = \frac{k_{s1}}{k_{s1}^*} = \frac{v_{\text{HDO}} \cdot y_{\text{HD}}}{v_{\text{H}_2\text{O}} \cdot y_{\text{D}_2}}$$

$$\tau_{s2} = k_{s2} \cdot v_{\text{HDO}} \cdot y_{\text{D}_2} - \frac{k_{s2}}{\alpha_{s2}} \cdot v_{\text{D}_2\text{O}} \cdot y_{\text{HD}}$$

$$\alpha_{s2} = \frac{k_{s2}}{k_{s2}^*} = \frac{v_{\text{D}_2\text{O}} \cdot y_{\text{HD}}}{v_{\text{HDO}} \cdot y_{\text{D}_2}}$$

$$\tau_{s3} = k_{s3} \cdot v_{\text{HTO}} \cdot y_{\text{D}_2} - \frac{k_{s3}}{\alpha_{s3}} \cdot v_{\text{HDO}} \cdot y_{\text{DT}}$$

$$\alpha_{s3} = \frac{k_{s3}}{k_{s3}^*} = \frac{v_{\text{HDO}} \cdot y_{\text{DT}}}{v_{\text{HTO}} \cdot y_{\text{D}_2}}$$

$$\tau_{s4} = k_{s4} \cdot v_{\text{HTO}} \cdot y_{\text{D}_2} - \frac{k_{s4}}{\alpha_{s4}} \cdot v_{\text{DTO}} \cdot y_{\text{HD}}$$

$$\alpha_{s4} = \frac{k_{s4}}{k_{s4}^*} = \frac{v_{\text{DTO}} \cdot y_{\text{HD}}}{v_{\text{HTO}} \cdot y_{\text{D}_2}}$$

$$\tau_{s5} = k_{s5} \cdot v_{\text{DTO}} \cdot y_{\text{D}_2} - \frac{k_{s5}}{\alpha_{s5}} \cdot v_{\text{D}_2\text{O}} \cdot y_{\text{DT}}$$

$$\alpha_{s5} = \frac{k_{s5}}{k_{s5}^*} = \frac{v_{\text{D}_2\text{O}} \cdot y_{\text{DT}}}{v_{\text{DTO}} \cdot y_{\text{D}_2}}$$

$$\tau_{s6} = k_{s6} \cdot v_{\text{T}_2\text{O}} \cdot y_{\text{D}_2} - \frac{k_{s6}}{\alpha_{s6}} \cdot v_{\text{DTO}} \cdot y_{\text{DT}}$$

$$\alpha_{s6} = \frac{k_{s6}}{k_{s6}^*} = \frac{v_{\text{DTO}} \cdot y_{\text{DT}}}{v_{\text{T}_2\text{O}} \cdot y_{\text{D}_2}}$$

Door substitutie en de balans op te stellen, worden volgende vergelijkingen gevonden. Deze beschrijven de katalytische isotopische uitwisseling tussen gas en waterdamp: (13)

$$\frac{G}{A} \frac{dy_{\text{HD}}}{dz} = \tau_{s1} + \tau_{s2} + \tau_{s3}$$

$$\frac{V}{A} \frac{dv_{\text{DTO}}}{dz} = \tau_{s4} - \tau_{s5} + \tau_{s6}$$

$$\frac{G}{A} \frac{dy_{\text{DT}}}{dz} = \tau_{s3} + \tau_{s4} + \tau_{s5}$$

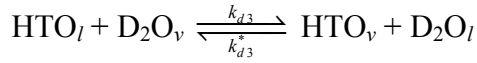
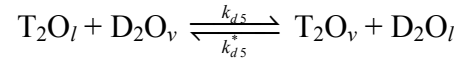
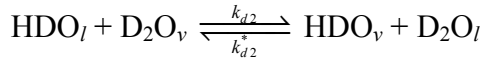
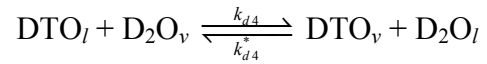
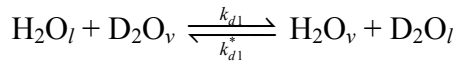
$$\frac{V}{A} \frac{dv_{\text{T}_2\text{O}}}{dz} = -\tau_{s6}$$

$$\frac{V}{A} \frac{dv_{\text{HDO}}}{dz} = \tau_{s1} - \tau_{s2} + \tau_{s3}$$

$$\frac{V}{A} \frac{dv_{\text{H}_2\text{O}}}{dz} = -\tau_{s1}$$

$$\frac{V}{A} \frac{dv_{\text{HTO}}}{dz} = -\tau_{s3} - \tau_{s4}$$

Naast de meest waarschijnlijk voorkomende katalytische uitwisselingsreactie, wordt er voor de opbouw van het model ook rekening gehouden met de meest waarschijnlijk voorkomende destillatiereacties: (14)



Ook van deze reacties worden de transportfluxen en de scheidingsfactoren opgesteld (15). Bij de destillatie is de evenwichtsconstante van de reactie gelijk aan de scheidingsfactoren [Pe03, 14]

$$\tau_{d1} = k_{d1} \cdot x_{\text{H}_2\text{O}} \cdot v_{\text{D}_2\text{O}} - \frac{k_{d1}}{\alpha_{d1}} \cdot x_{\text{D}_2\text{O}} \cdot v_{\text{H}_2\text{O}}$$

$$\alpha_{d1} = K_1 = \frac{x_{\text{D}_2\text{O}} \cdot v_{\text{H}_2\text{O}}}{x_{\text{H}_2\text{O}} \cdot v_{\text{D}_2\text{O}}}$$

$$\tau_{d2} = k_{d2} \cdot x_{\text{HDO}} \cdot v_{\text{D}_2\text{O}} - \frac{k_{d2}}{\alpha_{d2}} \cdot x_{\text{D}_2\text{O}} \cdot v_{\text{HDO}}$$

$$\alpha_{d2} = K_2 = \frac{x_{\text{D}_2\text{O}} \cdot v_{\text{HDO}}}{x_{\text{HDO}} \cdot v_{\text{D}_2\text{O}}}$$

$$\tau_{d3} = k_{d3} \cdot x_{\text{HTO}} \cdot v_{\text{D}_2\text{O}} - \frac{k_{d3}}{\alpha_{d3}} \cdot x_{\text{D}_2\text{O}} \cdot v_{\text{HTO}}$$

$$\alpha_{d3} = K_3 = \frac{x_{\text{D}_2\text{O}} \cdot v_{\text{HTO}}}{x_{\text{HTO}} \cdot v_{\text{D}_2\text{O}}}$$

$$\tau_{d4} = k_{d4} \cdot x_{\text{DTO}} \cdot v_{\text{D}_2\text{O}} - \frac{k_{d4}}{\alpha_{d4}} \cdot x_{\text{D}_2\text{O}} \cdot v_{\text{DTO}}$$

$$\alpha_{d4} = K_4 = \frac{x_{\text{D}_2\text{O}} \cdot v_{\text{DTO}}}{x_{\text{DTO}} \cdot v_{\text{D}_2\text{O}}}$$

$$\tau_{s5} = k_{s5} \cdot v_{\text{D}_2\text{O}} \cdot y_{\text{D}_2} - \frac{k_{s5}}{\alpha_{s5}} \cdot v_{\text{D}_2\text{O}} \cdot y_{\text{DT}}$$

$$\alpha_{d5} = K_5 = \frac{x_{\text{D}_2\text{O}} \cdot v_{\text{T}_2\text{O}}}{x_{\text{T}_2\text{O}} \cdot v_{\text{D}_2\text{O}}}$$

Van (6), (7), (8), en (14) worden de isotopische uitwisseling via destillatie als volgt beschreven:

$$\frac{L}{A} \frac{dx_{\text{H}_2\text{O}}}{dz} = -\tau_{d1}$$

$$\frac{V}{A} \frac{dv_{\text{H}_2\text{O}}}{dz} = \tau_{d1}$$

$$\frac{L}{A} \frac{dx_{\text{HDO}}}{dz} = -\tau_{d2}$$

$$\frac{V}{A} \frac{dv_{\text{HDO}}}{dz} = \tau_{d2}$$

$$\frac{L}{A} \frac{dx_{\text{HTO}}}{dz} = -\tau_{d3}$$

$$\frac{V}{A} \frac{dv_{\text{HTO}}}{dz} = \tau_{d3}$$

$$\frac{L}{A} \frac{dx_{\text{DTO}}}{dz} = -\tau_{d4}$$

$$\frac{V}{A} \frac{dv_{\text{DTO}}}{dz} = \tau_{d4}$$

$$\frac{L}{A} \frac{dx_{\text{T}_2\text{O}}}{dz} = -\tau_{d5}$$

$$\frac{V}{A} \frac{dv_{\text{T}_2\text{O}}}{dz} = \tau_{d5}$$

Een deel van de scheidingsfactoren en de evenwichtsconstanten kunnen in de literatuur gevonden worden. De andere moeten worden afgeleid. Een overzicht van de

evenwichtsconstanten van de meest voorkomende reacties kan gevonden worden in Tabel 4 onder alinea 4.4.5

De transportfluxen (12) en (15) zijn de parameters die de werking van de katalysator het beste beschrijven. Op basis van de verschillende transportfluxen zal kunnen worden uitgemaakt welke reactie het meeste bijdraagt en de katalysator het meest in beslag neemt. De differentiaalvergelijkingen die werden gevonden voor de verschillende transportfluxen, moeten worden geïntegreerd om er verder mee te kunnen werken. Voor deze integratie moeten er beginvoorwaarden worden ingevuld, maar de apparatuur om elk waterstofisotoop te meten is niet aanwezig op het SCK•CEN, waardoor we de uiteindelijke vergelijkingen niet kunnen berekenen. Hiermee zou de concentratie van iedere molecule op elk moment op verschillende plaatsen en verschillende tijdstippen in de kolom kunnen worden berekend. Door het ontbreken van de nodige apparatuur is dit model niet bruikbaar voor de experimenten die werden uitgevoerd.

5.3 De gebruikte apparatuur

5.3.1 Infraroodspectrometer

Infraroodspectroscopie is een techniek gebaseerd op het feit dat elektromagnetische straling kan interageren met materie. Hierbij treedt absorptie van fotonen op die gepaard gaat met een overeenkomstige toename van de energie. De opname van energie door de materie kan op vele wijzen gebeuren en is vooral afhankelijk van de golflengte van de elektromagnetische straling. Het gebied tussen een golflengte van 10^{-6} tot 10^{-4} m wordt infraroodstraling genoemd. Infraroodstraling is in staat om vibraties in moleculen aan te slaan, bijgevolg behelst IR spectroscopie de studie van moleculaire vibraties. Absorptie in het IR kan enkel plaatsvinden als tijdens de vibratie een verandering van dipoolmoment optreedt.

De infraroodspectrometer meet op basis van de afstand tussen 2 atomen. Hij zal zowel de H-O als de D-O afstand meten. In de 2501 cm^{-1} band waar wij meten wordt enkel D-O gemeten. Het deuterium is aanwezig onder de vorm HDO of D₂O. Er wordt dus niet rechtstreeks HDO gemeten.

De achtergrond wordt bepaald om de 5 à 6 metingen, door een lege cel te meten. De achtergrondstraling is meestal afkomstig van het spectrum van het gebruikte kristal of van omgevingslucht die toch in het toestel aanwezig is. Normaal wordt tijdens de meting enkel

stikstofgas door het toestel geblazen. Maar door het vervangen van een staal kan er omgevingslucht in het toestel terecht komen.

Tijdens de experimenten beschreven in deze thesis, gebeuren er enkel deuteriummetingen bij experimenten waar er geen tritium aanwezig is. Dit omdat er geen IR-spectrometer aanwezig was waarin de radioactieve stalen mochten gemeten worden.

5.3.2 Proportionele teller [SJ04, 5]

De productie van vrije elektrische ladingen onder de vorm van ionisaties wordt gemeten met gasionisatiedetectoren, (GM-buis, proportionele teller, ionisatiekamer). De collectie van de geproduceerde ladingen gebeurt door het aanleggen van een elektrisch veld. Geladen deeltjes zullen gedetecteerd worden via rechtstreekse ionisatie.

De proportionele teller werd voor het eerst gebruikt op het einde van de jaren '40. Zijn werking is gebaseerd op het principe van gasversterking. Het is dus een detector met inwendige versterking. Proportionele tellers worden naast het gebruik voor het bepalen van tempo's, ook ingezet bij spectroscopie, zelfs bij laagenergetische en laagintense straling. Bij deze testen wordt hij gebruikt voor de meten van de activiteit van het getritieerde gas (= teltempo meten).

Om gasversterking te creëren, werkt men meestal met cilindergeometrie met de anode als centrale elektrode waartussen hoogspanning wordt aangelegd. In het geval van tritium is dat 3300 V. Het gasvormige tritium zal samen met het telgas (methaan) de telkamer binnen komen. De elektronen (β^- -straling afkomstig van tritium) ondergaan bij het naderen van de anode een steeds groter elektrisch veld. Omdat het veld steeds groter wordt maar de vrije weglengte van de elektronen gelijk blijft, verkrijgen de elektronen tussen twee botsingen in steeds meer kinetische energie. Bij een botsing met een neutrale gasmolecule (methaan) verliezen zij praktisch al hun energie. De moleculen verkrijgen kinetische energie die de telbuis opwarmt. Als de toename van de kinetische energie van de elektronen groter is dan de ionisatie-energie van de moleculen, wordt een nieuw elektron-ionpaar gecreëerd. Deze elektronvermenigvuldiging wordt gasversterking genoemd. Eens het veld sterk genoeg is om bij botsing ionisatie te veroorzaken, zal deze zeker optreden in elke volgende botsing. Op die manier ontstaat een Townsend lawine.



Figuur 14: Proportionele tellers

Over de proportionele teller wordt een gasmengsel gestuurd met een verhouding 1/7 (50 ml/min getritieerd gas en 350 ml/min methaan) bij een hoge activiteit en 1/1 (200 ml/min getritieerd gas en 200 ml/min methaan) bij een lage activiteit. De teller geeft de tijd aan die nodig is om $1 \cdot 10^6$ tellen te registreren.

5.3.3 Vloeistofscintillatieteller

5.3.3.1 Algemeen [Sc05, 1]

Bij vloeistofscintillatietelling (LSC) wordt het te onderzoeken staal met radionuclide gemengd met een oplossing van een geschikte scintillator (organische moleculen met een aantal geconjugeerde bindingen). De uitgezonden straling geeft aanleiding tot de vorming van fotonen in de oplossing die via een aangepaste detector (PM buis) in elektrische pulsen worden omgezet. Aangezien het aantal vrijgestelde fotonen evenredig is met de energie van de invallende straling, zal uiteindelijk de hoogte van de geproduceerde elektrische puls een maat zijn voor deze energie.

Met LSC kunnen verschillende soorten straling worden gemeten, maar ze is het best geschikt voor het meten van zwakke betastralers zoals tritium (18,6 keV). Deze methode heeft een aantal voordelen ten opzichte van andere meetsystemen:

- De bereiding van de preparaten is eenvoudig;
- De kans op zelfabsorptie is gering;
- Omdat het monster bijna homogeen met de detector wordt gemengd, is een tefficiëntie van ongeveer 100% mogelijk.

5.3.3.2 Instellingen

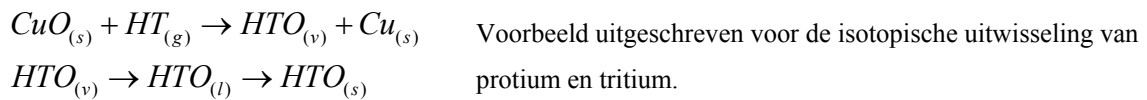
De metingen gebeuren met een Tricarb 2900 Tr. Voor de metingen van tritium werd een protocol aangemaakt dat elk telflesje éénmaal meet. Stalen met een hoge activiteit worden 2 min gemeten, stalen met een lage activiteit 5 min. De metingen gebeuren in 2 kanalen. Het eerste kanaal meet van 0 tot 18 keV, het tweede van 2 tot 18 keV. Zo kan men controleren of er veel registraties afkomstig zijn van fotoluminescentie. Bij het starten van de metingen wordt er geen wachtperiode ingebouwd.

5.3.3.3 Voorbereiding staal

De vloeistofstalen hebben bijna steeds een te hoge activiteit om rechtsreeks gemeten te worden. Als ze onverdund in de vloeistofscintillator worden geplaatst, zouden ze het toestel overbelasten. Daarom gaat men steeds verdunde stalen meten. Wanneer de activiteit onbekend is, zullen er verschillende verdunningen worden gemaakt. Men zal eerst het meest verdunde staal meten. Wanneer het signaal hiervan te zwak is, zal men een minder verdund staal nemen. De oplossing die in de vloeistofscintillatorteller geplaatst wordt, zal 10 ml scintillatievloeistof bevatten, 50 µl staal en 1 ml water. Voordat het staal in de teller wordt geplaatst, wordt het telflesje langs buiten zeer goed schoon gemaakt, zodat de kans op contaminatie van het toestel minimaal is.

5.3.4 Koperoxide oven en koude trap

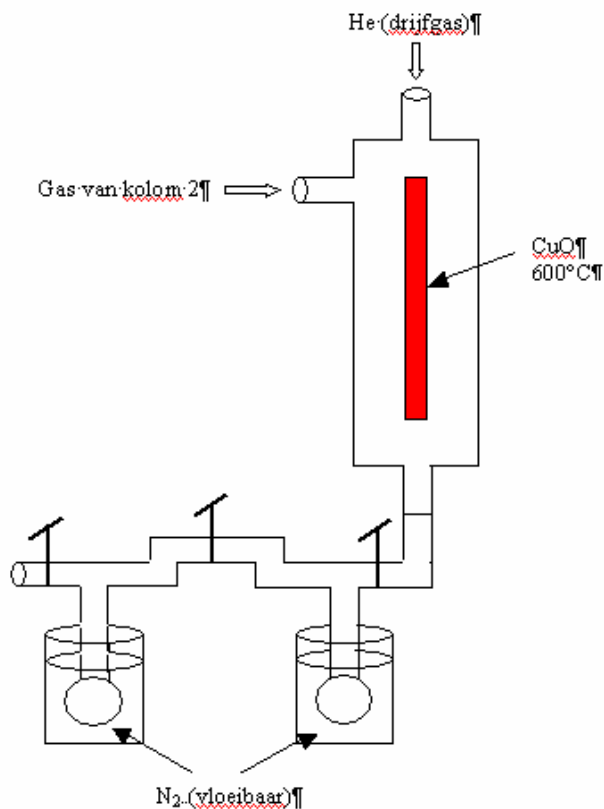
De combinatie van een koperoxide oven met een koude trap dient om gasstalen om te zetten naar vloeistof, zodat de activiteit kan worden gemeten met de vloeistofscintillatieteller. Van het getritieerde gas voor en na kolom 2 zal op deze manier de activiteit worden gemeten. Het getritieerde waterstofgas zal hier worden omgezet in getritieerd water. Het gas zal tijdens het experiment afgetapt worden (dit na minstens 24 uur stabiele werking van de opstelling), en over koperoxide (CuO), dat tot 600°C verwarmd is, worden gestuurd. De CuO zal zuurstof afgeven en er wordt water gevormd.



Wanneer de gevormde waterdamp de oven met koperoxide verlaat, zal het door glazen buizen naar twee in serie geplaatste opvangkolven worden geleid. Deze opvangkolven worden gekoeld met vloeibare stikstof ($T < 77,4K$). De waterdamp zal afkoelen en water en ijs vormen. Wanneer er in totaal minstens 2,5 l gas over de verwarmde koperoxide werd geleid, stopt men de gastoevoer vanuit de installatie. Het opgevangen water ontdooit en kan vervolgens gemeten worden in de vloeistofscintillatorteller.

Bovenaan de oven wordt er ook heliumgas toegevoegd. Dit drijfgas dient om het gas door de oven naar de kolfjes te jagen, zodat daar de waterdamp kan worden opgevangen. Helium is inert en zal geen invloed hebben op de reacties die optreden.

In onderstaande figuur (Figuur 15) is de opstelling weergegeven:



Figuur 15: De koperoxide oven en de koude trap

Het gas debiet dat over de koperoxide gaat naar de koude trap zal met de MFC op 30% worden gezet, zodat er ongeveer 150 ml/min passeert. In het totaal moet er minstens 2500 ml over de koperoxide stromen.

5.4 Beknopt overzicht van vroegere opdrachten [BBsept05], [BB,juni05, 22]

Bij het heropstarten van het onderzoek naar de katalysator, is men de katalysator gaan optimaliseren. In het kader van opdracht JW2-FT-2.3 ('Improvement of the catalyst') [BB,juni03] werd de werking van de oorspronkelijke katalysator vergeleken met een zestal nieuwe typen katalysatoren. Bij deze nieuwe typen werd gekeken naar de invloed van het platinagehalte, het PTFE gehalte en de aard van het dragermateriaal op de werking van de katalysator. Deze testen werden uitgevoerd in een tegenstroom druijbedreactor van 2 cm diameter en een hoogte van 50 cm. In deze opstelling was geen elektrolysecel aanwezig maar werd het nodige getritieerde waterstofgas geproduceerd door een borrelbedreactor. Uit deze testen is dan de huidige (MO1254) katalysator geselecteerd.

In volgende experimenten werd de nieuwe katalysator getest op grotere schaal en over langere periodes. Dit gebeurde in opdracht JW4-FT-2.21.[BBsept05] Voor deze experimenten werd een installatie gebruikt bestaande uit twee kolommen, twee tegenstroom druijbedreactoren. De eerste verving de borrelbedreactor en had als doel getritieerd waterstofgas te produceren. De tweede kolom was de eigenlijke testkolom. Gedurende een continue werking van twee weken werden er geen abnormaliteiten of afwijkingen vastgesteld in de werking van de installatie. In het totaal stroomde er 20 l HTO/H₂O met een activiteit van 32,5 GBq/l door de eerste kolom. Meer dan 80 m³ getritieerd waterstofgas stroomde door de testkolom met een gemiddelde activiteit van 4,5 GBq/m³. Het getritieerde waterstofgas werd gedecontamineerd tot een activiteit van 2 MBq/m³. Men behaalde dus een gemiddelde decontaminatiefactor van 2000. Deze resultaten werden bevestigd door verschillende experimenten van kortere duur waarbij de decontaminatiefactor varieerde van 1800 tot 2700. Ook is men erin geslaagd om van de nieuwe katalysator grotere hoeveelheden te produceren met dezelfde goede eigenschappen. De uiteindelijke commerciële installatie zal een decontaminatiefactor moeten behalen van ca. 10000. Hiervoor zal een grotere kolom nodig zijn.

Tegelijk met de testen in een grotere kolom, werd in een ander project (JW4-FT-2.20) de stabiliteit van de katalysator getest [IO05]. Deze testen werden uitgevoerd in samenwerking met het ISCI instituut uit Roemenië. Bij deze testen werd er nagegaan wat de invloed van

onzuiverheden en β -straling afkomstig van het tritium zou zijn op de katalysator en op de isotopische uitwisseling. De katalysator en het pakkingsmateriaal werden hiervoor bijna 9 maanden constant ondergedompeld in een bad waarin ze werden blootgesteld aan een dosis van 1 Ci/l of 37 GBq/l. Uit deze test bleek dat de efficiëntie van de isotopische scheiding constant bleef gedurende deze periode zowel in stilstaand als in stromend water. Ook bleek dat na zes maanden er geen significante veranderingen in de structuur van de katalysator waren opgetreden. Wel bleek dat op microscopisch niveau het activiteitsoppervlak iets verkleind was en werden er kleine hoeveelheden chloride en fluoride in het water gevonden.

Op basis van voorgaande experimenten zou de SCK•CEN katalysator een goede keuze zijn voor de uiteindelijke toepassing voor het waterdetritatiesysteem bij JET. Bij deze proeven werd er steeds vanuit gegaan dat de hoeveelheid deuterium in het te behandelen water van natuurlijk niveau was. Op de WDS-meeting van 23 februari 2005, werd door het FzK (Forschungszentrum Karlsruhe), dat ook onderzoek doet naar waterdetritatie, aangetoond dat de concentratie van deuterium in de te behandelen effluënten verhoogd is (0,2 tot 0,5% $D/(H+D+T)$). De grote vraag is wat de invloed van deuterium is op de efficiëntie van de isotopische scheiding met de huidige katalysator. Het hoofddoel van de proeven uitgevoerd in opdracht JW4-FT-2.22, waar mijn werk in kadert, is de invloed van deuterium op de isotopische scheiding van protium en tritium te bestuderen. Wanneer dit ook bekend is, kan de grootte van de kolom worden afgeleid en kan de uiteindelijke installatie ontworpen worden.

6 Meetresultaten en verwerking

6.1 Doel

De bedoeling van de testen is om de invloed van deuterium op de isotopische scheiding van protium en tritium te bestuderen. Hiervoor zal in de eerste plaats naar de snelheidsconstante (k) van de bestudeerde reactie worden gekeken. Bij de experimenten waarbij deze niet kan berekend worden, zal de decontaminatiefactor (DF) als hoofdparameter gebruikt worden. Hiernaast kan ook de hoogte van een transfereenheid (H_{og}) meer vertellen over de efficiëntie van de katalysator.

$k = \frac{G}{H_{og} \times \pi \times r^2} \times 10^6 \left[\frac{mol}{m^3 s} \right]$	G = molaire gasdebiet r = straal van de kolom gevuld met katalysator en veertjes = 1cm
$DF = \frac{y_{in}}{y_{uit}}$	y_{in} = molfractie deuterium of de molaire tritiumactiviteit in het gas onderaan de testkolom y_{uit} = molfractie deuterium of de molaire tritiumactiviteit in het gas onderaan de testkolom
$H_{og} = \frac{Z}{N_{og}} [cm]$	Z = hoogte van de kolom gevuld met katalysator en veertjes = 2m N_{og} = aantal nodige transfereenheden

Tabel 5: Overzicht formules k , DF en H_{og}

Bij de experimenten die de isotopische uitwisseling van protium en tritium bestuderen in aanwezigheid van verschillende deuteriumconcentraties, hoopt men een verband te zien tussen het verloop van de decontaminatiefactor en de verschillende deuteriumconcentraties. Hierbij is het experiment met 0,3 v/v% $D_2O/(D_2O+H_2O)$ (=0,31% D/(H+D+T)) zeer interessant, omdat dit de concentratie is die verwacht wordt in het industrieel getritieerd water (0,2-0,5% D/(H+D+T)). De bekomen resultaten zullen vergeleken worden met de resultaten vermeld in rapport JW4-FT-2.21 [BBsept05]. Daarin wordt de werking van de katalysator beoordeeld bij dezelfde isotopische uitwisseling en in dezelfde opstelling maar zonder een verhoogde deuteriumconcentratie.

Naast deze experimenten is er ook een experiment uitgevoerd waarbij geen verhoogde deuteriumconcentratie was. Dit om te controleren of de werking van de katalysator nog optimaal was. Ook werden er experimenten met enkel deuterium en tritium uitgevoerd om te kijken hoe goed de katalysator presteerde bij de detritiatie van getritieerd zwaar water.

Om een beter beeld te krijgen van de invloed van deuterium op de werking van de katalysator, werden ook een aantal experimenten uitgevoerd waarbij de isotopische uitwisseling tussen protium en deuterium bestudeerd werd. De bekomen resultaten zijn vergeleken met die van vroeger uitgevoerde experimenten met protium en tritium.

6.2 Testverloop

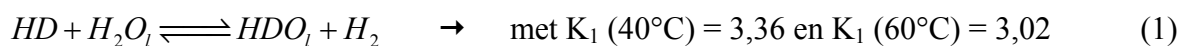
De experimenten gebeurden onder acht verschillende condities (samengevat in Tabel 6). Men bestudeerde hierbij afzonderlijk de isotopische uitwisseling tussen waterstof en deuterium, tritium en deuterium en waterstof en tritium in aanwezigheid van deuterium. In de laatste kolom wordt G/L gegeven. Dit is de verhouding van het molaire gasdebiet met het molaire vloeistofdebiet.

Conditie	Bestudeerde isotopische uitwisseling	Vloeistof waarin de uitwisseling plaatsvindt	G/L
1	H-D	H ₂ O	3,5
2	H-D	H ₂ O	1
3	D-T	D ₂ O	3,5
4	D-T	D ₂ O	1
5	H-T	5% H ₂ O -95% D ₂ O	3,5
6	H-T	90% H ₂ O -10% D ₂ O	3,5
7	H-T	99,7% H ₂ O -0,3% D ₂ O	3,5
8	H-T	H ₂ O	3,5

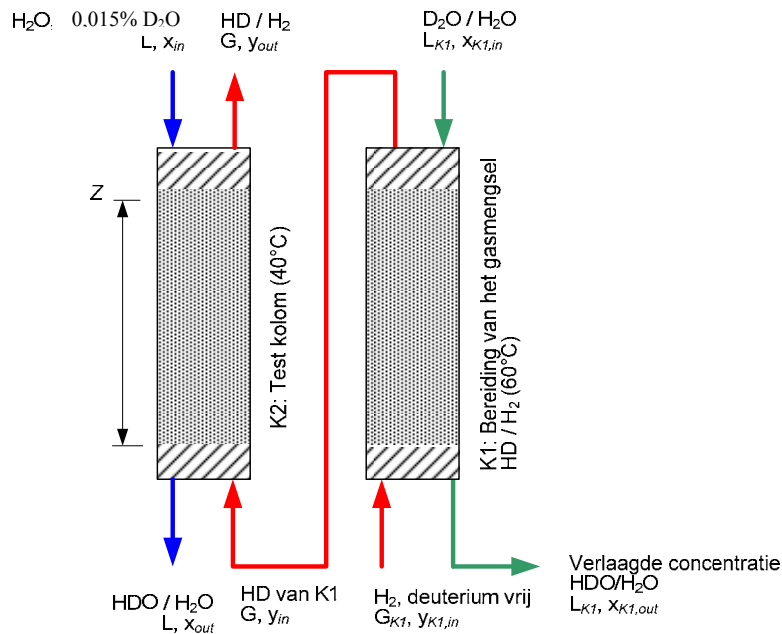
Tabel 6: Overzicht verschillende condities

6.3 Bestudeerde isotopische uitwisseling: Protium en Deuterium

Er zijn vier experimenten (2 volgens conditie 1 en 2 volgens conditie 2) uitgevoerd waarbij er naar de isotopische uitwisseling tussen protium en deuterium werd gekeken. De bestudeerde reactie is:



Gelijkaardig aan de protium-tritium uitwisseling beschreven in Hoofdstuk 5, zal de productie van HD gebeuren in kolom 1 bij 60°C en vindt de bestudeerde isotopische uitwisseling plaats in kolom 2 bij 40°C. Een overzicht van de gas en vloeistofstromen door beide kolommen is gegeven in Figuur 16.



Figuur 16: Overzicht gas- en vloeistofstromen bij de H-D proeven

Bij de reactie in de testkolom (K2) wordt gekeken hoe goed de reactie opgaat, wat de behaalde snelheidsconstante is en of er een goede decontaminatie plaats vindt. Met andere woorden: "Wordt deze reactie gekatalyseerd en in welke mate?"

Het model dat wordt gebruikt voor de berekeningen is gebaseerd op evenwichtsvoorwaarden. Om dit te kunnen gebruiken moet de debietsverhouding G/L steeds kleiner zijn dan de evenwichtsconstante K van de reactie. Wanneer hier niet aan voldaan wordt, zal het gasdebiet zo groot zijn, dat zelfs bij een efficiëntie van 100%, nog steeds te weinig water aanwezig is om al het aanwezige deuterium uit het gas te verwijderen. In dit geval ligt de evenwichtsconstante $K(40^\circ\text{C}) = 3,36$ juist tussen 3 en 3,5. Aangezien in realiteit de efficiëntie nooit 100% kan zijn, is het mogelijk dat bij deze debietsverhouding het vloeistofdebiet reeds te laag was. In de experimenten volgens conditie 2 wordt dan ook gekozen voor een G/L verhouding gelijk aan 1.

De deuteriumwaarden zijn gemeten met behulp van infraroodspectroscopie.

6.3.1 Conditie 1: G/L = 3,5

In onderstaande tabel zijn de resultaten van de twee experimenten terug te vinden die werden uitgevoerd volgens conditie 1. Van het eerste experiment zijn 2 meetwaarden, de eerste werd genomen na 24 h stabiele werking en het tweede na 48 h. Van experiment 2 is maar 1 reeks meetwaarden beschikbaar. Men laat steeds 24 h tussen 2 staalnames zodat de reactie die werd verstoord door de eerste staalname zich kan herstellen.

	1: Experiment 1: na 24 h stabiele werking	2: Experiment 1: na 48 h stabiele werking	3: Experiment 2: na 24h stabiele werking
G/L	3,14	3,13	2,99
In (mol D/s)	0,0001204	0,000120	0,0001157
Uit (mol D/s)	0,0001156	0,000119	0,0001136
Balans %	-4,13%	-0,75%	-1,84%
y_{in} (molfr D)	0,0357	0,0355	0,0348
y_{uit} (molfr D)	0,0079	0,0087	0,0067
DF	4,51	4,07	5,17
DF %	77,84%	75,41%	80,67%
DF min (95%CI)	3,35	3,11	3,64
DF max (95%CI)	5,67	5,03	6,72

Tabel 7: Overzicht van de meetwaarden voor protium en deuterium bij G/L = 3,5

De grootteorde van de gas-vloeistofdebietverhouding (G/L) wordt van te voren ingesteld op ongeveer 3,5. In werkelijkheid kan deze dan variëren tussen 3 en 4. De evenwichtsconstante van de reactie bij 40°C (3,36) is iets groter dan G/L (3 - 3,15). Hierdoor is het nodig om de berekeningen, waarbij gebruik wordt gemaakt van het theoretische model (k, N_{og}, H_{og} & HETP), met de nodige omzichtigheid te behandelen.

In en Uit staan voor het totaal aantal mol deuterium dat per seconde de kolom instroomt en verlaat. Op basis hiervan wordt de balans berekend.

$$\text{Balans} = 1 - \frac{In}{Uit}$$

Een afwijking van minder dan 10% wordt bekeken als een goede werking van de installatie. Omdat er op verschillende plaatsen kleine fouten kunnen optreden, (vb: op de gasdebietregelaars, op de weegschaal, op de afrondingen bij voorgaande berekeningen, ...) is het mogelijk ook een negatieve balans te verkrijgen. Hierdoor wordt de balans enkel gebruikt om na te gaan of er geen onregelmatigheden optreden. Een lek in de leidingen kan hiermee snel opgemerkt worden. Tijdens de drie meetdagen was de balans in orde.

De decontaminatiefactor is de verhouding van de molfractie deuterium in het gas dat in de testkolom (K2) wordt gebracht vanuit kolom 1 ten opzichte van de molfractie deuterium dat het gas nog bevat als het kolom 2 verlaat. De DF is een maat voor het opgaan van de isotopische uitwisseling. Wanneer er een DF van 2 wordt bekomen, wil dit zeggen dat 50% van het ingevoerde deuteriumgehalte uit het gas werd gehaald. Bij een DF van 1 zal er geen isotopische uitwisseling hebben plaats gevonden. Een DF kleiner dan 1 is niet mogelijk, omdat er dan aanrijking in de kolom heeft plaats gevonden. Bij de protium-tritium uitwisseling wordt er gestreefd naar een zo groot mogelijke DF. Bij een DF van 2000 zal er 99,95% van de ingevoerde concentratie tritium uit het gas worden gezuiverd. Om de decontaminatiegraad duidelijker te maken, wordt ook de procentuele decontaminatie weergegeven.

Bij de meetresultaten bekomen onder conditie 1, zijn de waarden voor de parameters k , H_{og} , HETP en N_{og} wel te berekenen, maar worden ze niet als waarheidsgetrouw aangenomen. (In het volgende deel worden er enkele getallen en percentages gegeven. Maar door de grote fout die op deze waarden zit, worden deze enkel gegeven om de tendens die erin zichtbaar is, weer te geven.) Wanneer er naar deze waarden wordt gekeken (zie Appendix 3) wordt een relatief groot verschil vastgesteld als de snelheidsconstanten k van de eerste 2 meetwaarden (30,30 en 29,15) worden vergeleken met de 3^{de} meetwaarde (37,94). Als deze verandering relatief wordt vergeleken met de verandering die plaats heeft gevonden in de debietsverhouding (3,14-3,13-2,99) merken we op dat een verandering in G/L van ongeveer 5% een verschuiving in de k teweeg brengt van zo'n 20%. De grote weerslag die een kleine verandering in de debietsverhoudingen heeft op de snelheidsconstante, kan te verklaren zijn doordat G/L bijna gelijk is aan de evenwichtsconstante van de reactie. Hierdoor is het dynamische evenwicht dat zich ingesteld bij stabilisatie zeer broos. De aanwezige molaire vloeistofstroom zou in theorie bij 100% efficiëntie wel groot genoeg moeten zijn om al het aanwezige deuterium te verwijderen, maar in praktijk zou dit wel eens niet het geval kunnen zijn. Wanneer het molaire vloeistofdebiet nu in verhouding een klein beetje toeneemt ten opzichte van het

molaire gasdebiet, is beter aan deze voorwaarde voldaan, waardoor de isotopische uitwisseling beter kan verlopen en de k in verhouding sterk verbetert. Ook wanneer er naar de waarden van N_{og} , H_{og} , en HETP wordt gekeken, is de grote invloed waarneembaar. Hieruit kan geconcludeerd worden dat er niet aan de voorwaarden is voldaan om met het theoretische model te werken en bijgevolg deze waarden met de nodige omzichtigheid moeten worden behandeld. Daarom zijn ze niet in de tabel opgenomen.

De invloed van de G/L verhouding is niet te merken in de decontaminatiefactor, noch is deze trend te zien in de procentuele uitzetting van de DF. Wel zien we dat tussen de 75 en 80% van de oorspronkelijke hoeveelheid deuterium is verwijderd. Dit is laag vergeleken met de uitwisseling tussen protium en tritium (99%), maar de drijvende kracht achter de isotopische uitwisseling (het massaverschil tussen de gebruikte isotopen) is ongeveer de helft kleiner.

De minimale en maximale DF werden berekend op basis van een ijklijn opgesteld met behulp van het 1 parametermodel van het kleinste kwadraat. Hierop werd met behulp van een t-statistiek een betrouwbaarheidsinterval van 95% aangebracht. De berekening van de ijklijn is terug te vinden in Appendix 2 in de bijlage.

6.3.2 Conditie 2 : G/L = 1

Er zijn twee experimenten uitgevoerd volgens conditie 2. Deze waren volledig identiek aan de experimenten volgens conditie 1 uitgezonderd dat $G/L = 1$. Deze experimenten werden uitgevoerd omdat onder deze voorwaarden het theoretische model wel mag gebruikt worden en hierdoor de snelheidsconstante kan bestudeerd worden. Ook deze maal zijn van het eerste experiment 2 meetwaarden (na 24 h en na 48 h stabiele werking) en van het tweede 1 meetwaarde na 24 h stabiele werking. In Tabel 8 zijn de resultaten van deze twee experimenten terug te vinden.

	1: Experiment 3: na 24 h stabiele werking	2: Experiment 3: na 48 h stabiele werking	3: Experiment 4: na 24h stabiele werking
G/L	1,33	1,36	1,62
In (mol/s)	0,0000755	0,0000749	0,0000722
Uit (mol/s)	0,0000777	0,0000779	0,0000748
Balans %	2,83	3,81	3,48
y_{in} (molfr D)	0,0473	0,0469	0,0452
y_{uit} (molfr D)	0,0011	0,0011	0,0010
DF	43,90	43,58	44,28
DF %	97,72%	97,71%	97,74%
DF min (95%CI)	15,43	15,31	15,04
DF max (95%CI)	123,36	122,46	128,820
Nog	5,97	6,06	6,91
Hog (cm)	33,48	33,02	28,96
HETP (cm)	51,34	50,13	40,75
k (mol/m³s)	15,20	15,41	17,57

Tabel 8: Overzicht van de meetwaarden voor protium en deuterium bij G/L = 1

De balans voor de drie meetdagen is kleiner dan 10%, wat er op wijst dat er geen noemenswaardige lekken zijn geweest.

De debietsverhouding varieert tussen 1,33 en 1,62 wat veel lager is dan de evenwichtsconstante ($K(40^{\circ}\text{C}) = 3,36$). Het theoretische model mag hier worden toegepast.

Onder deze voorwaarden is ook de drijvende kracht voor de isotopische uitwisseling ($y_{\text{in}} - y_{\text{e}}$) veel groter, wat duidelijk te zien is aan de behaalde decontaminatiefactor. Deze ligt een factor tien hoger dan bij de metingen bij $G/L = 3,5$ van werkwijze 1. Er wordt onder deze voorwaarden ongeveer 97% van de oorspronkelijke hoeveelheid deuterium uit het gas gezuiverd.

Ook is de invloed van kleine wijzigingen in de debietsverhoudingen op de snelheidsconstante veel kleiner dan bij de experimenten uitgevoerd onder conditie 1. Een dubbel zo grote verandering in G/L brengt een wijziging in de k mee die meer dan de helft kleiner is dan bij $G/L = 3,5$.

De minimale en maximale decontaminatiefactor zijn ook hier berekend met een betrouwbaarheidsinterval van 95%. De ondergrens is kleiner dan 95%, omdat hiervoor een andere formule werd gebruikt. Bij het gebruik van de oorspronkelijke formule werden negatieve getallen gevonden. De waarden die worden bekomen voor de boven- en ondergrens van de decontaminatiefactor liggen zeer ver uit elkaar (iets minder dan een factor 10 verschil tussen de minimale en de maximale waarde). Dit komt door de goede decontaminatie die heeft plaats gevonden. Hierdoor zijn de gehalten deuterium in het gas dat de kolom verlaat zeer laag, zodat de fout op deze waarden van dezelfde grootteorde is als de meetwaarden zelf.

Om de snelheidsconstante te beoordelen, worden ze vergeleken met de gemiddelde snelheidsconstanten van de experimenten uit rapport JW4-FT-2.21. Dit zijn experimenten uitgevoerd met dezelfde apparatuur maar op de isotopische scheiding van protium en tritium. Een overzicht van de meetresultaten van deze opdracht zijn te vinden in Appendix 1. Bij de scheiding van protium en tritium is de gemiddeld behaalde snelheidsconstante (110 ± 15) mol/m³s, dit is bijna een factor 10 groter dan bij de proeven volgens deze conditie (16 mol/m³s). De isotopische scheiding van protium en deuterium verloopt veel trager dan de scheiding van protium en tritium.

Dit is ook te zien wanneer de H_{og} (de hoogte van een transfereenheid) van beide reacties vergeleken worden. (Wat logisch is, omdat de berekening van k gebaseerd is op de waarde van H_{og}). Des te kleiner de H_{og} is, des te efficiënter de isotopische scheiding zal verlopen. De gemiddelde H_{og} voor de metingen van protium en deuterium is 31,82 cm. De gemiddelde H_{og} bij de reactie met enkel protium en tritium, is ($10,5 \pm 1,6$) cm (BI van 95%), wat ongeveer 3 maal lager is. Hieruit kan besloten worden dat de isotopische scheiding van protium en deuterium minder efficiënt verloopt dan die van protium en tritium. Aangezien de berekening van HETP berust op de H_{og} , kunnen uit deze waarden dezelfde conclusies worden getrokken (47,4 cm tov 14,6 cm).

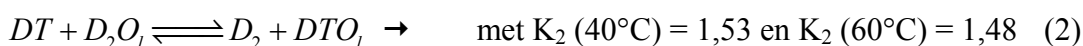
Thermodynamisch gezien was te verwachten dat de isotopische scheiding van protium en deuterium minder goed zou verlopen dan die van protium en tritium. Het enige echte verschil

tussen deze drie isotopen is het gewicht. Dit verschil ligt aan de basis van de isotopische uitwisseling. Het gewichtsverschil tussen protium en tritium is veel groter dan dat tussen protium en deuterium, hierdoor is de evenwichtsconstante van de reactie tussen protium en tritium ook veel groter. Als gevolg zal wanneer er bij de uitwisseling van protium en deuterium (1) en de uitwisseling van protium en tritium (2) van dezelfde beginconcentratie gas wordt betrokken, de drijvende kracht ($y-y_e$) bij (2) veel groter zijn, omdat y_e veel kleiner is ($y_e = x/K$). Bijgevolg zal de decontaminatie veel beter opgaan en een hogere DF behaald worden.

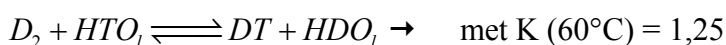
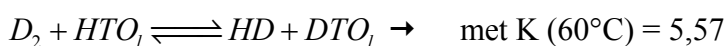
6.4 Bestudeerde isotopische uitwisseling: Deuterium en Tritium

Bij de studie naar de isotopische uitwisseling van deuterium en tritium werden enkel de tritiumconcentraties gemeten.

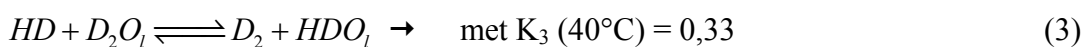
Bij de uitwisseling van deuterium en tritium staat volgende reactie centraal:



In kolom 1 zal DT geproduceerd worden. Oorspronkelijk wilde men als vloeistof bovenaan kolom 1 DTO/D₂O in D₂O invoeren. Maar omdat dit mengsel zeer duur was, werd er overgeschakeld op het gebruik van een mengsel van HTO/H₂O in D₂O (0,1% H in aanwezig). Het getritieerde deuteriumgas dat geproduceerd wordt zal hierdoor ook een zeer klein gehalte aan HD bevatten. De drie reacties die hoofdzakelijk zullen plaatsvinden in kolom 1 zijn:



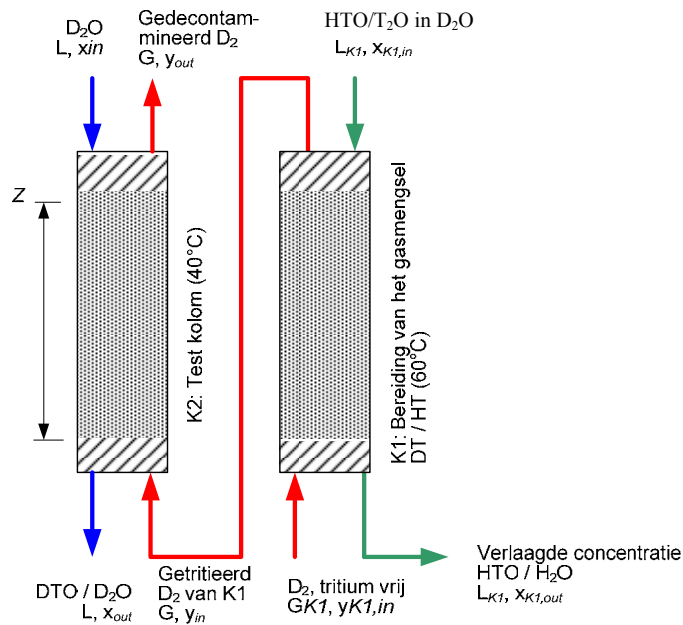
Het gevormde DT gas zal in de testkolom volgens reactie (2) reageren. Het gevormde HD zal met het zwaar water (99% D₂O) dat bovenaan wordt ingedruppeld reageren en volgende reactie (3) ondergaan:



De evenwichtsconstante van deze reactie is heel klein en een factor 5 kleiner dan die van de bestudeerde reactie ($K_2 = 1,53$). Dit levert geen grote verstoring van de te onderzoeken reactie

op, omdat G/L groter is dan K_3 , waardoor de drijvende kracht van deze reactie ($y-y_e$) zeer klein zal zijn. Bijgevolg zullen niet veel van de actieve plaatsen op de katalysator in beslag worden genomen door deze reactie.

Een overzicht van de belangrijkste gas en vloeistofstromen door beide kolommen wordt gegeven in Figuur 17.



Figuur 17: Overzicht gas- en vloeistofstromen bij de D-T proeven

Er werden in het totaal drie experimenten opgestart, waarvan twee met gas-vloeistofdebietverhouding 3,5 (conditie 3) en één met $G/L = 1$ (conditie 4). Hier werden 2 verschillende debietsverhoudingen gebruikt, omdat ook hier bij $G/L = 3,5$ de debietsverhouding groter is dan de evenwichtsconstante van de bestudeerde reactie. Het theoretische model is bij $G/L = 3,5$ niet bruikbaar, waardoor het verschil in efficiëntie van de katalysator tussen beide testcondities op basis van de decontaminatiefactor zal beoordeeld worden.

Bij deze experimenten kan de deuteriumconcentratie niet gemeten worden, daarom zijn alle berekeningen gebaseerd op de metingen van de tritiumactiviteit met behulp van een vloeistofscintillatieteller.

6.4.1 Conditie 3: G/L = 3,5

In onderstaande tabel zijn de meetwaarden voor de twee uitgevoerde experimenten terug te vinden.

	G/L	In (MBq/s)	Uit (MBq/s)	Balans %	y_{in} (MBq/mol)	y_{uit} (MBq/mol)	DF	DF%
Experiment 5	2,56	0,580	0,595	2,50	170	87	1,96	48,93%
Experiment 6	3,44	0,451	0,341	-32,24	153	57	2,69	62,82%

Tabel 9: Overzicht van de meetwaarden voor deuterium en tritium bij G/L = 3,5

Wat onmiddellijk opvalt is dat er een zeer grote afwijking zit op de balans van de tweede meetperiode. Op basis van deze afwijkende balans werd er vastgesteld dat een leiding aan het slangenpompje gescheurd was. Het slangenpompje wordt gebruikt om de vloeistof bovenaan de kolommen te krijgen. Het tweede experiment werd stilgelegd en de waarden vervallen (aangeduid in het grijs in de tabel)

Bij experiment 5 zijn er geen onregelmatigheden opgevallen en was de balans in orde. Hierbij zien we dat de decontaminatiefactor die nog behaald wordt als er enkel deuterium in plaats van protium aanwezig is in de installatie, zeer klein is. De behaalde DF is meer dan een factor 1200 kleiner dan bij de testen met protium en tritium (overzicht van deze metingen in Appendix 1 in de bijlage) Wanneer we de DF van deze testen vergelijken met de testen met protium en deuterium, ziet men dat deze niet veel kleiner is, maar omdat de DF een verhouding van waarden is, is het verschil in de procentuele decontaminatie wel zeer groot (48% tov 75%). Ook hier is de kleinere DF te verklaren door het massaverschil van de isotopen. De massa van protium en tritium verhouden zich als $\frac{1}{3}$, protium en deuterium als $\frac{1}{2}$, en deuterium en tritium $\frac{2}{3}$. Aangezien het massaverschil de basis is van de isotopische uitwisseling, zal wanneer deze verhouding groter is, de reactie ook beter opgaan.

6.4.2 Conditie 4: G/L = 1

Er is één experiment uitgevoerd onder deze conditie. Hiervan zijn 2 meetwaarden genomen, de eerste werd na 24 h stabiele werking genomen, de tweede na 48 h stabiele werking.

	G/L	In (MBq/s)	Uit (MBq/s)	Balans %	y_{in} (MBq/s)	y_{uit} (MBq/s)	DF	DF%
Experiment 7: na 24 h	0,93	0,226	0,229	1,36	203	19,6	10,33	90,32
Experiment 7: na 48 h	0,92	0,216	0,224	3,34	195	0,210	928	99,89

Tabel 10: Overzicht van de meetwaarden voor deuterium en tritium bij G/L = 1:Deel 1

	Nog	Hog (cm)	HETP (cm)	k (mol/m³s)
Experiment 7: na 24 h	4,4	45,73	58,06	31,05
Experiment 7: na 48 h	18,6	10,75	13,69	131,23

Tabel 11: Overzicht van de meetwaarden voor deuterium en tritium bij G/L = 1: Deel 2

Ook bij deze reeks meetwaarden springt er onmiddellijk een onregelmatigheid in het oog. De decontaminatiefactor van de tweede meetdag is veel hoger dan die van de eerste meetdag. Toch is de balans in orde. Bij het zoeken naar een verklaring hiervoor, werd er een lek gevonden in de gasleiding tussen de twee kolommen. Via dit lek ging er veel getritieerd deuteriumgas verloren en werd omgevingslucht aangezogen. Het molair tritiumdebiet van de gasinvoer lag de tweede meetdag een factor 100 lager dan de eerste dag. Hierdoor worden de meetwaarden van meetdag 2 niet als waarheidsgetrouw aanvaard en vervallen ze (aangeduid in het grijs).

De balans van de reactie van de eerste meetdag is in orde. De decontaminatiefactor ligt een factor 5 hoger dan bij de voorwaarden van werkwijze 3. Dit is te verklaren door de drijvende kracht die hier veel groter is ($y-y_e$).

Onder de voorwaarden van deze conditie ($G/L = 1$) was het mogelijk om N_{og} , H_{og} , HETP en k te berekenen. Deze waarden kunnen een goed beeld geven over de efficiëntie en de moeilijkheid van de isotopische scheiding van deuterium en tritium.

Wanneer we de waarden van DF, N_{og} , H_{og} , HETP en k vergelijken met de waarden van de experimenten met enkel protium en tritium, zijn er grote verschillen zichtbaar (Waarden terug te vinden in Appendix 1 in de bijlage). De snelheidsconstante van de D-T uitwisseling (31,05 mol/m³s) is driemaal kleiner dan die van de H-T uitwisseling (110 mol/m³s). De reactie tussen deuterium en tritium verloopt veel trager.

De DF van deze testen is bijna 250 maal kleiner dan bij de reactie tussen protium en tritium. Bijgevolg is de reactie tussen deuterium en tritium veel minder efficiënt. Deze veronderstelling wordt bevestigd door de meetwaarden voor H_{og} en HETP.

De interferentie die onder deze conditie zou kunnen optreden met reactie 3, is niet te bepalen omdat het deuteriumgehalte niet meetbaar is. Maar omdat de G/L verhouding (= 1) bijna 3 maal groter is dan K_3 (= 0,33), vermoedt men dat deze reactie bijna niet zal opgaan.

6.5 Bestudeerde isotopische uitwisseling: Protium en Tritium

In de experimenten van conditie 5 tot en met 8 wordt de invloed van deuterium op de isotopische uitwisseling van protium en tritium bestudeerd. Afhankelijk van de meetresultaten van deze testen kan er een beter beeld gevormd worden van de bruikbaarheid van de SCK•CEN katalysator bij verhoogde deuteriumconcentratie in de uiteindelijke CECE-installatie voor JET.

Ook bij deze experimenten kan de deuteriumconcentratie niet gemeten worden. Alle berekeningen zijn gebaseerd op de metingen van de tritiumactiviteit met behulp van een vloeistofscintillatieteller.

De reactie die in hoofdzaak bestudeerd wordt bij deze testen is de isotopische uitwisseling van protium en tritium:



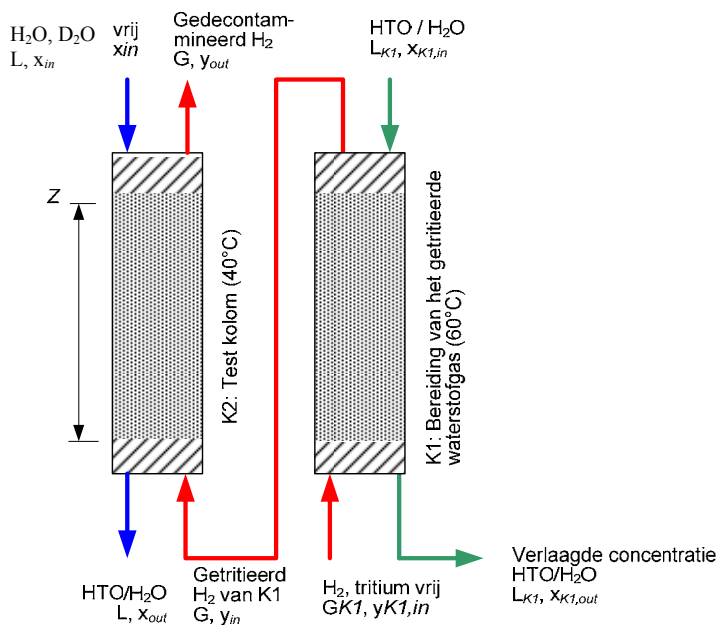
Deze uitwisseling werd reeds uitvoerig getest en beschreven in dezelfde testinstallatie in rapport JW4-FT-2.21. Een overzicht van de resultaten van deze opdracht zijn te vinden in Appendix 1 in de bijlage. Bij die experimenten werd er steeds uitgegaan van een natuurlijk gehalte deuterium in het proceswater (0,015%). Maar in realiteit zal er steeds een licht verhoogde concentratie van deuterium aanwezig zijn (0,2-0,5% D/(H+D+T)). Door het verhoogd gehalte deuterium, zullen er naast de bovenstaande reactie ook nog andere reacties kunnen plaats vinden in de testkolom. Een overzicht van alle reacties werd gegeven in 4.4.5. De twee reacties waarvan wordt gedacht dat ze naast reactie (1) het meest zullen voorkomen zijn:



De drijvende kracht van beide reacties zal zeer laag zijn omdat de debietsverhouding waarbij gewerkt wordt groter is dan beide evenwichtsconstanten bij 40°C. Bijgevolg zullen deze reacties niet goed opgaan. Er wordt verwacht dat bij lage deuteriumconcentratie (0,3%) deze reacties (5 en 6) niet veel zullen interfereren.

In de eerste kolom zal getritieerd waterstofgas geproduceerd worden, bij een temperatuur van 60°C, door onderaan tritium-vrij waterstofgas in te spuiten en bovenaan getritieerd water met een molaire activiteit van tussen 18 en 24 MBq toe te druppelen. In de testkolom vindt bij 40°C de bestudeerde reactie plaats. Onderaan zal het van in de eerste kolom geproduceerde getritieerde waterstofgas worden ingevoerd. Bovenaan wordt tritium-vrij water met een bepaald gehalte deuterium ingedruppeld. De deuteriumconcentratie zal verschillend zijn bij iedere conditie. Door deze te variëren hoopt men een beter beeld te krijgen op het verloop van de invloed van deuterium op de hoofdreactie. De debietsverhouding zal bij iedere werkwijze 3,5 blijven omdat dit de waarde is waarbij in de uiteindelijke industriële installatie zal gewerkt worden.

Een overzicht van de verschillende gas- en vloeistofstromen wordt gegeven in Figuur 18.



Figuur 18: Overzicht van gas- en vloeistofstromen bij de H-T experimenten

De vergelijking van de proeven zal gebeuren op basis van de decontaminatiefactor, omdat de waarden voor N_{og} , H_{og} , HETP en k niet kunnen berekend worden. De reactie die in hoofdzaak zal opgaan is, afhankelijk van de omstandigheden, reactie 5 of 6 en voor deze reacties is er niet voldaan aan de voorwaarden om het theoretische model te mogen gebruiken. Om de waarden N_{og} , H_{og} , HETP en k correct te berekenen, zou met de aanwezigheid van de drie verschillende isotopen van waterstof rekening moeten worden gehouden. Dit model kon niet worden toegepast omdat we de apparatuur die hiervoor nodig was, niet ter beschikking hadden.

6.5.1 Conditie 5: Aanwezigheid van 95% D₂O

Bij het experiment dat werd uitgevoerd volgens deze conditie werd er bovenaan kolom 2 water ingedruppeld met een samenstelling van 95% D₂O en 5% H₂O. Door de grote overmaat zwaar water, zal het aanwezige water reageren met een deel D₂O tot HDO volgens reactie:



Onder deze omstandigheden zullen naast de hoofdreactie vooral reactie 5 en 6 opgaan.

Onder de voorwaarden van conditie 5 werd één experiment uitgevoerd waarbij twee maal meetwaarden werden genomen. Een overzicht is te vinden in onderstaande tabel (Tabel 12):

	G/L	In (MBq/s)	Uit (MBq/s)	Balans %	y _{in} (MBq/mol)	y _{uit} (MBq/mol)	DF	DF%
Experiment 8: na 24 h	3,90	0,234	0,258	9,31	60,8	1,58	38	97,39
Experiment 8: na 48 h	3,54	0,242	0,251	3,49	62,3	0,83	75	98,66

Tabel 12: Overzicht van de meetwaarden voor protium en tritium bij 95% D₂O

De fout op de balans is voor beide meetdagen minder dan 10% en er zijn ook geen andere zichtbare onregelmatigheden opgetreden, waardoor beide reeksen meetgegevens als betrouwbaar kunnen worden beschouwd. De debietsverhouding was de eerste meetdag nogal hoog (G/L = 3,90). Daarom werd na het nemen van de stalen het vloeistofdebiet verhoogd.

Wat opvalt is een groot verschil in de decontaminatiefactor als gevolg van het verschil in de debietsverhouding.

	G (mol/s)	L (mol/s)	G/L	y _{in} (MBq/mol)	y _{uit} (MBq/mol)	DF
Experiment 8: na 24 h	0,00386	0,00099	3,90	60,8	1,58	38
Experiment 8: na 48 h	0,00388	0,00109	3,54	62,3	0,83	75

Tabel 13: Extra meetwaarden van de H-T uitwisseling bij 95% D₂O

G staat voor het totale gasdebiet dat onderaan kolom 2 wordt ingevoerd en L voor het totale vloeistofdebiet dat bovenaan kolom 2 wordt ingedruppeld. De molaire activiteit van het gas dat bovenaan kolom 2 wordt ingevoerd (y_{in}) is op beide meetdagen bijna gelijk. Het verschil zit in het vloeistofdebiet dat werd verhoogd. Dit heeft invloed op de decontaminatiefactor

want als er meer vloeistof door de kolom stroomt verschuift het evenwicht van de hoofdreactie (reactie 4) naar rechts waardoor y_{uit} (de molaire activiteit van het gas dat kolom 2 verlaat) lager is. Door deze verschuiving werd er meer tritium uit het gas onttrokken, waardoor de decontaminatiefactor van de tweede meetdag veel hoger ligt. Procentueel gezien is dit verschil echter minder dan 2%.

Het is interessant om de decontaminatiefactor van dit experiment met aanwezigheid van 95% D₂O te vergelijken met de experimenten van conditie 3, om te kijken wat de invloed is van de aanwezigheid van een weinig protium. De aanwezigheid van het zeer laag gehalte aan HDO en H₂O geeft een zeer groot verschil in de decontaminatiefactor. Deze was bij het experiment volgens conditie 3 maar 1,96 en bij dit experiment 75 (genomen bij de G/L verhouding die het dichtste bij elkaar lagen). Dit is meer dan 38 maal groter. De aanwezigheid van een weinig protium heeft dus een zeer grote invloed op de decontaminatiefactor. Het weinig aanwezige protium zal makkelijker een actieve plaats krijgen op de katalysator.

6.5.2 Conditie 6: Aanwezigheid van 10% D₂O

Onder deze conditie werd één experiment uitgevoerd waarvan er twee dagen meetwaarden werden genomen. Dit experiment is identiek uitgevoerd aan het experiment onder conditie 5 met uitzondering van de deuteriumconcentratie in het water dat bovenaan de testkolom (K2) ingevoerd wordt. Het water is samengesteld uit 10% D₂O en 90% H₂O. De vloeistof die bovenaan in de kolom druppelt zal hoofdzakelijk H₂O en HDO bevatten, omdat door de grote overmaat aan H₂O, al het D₂O (op een verwaarloosbare hoeveelheid na) zal reageren tot HDO (Het evenwicht van reactie 7 wordt door de overmaat H₂O naar rechts geduwd). Hierdoor zullen onder deze werkwijze vooral reactie 4 en reactie 5 in de testkolom (K2) opgaan.

Een overzicht van de meetwaarden is te vinden in Tabel 14

	G/L	In (MBq/s)	Uit (MBq/s)	Balans %	y_{in} (MBq/mol)	y_{uit} (MBq/mol)	DF	DF%
Experiment 9: na 24 h	3,31	0,235	0,250	6,11	61,0	0,304	201	99,5
Experiment 9: na 48 h	3,26	0,233	0,254	8,12	60,8	0,505	120	99,2

Tabel 14: Overzicht van de meetwaarden voor protium en tritium bij 10% D₂O

Bij beide reacties was de balans in orde en zijn er tijdens het verloop van het experiment geen onregelmatigheden vastgesteld. Hierdoor worden beide reeksen meetwaarden als representatief beschouwd.

Wat opvalt is het grote verschil in de decontaminatiefactor tussen de twee meetdagen. Als we naar de gegevens kijken in Tabel 15 zien we dat het vloeistofdebiet en het gasdebiet voor beide dagen bijna gelijk waren. Ook de molaire activiteit van het gas dat in kolom 2 werd ingebracht was gelijk. Er is enkel een zeer groot verschil in de molaire activiteit van het gas dat kolom 2 verlaat. Een verklaring hiervoor werd niet gevonden.

	G (mol/s)	L (mol/s)	G/L	y_{in} (MBq/mol)	y_{uit} (MBq/mol)	DF
Experiment 9: na 24 h	0,385	0,00116	3,31	61,0	0,304	201
Experiment 9: na 48 h	0,00383	0,00118	3,26	60,8	0,505	120

Tabel 15: Extra meetwaarden van de H-T uitwisseling bij 10% D₂O

Omdat de decontaminatiefactoren zo ver uit elkaar liggen, wordt de verdere bespreking gedaan met de gemiddelde DF met een betrouwbaarheidsinterval van 95% dat door de spreiding van de meetresultaten zeer breed is. Dit geeft: (161 ± 114) .

Wanneer we de DF van dit experiment vergelijken met die van het experiment volgens conditie 5 (95% D₂O) en conditie 3 (100% D₂O), zien we dat bij ongeveer dezelfde debietsverhoudingen (G/L), de DF van conditie 5 (75) bijna 10 maal kleiner is. Dit is weinig in vergelijking met het verschil in DF tussen conditie 3 (1,96) en 5, waar het verschil meer dan 38 maal is. Hierbij zien we dat de aanwezigheid van een weinig protium zeer veel verschil maakt in de decontaminatiefactor, maar dat wanneer dat gehalte blijft stijgen, de DF niet lineair mee stijgt. Met andere woorden, zal de katalysator MO1254 voor de uitwisseling van protium en deuterium sterk vergiftigd worden in aanwezigheid van een weinig protium.

Omdat de DF exponentieel is, is het beter naar de procentuele decontaminatiefactor te kijken. Hierbij merken we een stijging op van 49% van conditie 3 naar 98% onder conditie 5 naar 99% bij conditie 6. Of er nu 5% H₂O of 90% H₂O aanwezig was, dit gaf maar iets meer dan 1% verschil in de decontaminatie.

6.5.3 Conditie 7: Aanwezigheid van 0,3% D₂O

Het experiment dat onder deze condities werd uitgevoerd is het meest waarheidsgetrouw omdat volgens onderzoek door het FzK het deuteriumgehalte in het proceswater van JET tussen 0,2 en 0,5% D/(H+D+T) is. Onder deze conditie werd één experiment uitgevoerd waarvan op twee opeenvolgende dagen meetwaarden werden genomen.

Het experiment is identiek aan die van conditie 5, 6 en 8, uitgezonderd dat het volumeprocent D₂O in de vloeistofvoeding van de testkolom 0,3% is. De reacties die zullen opgaan in de testkolom (K2) zijn reactie 4 en 5, want het aanwezige D₂O zal door de grote overmaat aan H₂O zo goed als volledig naar HDO worden omgezet. (zie reactie 7).

In Tabel 16 is een overzicht gegeven van de belangrijkste resultaten van de twee meetdagen.

	G/L	In (MBq/s)	Uit (MBq/s)	Balans %	Y _{in} (MBq/mol)	Y _{uit} (MBq/mol)	DF	DF%
Experiment 10: na 24 h	2,99	0,277	0,279	0,84	78,1	0,494	158	99,4
Experiment 10: na 48 h	3,01	0,282	0,279	-1,09	79,8	0,480	166	99,4

Tabel 16: Overzicht van de meetwaarden voor protium en tritium bij 0,3% D₂O

Tijdens dit experiment werden geen fouten van de apparatuur of afwijkende meetwaarden vastgesteld. Ook de balans is voor beide dagen in orde. Hierdoor worden beide reeksen meetwaarden als representatief beschouwd.

De decontaminatiefactor die behaald werd op beide meetdagen is bijna dezelfde als de gemiddelde waarde van de decontaminatiefactor bij werkwijze 6. Dit lijkt misschien op het eerste zicht vreemd omdat 0,3 v/v % deuterium maar zeer weinig lijkt, maar als je de aanwezige concentratie van deuterium (0,35 mol D/l) met de maximaal aanwezige concentratie van tritium vergelijkt (12 µmol T/l), ziet men dat er nog steeds een grote overmaat deuterium aanwezig is. Er wordt aangenomen dat de nog grote hoeveelheid aanwezige deuterium een deel van de actieve plaatsen van de katalysator in beslag neemt, waardoor de decontaminatiefactor laag blijft.

6.5.4 Conditie 8: Aanwezigheid van 0,015% D₂O

Onder deze conditie: G/L = 3,5 en natuurlijk gehalte deuterium (0,015%), werd één experiment uitgevoerd, waarvan 1 reeks meetwaarden werd genomen. Dit experiment werd uitgevoerd als controle voor de werking van de katalysator. Door de resultaten van dit experiment met die van rapport JW4-FT-2.21 te vergelijken, kan men eventuele onregelmatigheden opsporen en kijken of de werking nog steeds optimaal is.

De resultaten van de test zijn te vinden in Tabel 17:

	G/L	In (MBq/s)	Uit (MBq/s)	Balans %	y_{in} (MBq/mol)	y_{uit} (MBq/mol)	DF	DF%
Experiment 11: na 24 h	2,64	0,131	0,129	-2,00	37,7	0,022	1713	99,94

Tabel 17: Overzicht van de meetwaarden voor protium en tritium bij natuurlijke abundantie D₂O: Deel 1

	Nog	Hog (cm)	HETP (cm)	k (mol/m ³ s)
Experiment 11: na 24 h	13,2	15,2	22,29	73,44

Tabel 18: Overzicht van de meetwaarden voor protium en tritium bij natuurlijke abundantie D₂O: Deel 2

De verhouding van de debieten is wat aan de lage kant, maar de drijvende kracht van reactie 1 is hierbij zeker hoog genoeg om voor een goede decontaminatie te zorgen. Ook is er voldaan aan de voorwaarden om N_{og} , H_{og} , HETP en k te berekenen.

Wanneer er naar de balans gekeken wordt, ziet men dat deze in orde is. Ook werden er geen fouten of onregelmatigheden vastgesteld tijdens het verloop van het experiment. Hierdoor wordt deze reeks meetwaarden als representatief beschouwd.

Onder de voorwaarde van deze conditie konden k, H_{og} , N_{og} en HETP wel worden berekend, omdat de hoofdreactie die zal opgaan, de te onderzoeken isotopische uitwisseling is (vgl 4). Als we nu de waarden voor DF, k, H_{og} , en HETP gaan vergelijken met de experimenten uitgevoerd onder opdracht JW4-FT-2.21, (zie Appendix 1) stelt men vergelijkbare waarden vast voor de decontaminatiefactor. Deze is aan de lage kant, maar valt door de grote spreiding van de DF onder opdracht JW4-FT-2.21, ruim binnen het 95% betrouwbaarheidsinterval. Wanneer we nu de waarden van k, H_{og} , en HETP gaan vergelijken, stuiten we toch op een aantal eigenaardigheden. Aan de H_{og} , en dus ook de HETP, zien we dat die veel hoger liggen, wat erop wijst dat de efficiëntie veel lager was. Ook de waarde voor de snelheidsconstante (73 mol/m³s) valt ver buiten het betrouwbaarheidsinterval van 95%: (110 ± 15) mol/m³s. De kans dat bij een goed verloop van de proef maar zo'n kleine snelheidsconstante wordt verkregen is minder dan 1%. Hieruit wordt besloten dat bij dit experiment, ondanks dat de veertjes geëtt werden en de katalysator veelvoudig gespoeld werd, er nog steeds een verhoogde concentratie deuterium aanwezig moet zijn geweest die een deel van de actieve plaatsen op de katalysator innam.

De waarden voor N_{og} , H_{og} , HETP en k werden niet berekend omdat de reactie die vooral zal optreden door de nog steeds hoge concentratie aan deuterium niet de hoofdreactie is, zoals oorspronkelijk gedacht, maar reactie 2. Voor deze reactie is onder de voorwaarden van deze conditie niet voldaan om het theoretische model te gebruiken. Om deze volledig correct te kunnen berekenen, zou er ook hier rekening moeten gehouden worden met de aanwezigheid van de drie verschillende isotopen van waterstof, maar deze konden niet worden gemeten.

6.6 Bespreking van de resultaten

De meetwaarden van de experimenten die volgens de verschillende condities werden uitgevoerd, worden vergeleken met de meetresultaten van uit het verslag van opdracht JW4-FT-2.21. Hierbij werd de uitwisseling van protium en tritium uitvoerig bestudeerd in dezelfde testopstelling en onder gelijkaardige condities. De resultaten van deze experimenten zijn terug te vinden achteraan in Appendix 1. Een overzicht van alle meetresultaten volgens de verschillende condities zijn terug te vinden in Appendix 3.

6.6.1 Isotopische uitwisseling van protium en deuterium

Bij de bestudering van de isotopische uitwisseling tussen protium en deuterium, was onder conditie 1 ($G/L = 3,5$) de drijvende kracht van de isotopische uitwisseling zeer klein, omdat in verhouding met de evenwichtsconstante, het vloeistofdebiet te klein was om al het aanwezige deuterium uit het gas te verwijderen. Hierdoor was de invloed van de verandering van G/L op de decontaminatiefactor veel groter dan bij onder de voorwaarden van conditie 2 ($G/L = 1$) waar het vloeistofdebiet steeds groot genoeg was. Wanneer de DF van beide modulussen wordt vergeleken, ziet men dat de reactie veel beter zal opgaan als G/L kleiner is dan K , wat wil zeggen dat er veel meer actieve plaatsen op de katalysator ingenomen worden op dat moment. In de uiteindelijke installatie zal $G/L = 3,5$ waarbij kleine afwijkingen van de debietsverhoudingen dan een grote invloed kunnen hebben op de DF en reactiesnelheid van deze isotopische uitwisseling.

De waarden voor k , N_{og} , H_{og} , en HETP gevonden onder conditie 1 moeten met de nodige omzichtigheid worden behandeld. Ook al waren ze te berekenen, er was niet aan de voorwaarden van het model voldaan. Wanneer we de waarden toch vergelijken, merken we een groot verschil op in de waarden voor HETP en k . Het verschil kan verklaard worden vanuit de formule (zie Berekeningen in Appendix 2). Het verschil tussen G/L en K is veel groter bij $G/L = 1$. De formule gaat er van uit dat de reactie bij $G/L = 3,5$ aan evenwichtsvoorwaarden voldoet. Door het grote verschil met de K bij $G/L = 1$, kan er

verondersteld worden dat voor reactie bij $G/L = 3,5$ het vloeistofdebiet niet groot genoeg was om al het aanwezige deuterium uit het gas te verwijderen.

6.6.2 Isotopische uitwisseling van deuterium en tritium

Wanneer de decontaminatiefactor van de experimenten van conditie 3 (1,96) met die van het verslag van opdracht JW4-FT-2.21 wordt vergeleken (2448 ± 1035), ziet men dat de decontaminatiefactor hier een factor 1200 kleiner dan bij de vroegere testen met protium en tritium. Deze reactie zal in de uiteindelijke testinstallatie zeer slecht gekatalyseerd worden.

Wanneer naar de meetwaarden van de experimenten bij $G/L = 1$ wordt gekeken, ziet men onmiddellijk dat de DF (10,33) vijf maal groter is dan bij $G/L = 3,5$. Onder deze voorwaarden kunnen N_{og} , H_{og} , HETP en k berekend worden. Hierbij zien we aan N_{og} , H_{og} en HETP dat deze allemaal wijzen op een lagere efficiëntie van de reactie dan bij H-T. Ook de reactiesnelheid van de D-T reactie (31,05) is een factor 3 lager dan de H-T reactie (110 ± 8). Deze trend was te voorspellen als er gekeken wordt naar de drijvende kracht (thermodynamisch) achter de isotopische uitwisseling. De drijvende kracht is het massaverschil tussen de isotopen. Bij de H-D uitwisseling is D dubbel zo zwaar als H, terwijl bij de D-T uitwisseling T maar een derde zwaarder is. De drijvende kracht achter de D-T uitwisseling zal kleiner zijn, wat wordt bevestigd in de DF (10,33 tov 43,92).

6.6.3 Isotopische uitwisseling van protium en tritium

In bovenstaande testen met H-D en D-T zagen we dat deze reacties niet goed opgingen en niet sterk gekatalyseerd werden. De gemiddelde DF onder conditie 1 is 4,58 en onder conditie 3 1,96. Toch hinderen deze reacties fel de uitwisseling tussen tritium en protium zoals te zien is aan het verschil in DF bij 0,015% en 0,3v/v% ($D_2O/(D_2O+H_2O)$).

Er is een zeer groot verschil in de DF wanneer er totaal geen H (100% D_2O , conditie 3) aanwezig is, of al 5 v/v% H_2O (95% D_2O). De DF is bijna een factor 50 groter doordat het aanwezige deuterium een groot deel van de actieve plaatsen zal innemen op de katalysator.

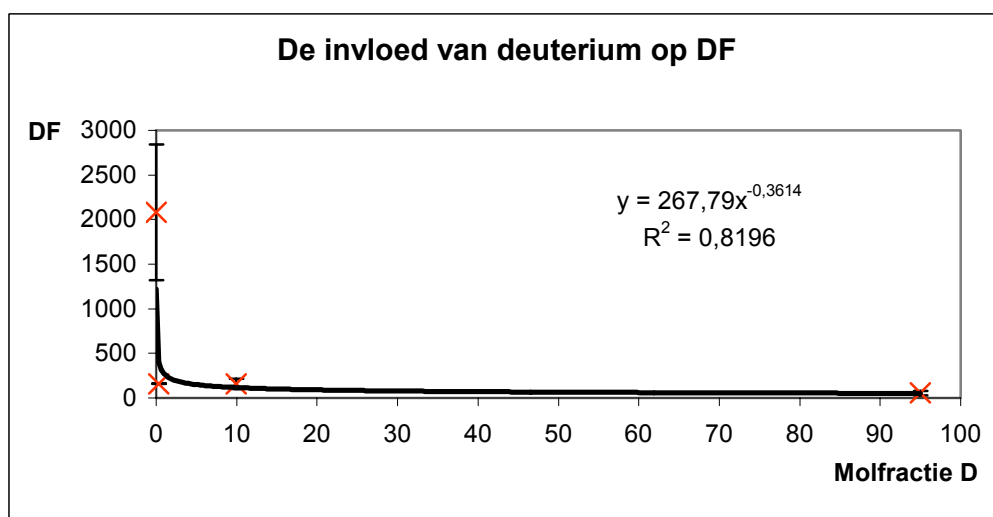
0,3 v/v% ($D_2O/(D_2O+H_2O)$) lijkt weinig, maar wanneer we het laagst aanwezige deuterium (0,35 mol D/l) gehalte gaan vergelijken met het hoogst aanwezige tritiumgehalte (12 μ mol T/l), zien we dat het deuteriumgehalte meer dan 25000 maal hoger is dan het tritiumgehalte. Hierdoor zal er voor het aanwezige tritium een zeer sterke competitie zijn met het deuterium voor de actieve plaatsen op de katalysator (MO1254). Dit verklaart waarom deuterium hier zo'n grote invloed heeft.

De waarden voor N_{og} , H_{og} , HETP en k konden bij alle werkwijzen waar er 3 verschillende isotopen van waterstof aanwezig waren (met een overmaat van deuterium ten opzichte van tritium), niet berekend worden omdat de juiste meetapparatuur niet aanwezig was. Daarom zullen de drie verschillende testen (0,3-10-95% $D_2O/(D_2O+H_2O)$) op basis van de berekende decontaminatiefactor vergeleken worden.

$v/v\%$ $\frac{D_2O}{(H_2O+D_2O)}$	$\% \frac{D}{(H+D+T)}$	DF	95% BI
0,015	0,015	2080	760
0,3	0,313	159	2,8
10	9,962	160,5	57
95	94,973	56,5	26

Tabel 19: Overzicht v/v% D_2O , molfractie en overeenkomstige DF

Wanneer we de decontaminatiefactoren van werkwijze 5, 6, 7, (zie Tabel 19) en de gemiddelde DF van JW4-FT-2.21 op een grafiek zetten bekommen we volgende figuur.



Figuur 19: Invloed van de molfractie D ($D/(H+D+T)$) op de decontaminatiefactor

De best passende grafiek die het verloop van de decontaminatiefactor (y) bij de verschillende % molfracties D (x) beschrijft, voldoet aan volgende vergelijking:

$$y = 267,79 \cdot x^{-0,3614}$$

Deze grafiek geeft slechts een trend aan die bevestigd wordt door de meetresultaten. Om zekerder te zijn van het verloop zouden er meer experimenten moeten worden uitgevoerd, en dan vooral in het gebied van de industriële deuteriumconcentratie.

De regressie van deze grafiek is 81,96%. Dit wil zeggen dat er nog een relatieve fout van 18,04% is. De 95% betrouwbaarheidsintervallen zijn uitgezet op de meetwaarden, maar slecht zichtbaar, toch ligt de grafiek overal erbinnen.

6.7 Conclusie

Door de experimenten, uitgevoerd om de invloed van verschillende concentraties aan deuterium op de isotopische uitwisseling tussen protium en tritium te bestuderen, werd aangetoond dat er een verband is tussen de decontaminatiefactor (y) en de procentuele molfractie $D/(H+D+T)$ (x). Dit verband beantwoordt aan de volgende vergelijking:

$$y = 267,79 \cdot x^{-0,3614}$$

x = % molfractie D: $D/(H+D+T)$
 y = behaalde decontaminatiefactor

Zo blijkt bijvoorbeeld dat bij het experiment met 0,3% D_2O de decontaminatiefactor ongeveer 10 maal kleiner is dan deze bekomen bij een natuurlijk gehalte aan deuterium (0,015%).

Aan de andere kant lijkt men te kunnen besluiten uit de experimenten met enkel H/D en D/T dat de uitwisseling van deuterium niet zo snel verloopt, wat zich uit in een lage snelheidsconstante. Maar gezien het feit dat zelfs bij zeer lage 0,3 % D_2O concentraties de deuterium concentratie meer dan 25000 keer groter is dan de tritium concentratie zal er toch een sterke competitie zijn voor de actieve plaatsen op de katalysator.

Het is duidelijk dat deuterium een niet te verwaarlozen invloed heeft op de afscheiding van tritium. Verder onderzoek, gebruikmakend van een meer volledige modellering samen met een uitbreiding van de analysecapaciteiten, zou deze trend moeten bevestigen. Vooral extra metingen tussen de 0 en 2 v/v% $D_2O/(H_2O+D_2O)$ zouden een beter beeld kunnen geven over de invloed van deuterium in het gebied van de meest waarschijnlijke industriële concentraties.

Appendix 1: Overzicht meetwaarden opdracht JW4-FT-2.21

testnr	DF	Hog cm	HETP cm	k mol/m ³ s
1	2632	9,9	13,8	115,7
2	2152	11,8	16,5	96,7
3	1602	12	16,6	95,8
4	1476	9,4	12,9	121,7
5	2615	10,9	15,4	105,2
6	5352	9,5	13,7	120,2
7	3967	9,7	14,1	115,6
8	2355	10,3	14,6	111,2
9	1835	10,6	15,1	107,7
10	2045	10	14,2	113,9
11	1907	10,9	15,4	104,9
12	2491	10,3	14,5	111,1
13	2003	10,3	14,5	111
14	1847	10,8	15,3	105,8
gemiddelde	2448,5	10,5	15	110
St Dev	1035,9	0,8	1	8

Tabel 20: Overzicht van de meetwaarden uit het rapport van opdracht JW4-FT-2.21

Appendix 2: Berekeningen

De berekeningen van G/L , DF , N_{og} , H_{og} , $HETP$, k zijn bij al de verschillende testmodulussen hetzelfde, maar de berekeningen die erachter schuil gaan, kunnen iets verschillen omdat er met andere isotopen wordt gewerkt.

A2.1 Algemeen

$$\begin{aligned} G/L_{Tot} & \quad G = \text{molaire gasdebiet} \\ & \quad L_{Tot} = \text{Totale molaire vloeistofdebiet bovenaan kolom 2} \\ & \quad \quad = \text{molaire vloeistofdebiet} + \text{terugloop condensator} \end{aligned}$$

In en Uit staan in de proeven met enkel protium en deuterium voor het totaal aantal mol deuterium dat er per seconde de testkolom in komt, respectievelijk verlaat. In de proeven waar tritium aanwezig is, staat het altijd voor de totale activiteit tritium dat de testkolom inloopt, respectievelijk verlaat.

$$\begin{aligned} In & = y_{in} \times G \\ Balans & = 1 - In/Uit \quad \quad \quad Uit = (V_{Tot-onderaan-K2} \times x_{uit}) + (G \times y_{uit}) \\ & \quad \quad \quad \text{Een afwijking van minder dan 10\% wordt bekeken als een goede} \\ & \quad \quad \quad \text{werking van de installatie.} \end{aligned}$$

$$DF = \frac{y_{in}}{y_{uit}}$$

$$N_{og} = \frac{y_{in} - y_{uit}}{\frac{(y - y_e)_{in} - (y - y_e)_{uit}}{\ln \frac{(y - y_e)_{in}}{(y - y_e)_{uit}}}}$$

$$y_{in,e} = \frac{x_{uit}}{K}$$

$$y_{uit,e} = \frac{x_{in}}{K}$$

$$H_{og} = \frac{Z}{N_{og}} [cm]$$

Z = hoogte van de kolom gevuld met katalysator en veertjes = 2 m

$$HETP = H_{og} \cdot \frac{\ln \left(\frac{K}{G/L} \right)}{1 - \frac{G/L}{K}} [cm]$$

$$k = \frac{G}{H_{og} \times \pi \times r^2} \times 10^6 \left[\frac{mol}{m^3 s} \right]$$

r = straal van de kolom gevuld met katalysator en veertjes = 1 cm
 10^6 = omrekenfactor van cm^3 naar m^3

y_{in} = de concentratie deuterium of de tritiumactiviteit in het gas onderaan de testkolom

y_{uit} = de concentratie deuterium of de tritiumactiviteit in het gas onderaan de testkolom

x_{in} = de concentratie deuterium of de tritiumactiviteit in de vloeistof bovenaan de testkolom

x_{uit} = de concentratie deuterium of de tritiumactiviteit in de vloeistof onderaan de testkolom

K = evenwichtsconstante van de meest voorkomende reactie

De berekening van verschillende van deze waarden is sterk afhankelijk van de gebruikte testmodulus. Hieronder zullen per testmodulus de verschillende berekeningswijzen worden opgesomd.

A2.1.1 Berekeningen condities 1 en 2

Het gasdebiet voor kolom 2 wordt gemeten in l/min.

$$G = \frac{\text{gasdebiet} \cdot K_2 \times p}{R \times T \times 60 \frac{s}{\text{min}} \times 1000 \frac{l}{m^3}} \left[\frac{\text{mol}}{s} \right]$$

p = standaard druk = 101325 Pa
 R = gasconstante = 8,314 j/mol K
 T = Standaard temperatuur = 275,15 K

Het totale molaire vloeistofdebiet (L) bovenaan kolom 2 bestaat uit het vloeistofdebiet dat door de kolom wordt gepompt (l) + de terugloop uit de condensator (l_v). Het vloeistofdebiet wordt gemeten in g/min en als volgt berekend:

$$L = l + l_v$$

$$l = \frac{\text{vloeistofdebiet} \cdot K_2}{MM(H_2O) \times 60 \frac{s}{\text{min}}} \left[\frac{\text{mol}}{s} \right]$$

$$l_v = \frac{[\text{dampspanning}(40^\circ\text{C}) - \text{dampspanning}(5^\circ\text{C})] \times \text{gasdebiet} \cdot K_2}{MM(H_2O) \times 60 \frac{s}{\text{min}} \times 1000 \frac{l}{m^3}} \left[\frac{\text{mol}}{s} \right]$$

Dampspanning bij 40°C = 50,67 g/m³

Dampspanning bij 5°C = 6,79 g/m³

De waarden voor y_{in} , y_{uit} , x_{in} en x_{uit} worden berekend aan de hand van de ijklijn opgesteld voor protium en deuterium die in alinea A2.2 van de berekeningen staat beschreven.

A2.1.2 Berekeningen condities 3 en 4

Het gasdebiet van kolom 2 wordt gemeten in l/min:

$$G = \frac{\text{gasdebiet} \cdot K_2 \times p}{R \times T \times 60 \frac{s}{\text{min}} \times 1000 \frac{l}{m^3}} \left[\frac{\text{mol}}{s} \right]$$

p = standaard druk = 101325 Pa
 R = gasconstante = 8,314 j/mol K
 T = Standaard temperatuur = 275,15 K

Het vloeistofdebiet bovenaan kolom 2 wordt gemeten in g/min:

$$L = l + l_v$$

$$\text{Dampspanning bij } 40^\circ\text{C} = 50,67 \text{ g/m}^3$$

$$\text{Dampspanning bij } 5^\circ\text{C} = 6,79 \text{ g/m}^3$$

$$l = \frac{\text{vloeistofdebiet} \cdot K_2}{MM(D_2O) \times 60 \text{ s/min}} \left[\frac{\text{mol}}{\text{s}} \right]$$

$$l_v = \frac{[\text{dampspanning}(40^\circ\text{C}) - \text{dampspanning}(5^\circ\text{C})] \times \text{gasdebiet} \cdot K_2}{MM(D_2O) \times 60 \text{ s/min} \times 1000 \text{ l/m}^3} \left[\frac{\text{mol}}{\text{s}} \right]$$

Voor de berekening van y_{in} , y_{uit} , x_{in} en x_{uit} moet er rekening gehouden worden met de molaire massa en de dichtheid van D_2O . Ook zal er met een verdunningsfactor rekening gehouden worden. De vloeistofscintillator meet de tritiumactiviteit in DPM of desintegraties per minuut. Deze worden omgerekend naar bequerel. De vloeistofstalen onderaan kolom 2 en de gasstalen bovenaan kolom 2, zijn sterk actief. Om bij de metingen van deze stalen geen overbelasting van de vloeistofscintillator te veroorzaken, worden deze sterk verdund. De verdunningsfactor die hierbij wordt gebruikt is 8820. Het gas dat kolom 2 verlaat is minder actief en wordt minder sterk verdund. Bij minder actieve stalen wordt verdunningsfactor 20 gebruikt. De meting van het blancostaal registreerde 66 DPM.

$$\text{Blanco} = 66 \text{ DPM}$$

$$x_{in} = 0 \text{ Bq/mol} = \text{geen activiteit aanwezig in de vloeistofvoeding}$$

$$x_{uit} = \frac{(\text{Meting} - \text{Blanco}) \times 8820 \times MM(D_2O)}{\rho(D_2O) \times 60 \text{ DPM/Bq}}$$

$$y_{in} = \frac{(\text{Meting} - \text{Blanco}) \times 8820 \times MM(D_2O)}{\rho(D_2O) \times 60 \text{ DPM/Bq}}$$

$$\text{Bij testmodulus 3: } y_{uit} = \frac{(\text{Meting} - \text{Blanco}) \times 8820 \times MM(D_2O)}{\rho(D_2O) \times 60 \text{ DPM/Bq}}$$

$$\text{Bij testmodulus 4: } y_{uit} = \frac{(\text{Meting} - \text{Blanco}) \times 20 \times MM(D_2O)}{\rho(D_2O) \times 60 \text{ DPM/Bq}}$$

A2.1.3 Berekeningen condities 5 tot en met 7

Het gasdebiet van kolom 2 wordt gemeten in l/min:

$$G = \frac{\text{gasdebiet} \cdot K_2 \cdot p}{R \times T \times 60 \text{ s/min} \times 1000 \text{ l/m}^3} \left[\frac{\text{mol}}{\text{s}} \right]$$

$$p = \text{standaard druk} = 101325 \text{ Pa}$$

$$R = \text{gasconstante} = 8,314 \text{ j/mol K}$$

$$T = \text{Standaard temperatuur} = 275,15 \text{ K}$$

Het vloeistofdebiet bovenaan kolom 2 wordt gemeten in g/min. Ook hier bestaat het totale molaire vloeistofdebiet bovenaan de testkolom uit twee factoren: $L = l + l_v$. De berekening van l is door het mengsel van H_2O en D_2O dat bovenaan wordt ingevoerd, veranderd. De meetwaarden die worden gebruikt in het onderstaande voorbeeld zijn afkomstig van experiment 9 na 24h stabiele werking uit conditie 6.

De vloeistofvoorraad voor kolom 2: 1,043 g/min

Stel: Tijd = 1min en X = totale volume vloeistof

$$m_{\text{vloeistof}} = 1,043 \text{ g} = (10\% \times \rho(D_2O) \times X) + (90\% \times \rho(H_2O) \times X)$$

$$X = 1,032 \text{ ml}$$

$$\text{Vol}(D_2O) = 10\% \times 1,032 \text{ ml} = 0,103 \text{ ml}$$

$$m(D_2O) = 0,103 \text{ ml} \times \rho(D_2O) = 0,114 \text{ g}$$

$$n(D_2O) = \frac{0,114 \text{ g}}{MM(D_2O)} = 0,0057 \text{ mol}$$

$$\text{Vol}(H_2O) = 90\% \times 1,032 \text{ ml} = 0,929 \text{ ml}$$

$$m(H_2O) = 0,929 \text{ ml} \times \rho(H_2O) = 0,929 \text{ g}$$

$$n(H_2O) = \frac{0,929 \text{ g}}{MM(H_2O)} = 0,0516 \text{ mol}$$

$$n(D_2O) = \frac{0,0057 \text{ mol}}{60 \frac{\text{s}}{\text{min}}} = 9,496 \cdot 10^{-5} \text{ mol/s}$$

Stel: Tijd = 1s:

$$n(H_2O) = \frac{0,0516 \text{ mol}}{60 \frac{\text{s}}{\text{min}}} = 8,596 \cdot 10^{-4} \text{ mol/s}$$

$$\text{Het molaire debiet} = l = 9,496 \cdot 10^{-5} \text{ mol/s} + 8,596 \cdot 10^{-4} \text{ mol/s} = 9,546 \cdot 10^{-4} \text{ mol/s}$$

De molaire massa van de vloeistof die terugloopt uit de condensator is niet gekend. Deze wordt als benadering gelijk gesteld aan de molaire massa van de vloeistof die bovenaan in de testkolom drupt.

$$MM = 90\% \times MM(H_2O) + 10\% \times MM(D_2O) = 18,21185 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$$

$$L = l + l_v = 9,546 \cdot 10^{-4} \text{ mol/s} + \frac{[\text{dampspanning}(40^\circ\text{C}) - \text{dampspanning}(5^\circ\text{C})] \times \text{gasdebiet} \cdot K_2}{18,21185 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \times 60 \frac{\text{s}}{\text{min}} \times 1000 \frac{\text{l}}{\text{m}^3}} \left[\frac{\text{mol}}{\text{s}} \right]$$

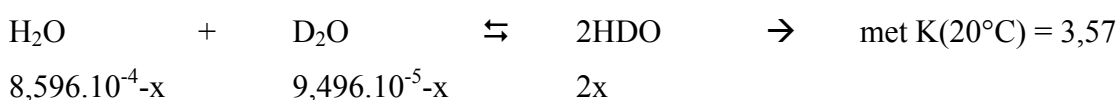
$$\text{Dampspanning bij } 40^\circ\text{C} = 50,67 \text{ g/m}^3$$

$$\text{Dampspanning bij } 5^\circ\text{C} = 6,79 \text{ g/m}^3$$

De berekeningen voor x_{in} , x_{uit} , y_{in} en y_{uit} verschillen van de voorgaande metingen omwille van een aantal redenen:

- Om de dichtheid te bepalen van het vloeistofstaal onderaan kolom 2, werd er 5 ml van gewogen. De dichtheid wordt bekomen door de massa door het aantal ml te delen;
- Om de juiste molaire massa van het vloeistofstaal onderaan kolom 2 te bepalen en de samenstelling van het gas na kolom 2, werden gegevens gebruikt uit theoretische berekeningen. Deze berekeningen worden hieronder gegeven. De meetwaarden die worden gebruikt zijn gebaseerd op de resultaten van de berekeningen hierboven. De theoretische berekeningen werden getoetst aan experimentele metingen. De vergelijking van beide zijn terug te vinden in alinea A2.3 van de berekeningen.
- De verdunningsfactoren zijn 8820 voor sterk actieve stalen en 20 voor licht actieve stalen
- Blanco = 50 DPM.

De reactie die bij het mengen van de H_2O met D_2O zal opgaan is:



De concentratie van HDO in evenwicht vinden we via:

$$K = \frac{[HDO]^2}{[H_2O][D_2O]}$$

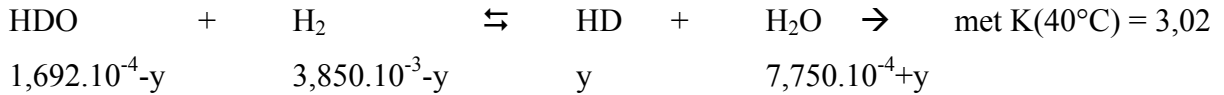
$$3,57 = \frac{[2x]^2}{[8,596 \cdot 10^{-4} - x][9,496 \cdot 10^{-5} - x]}$$

$$0,43x^2 + 3,408 \cdot 10^{-3}x - 2,910 \cdot 10^{-7} = 0$$

$$x = 8,461 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$$

$$\begin{array}{l}
 [HDO]_{tussen} = 1,692 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \\
 [D_2O]_{eind} = 1,035 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \\
 [H_2O]_{tussen} = 7,750 \cdot 10^{-4} \text{ mol}
 \end{array}$$

In de kolom zal er deuterium worden uitgewisseld tussen vloeistof en gas in volgende reactie:



$$K = \frac{[\text{H}_2\text{O}][\text{HD}]}{[\text{HDO}][\text{H}_2]}$$

$$3,02 = \frac{y \cdot [7,750 \cdot 10^{-4} + y]}{[1,692 \cdot 10^{-4} - y][3,850 \cdot 10^{-3} - y]}$$

$$2,02x^2 + 6,360 \cdot 10^{-3}x - 6,520 \cdot 10^{-7} = 0$$

$$x = 9,931 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$$

$$[\text{HD}] = 9,931 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$$

$$[\text{HDO}]_{\text{eind}} = 6,991 \cdot 10^{-5} \text{ mol} = 7,32\%$$

$$[\text{D}_2\text{O}]_{\text{eind}} = 1,035 \cdot 10^{-5} \text{ mol} = 1,08\%$$

$$[\text{H}_2\text{O}]_{\text{eind}} = 8,743 \cdot 10^{-4} \text{ mol} = 91,6\%$$

$x_{\text{in}} = 0 \text{ Bq/mol} = \text{geen activiteit aanwezig in de vloeistofvoeding}$

$$x_{\text{uit}} = \frac{[\text{Meting} - \text{Blanco}] \times 8820 \times [(0,916 \cdot \text{MM}(\text{H}_2\text{O})) + (0,0732 \cdot \text{MM}(\text{HDO})) + (0,0108 \cdot \text{MM}(\text{D}_2\text{O}))]}{5,0174 \frac{\text{g}}{\text{ml}} \times 60 \frac{\text{DPM}}{\text{Bq}}}$$

$$y_{\text{in}} = \frac{(\text{Meting} - \text{Blanco}) \times 8820 \times \text{MM}(\text{H}_2\text{O})}{\rho(\text{H}_2\text{O}) \times 60 \frac{\text{DPM}}{\text{Bq}}}$$

$$[\text{HD}] = 9,9311 \cdot 10^{-5} \text{ mol} = 2,58\% \rightarrow \text{omzetting koude trap} \rightarrow [\text{D}_2\text{O}] = 1,31\%$$

$$[\text{H}_2] = 3,85 \cdot 10^{-3} - [\text{HD}] = 3,75 \cdot 10^{-3} \text{ mol} = 97,42\% \quad \text{omzetting} \rightarrow [\text{H}_2\text{O}] = 98,69\%$$

$$y_{\text{uit}} = \frac{[\text{Meting} - \text{Blanco}] \times 20 \times [(0,9742 \cdot \text{MM}(\text{H}_2\text{O})) + (0,0258 \cdot \text{MM}(\text{HDO}))]}{[(0,0131 \cdot \text{MM}(\text{D}_2\text{O})) + (0,9869 \cdot \text{MM}(\text{H}_2\text{O}))] \times 60 \frac{\text{DPM}}{\text{Bq}}}$$

A2.1.4 Berekeningen conditie 8

Het gasdebiet van kolom 2 wordt gemeten in l/min:

$$G = \frac{\text{gasdebiet} \cdot K_2 \times p}{R \times T \times 60 \frac{\text{s}}{\text{min}} \times 1000 \frac{\text{l}}{\text{m}^3}} \left[\frac{\text{mol}}{\text{s}} \right]$$

$p = \text{standaard druk} = 101325 \text{ Pa}$
 $R = \text{gasconstante} = 8,314 \text{ J/mol K}$
 $T = \text{Standaard temperatuur} = 275,15 \text{ K}$

Het vloeistofdebiet bovenaan kolom 2 wordt gemeten in g/min:

$$\text{Dampspanning bij } 40^\circ\text{C} = 50,67 \text{ g/m}^3$$

$$\text{Dampspanning bij } 5^\circ\text{C} = 6,79 \text{ g/m}^3$$

$$L = l + l_v$$

$$l = \frac{\text{vloeistofdebiet} \cdot K_2}{MM(D_2O) \times 60 \frac{s}{\text{min}}} \left[\frac{\text{mol}}{s} \right]$$

$$l_v = \frac{[\text{dampspanning}(40^\circ\text{C}) - \text{dampspanning}(5^\circ\text{C})] \times \text{gasdebiet} \cdot K_2}{MM(D_2O) \times 60 \frac{s}{\text{min}} \times 1000 \frac{l}{m^3}} \left[\frac{\text{mol}}{s} \right]$$

Voor de berekening van y_{in} , y_{uit} , x_{in} en x_{uit} moet er rekening gehouden worden met de molaire massa en de dichtheid van H_2O . Ook zal er met een verdunningsfactor rekening gehouden worden. De vloeistofscintillator meet de tritiumactiviteit in DPM of desintegraties per minuut. Deze worden omgerekend naar bequerel.

Blanco = 50 DPM

$x_{in} = 0 \text{ Bq/mol} = \text{geen activiteit aanwezig in de vloeistofvoeding}$

$$x_{uit} = \frac{(\text{Meting} - \text{Blanco}) \times 8820 \times MM(H_2O)}{\rho(H_2O) \times 60 \frac{DPM}{Bq}}$$

$$y_{in} = \frac{(\text{Meting} - \text{Blanco}) \times 8820 \times MM(H_2O)}{\rho(H_2O) \times 60 \frac{DPM}{Bq}}$$

$$y_{uit} = \frac{(\text{Meting} - \text{Blanco}) \times 20 \times MM(H_2O)}{\rho(H_2O) \times 60 \frac{DPM}{Bq}}$$

A2.2 Ijklijn opgesteld voor condities 1 en 2

Bij een bandbreedte van 2501 cm^{-1} wordt met de infraroodspectrometer het aantal D-O bindingen gemeten. Om te weten welke molfractie deuterium overeenkomt met dat getal, werd er een ijklijn opgesteld. Op deze ijklijn werd met behulp van het 1 parametermodel van het kleinste kwadraat, een t-statistiek met een betrouwbaarheidsinterval van 95% aangebracht. [BH78, 473] De werkelijke molfractie van het staal heeft een kans van 5% om buiten het betrouwbaarheidsinterval te liggen.

In onderstaande tabel zijn de samenstelling van de verschillende stalen, de overeenkomstige absorptantie, de molfractie deuterium en bijhorende onder en bovengrenzen van het 95% betrouwbaarheidsinterval gegeven. Een weergave van de ijklijn is te zien Figuur 20.

$\mu\text{l D}_2\text{O in 10ml H}_2\text{O}$ [μL]	H_2O [mol]	HDO [10^{-4} mol]	x Molfractie- M_0	y $A-A_0$	LL (* 10^{-3})	UL (* 10^{-3})
Blanco: 0	0,555	1,67	0,000	0,00	-7,83	7,84
5	0,555	7,19	0,001	0,00	-4,12	11,3
5	0,555	7,19	0,001	0,01	-4,12	11,3
5	0,555	7,19	0,001	0,02	-4,12	11,3
5	0,555	7,19	0,001	0,01	-4,12	11,3
10	0,555	12,7	0,002	0,02	-4,06	14,8
10	0,555	12,7	0,002	0,03	-4,06	14,8
50	0,555	56,9	0,010	0,04	29,2	42,9
100	0,555	112	0,020	0,08	65,7	78,5
150	0,555	167	0,030	0,11	102	115
250	0,555	278	0,050	0,18	172	189
400	0,555	443	0,080	0,28	275	301
500	0,555	554	0,099	0,37	344	377

Tabel 21: Metingen ijkcurve testmodulus 1 en 2

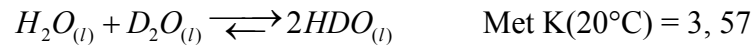
Als voorbeeld voor de berekeningen van de molfracties, de ijklijn en het betrouwbaarheidsinterval werden de lichtgrijze waarden gebruikt.

Bij de berekeningen van het aantal mol H_2O en HDO , werd er rekening gehouden met de natuurlijke abundantie van deuterium van 0,015%

$$n(\text{H}_2\text{O}) = \frac{V(\text{H}_2\text{O}) \times \rho(\text{H}_2\text{O})}{MM(\text{H}_2\text{O})} - \left(0,00015 \times \frac{V(\text{H}_2\text{O}) \times \rho(\text{H}_2\text{O})}{MM(\text{H}_2\text{O})} \right)$$

$$n(\text{D}_2\text{O}) = \frac{V(\text{D}_2\text{O}) \times \rho(\text{D}_2\text{O})}{MM(\text{D}_2\text{O})} + \left(0,00015 \times \frac{V(\text{D}_2\text{O}) \times \rho(\text{D}_2\text{O})}{MM(\text{D}_2\text{O})} \right)$$

Er wordt vanuit gegaan dat door de aanwezigheid van de grote overmaat H_2O , al de toegevoegde D_2O wordt omgezet in HDO .



$$n(HDO) = 2 \times n(D_2O)$$

Door de meetwaarde met de natuurlijke abundantie te verrekenen en de meetwaarden te corrigeren met de absorbtie en molfractie van de blanco, zal de oorsprong een punt zijn van de ijklijn. De vergelijking van de ijklijn is:

$$(A - A_0) = 3,6248 \times (M - M_0)$$

De fout op deze rechte wordt via t-statistiek met een zekerheid van 95% met 1 parametermodel van het kleinste kwadraat.

$$F_{out} = t_{\alpha/2} \cdot \sqrt{s^2 \cdot \left[\frac{1}{n} + \frac{(x_0 - \bar{x})^2}{\sum_{i=0}^n (x_i - \bar{x})^2} \right]}$$

$t_{\alpha/2}$ = genomen bij het aantal vrijheidsgraden -2 en $\alpha = 0,05$

$s^2 = 1,094 \times 10^{-4}$

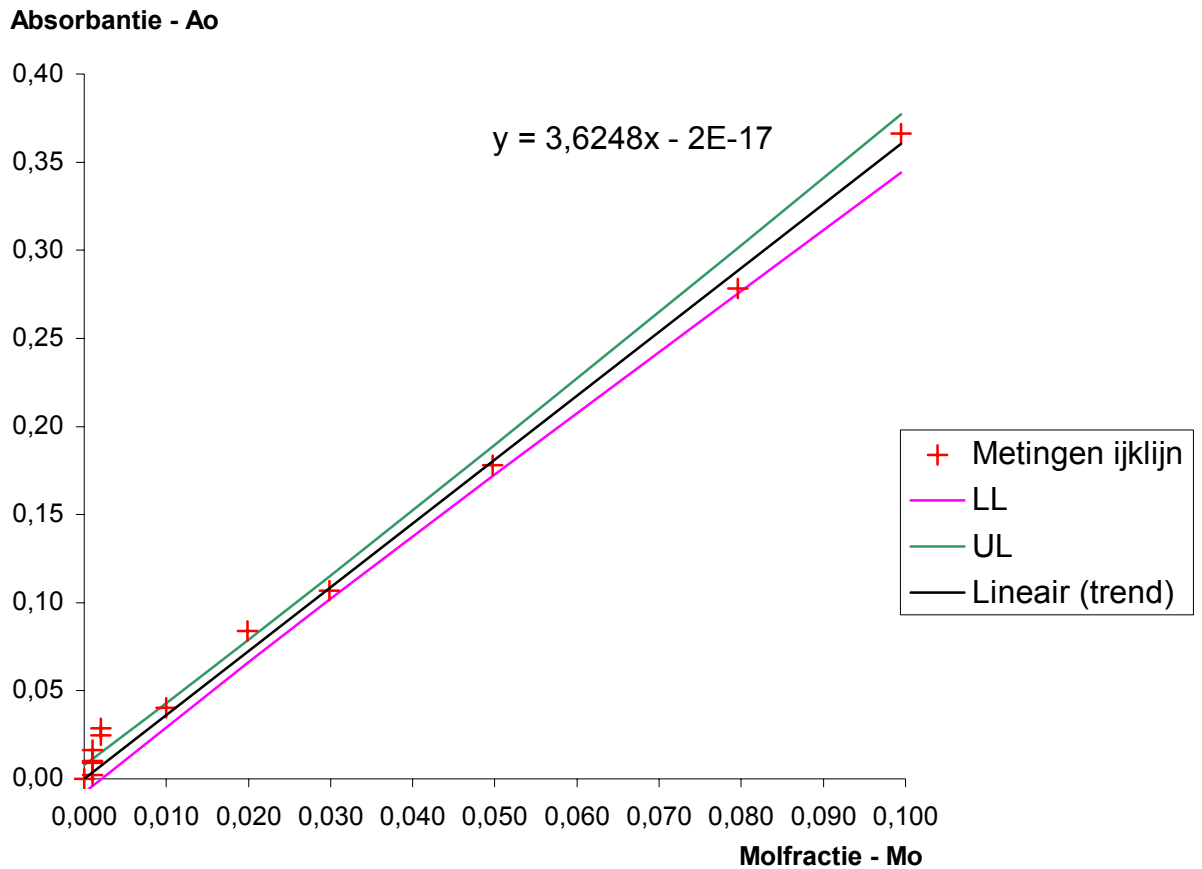
n = het aantal metingen

x_i = de gemeten x -waarde voor die desbetreffende meting

\bar{x} = de gemiddelde x -waarde

Hierdoor bekomen we volgende grafiek:

IJkcurve



Figuur 20: IJkcurve Protium – Deuterium

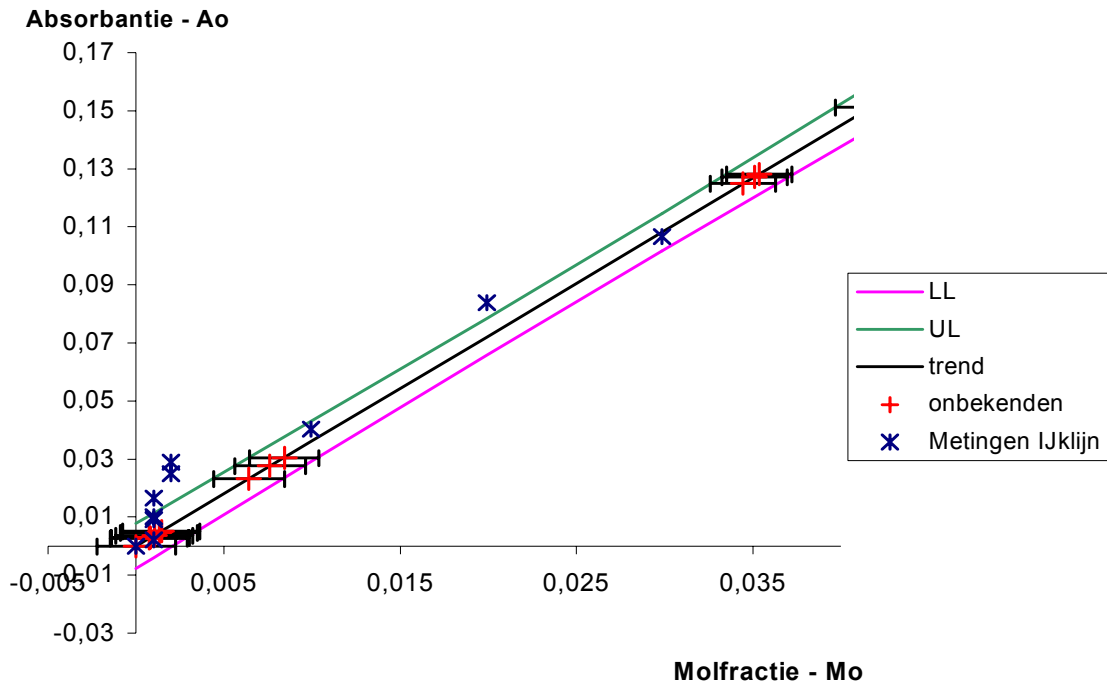
Vervolgens hebben we de gevonden vergelijking voor de ijklijn toegepast op de meetwaarden van experiment 1 tot 4 van conditie 1 en 2, om zo de overeenkomstige molaire fractie voor de onbekenden te vinden. Hierbij werden ook de fouten berekend, om zo een beter beeld te krijgen tussen welke waarde de werkelijke molfractie met een zekerheid van 95% zal liggen.

Datum	Plaats	Absorptie (*10 ⁻² A)	A-Ao y	M-Mo x	Fout (*10 ⁻³)	LL (*10 ⁻³)	UL (*10 ⁻³)
Blanco	100% H2O	7,77	0,000	0,000	2,23	-2,23	2,23
C1, Exp 1, dag 1	Voeding	57,8	0,500	0,138	1,92	136	140
C1, Exp 1, dag 1	K1	8,29	0,005	0,001	2,22	-0,78	3,65
C1, Exp 1, dag 1	K2	47,7	0,399	0,110	1,79	108	112
C1, Exp 1, dag 1	gas voor K2	20,6	0,128	0,035	1,94	33,4	37,3
C1, Exp 1, dag 1	gas na K2	10,5	0,028	0,008	2,16	5,45	9,77
C1, Exp 1, dag 2	K1	8,24	0,005	0,001	2,22	-0,93	351
C1, Exp 1, dag 2	K2	47,8	0,401	0,111	1,79	109	112
C1, Exp 1, dag 2	gas voor K2	20,5	0,127	0,035	1,94	33,2	037,1
C1, Exp 1, dag 2	gas na K2	10,8	0,031	0,008	2,15	6,26	10,6
C1, Exp 2	Voeding	57,8	0,500	0,138	1,92	136,1	140
C1, Exp 2	K1	8,15	0,004	0,001	2,22	-1,19	3,25
C1, Exp 2	K2	47,5	0,397	0,110	1,79	108	112
C1, Exp 2	gas voor K2	20,3	0,125	0,034	1,95	32,5	36,4
C1, Exp 2	gas na K2	10,1	0,023	0,006	2,17	4,24	8,59
C2, Exp 3, dag 1	Voeding	57,1	0,493	0,136	1,91	134	138
C2, Exp 3, dag 1	K1	31,1	0,233	0,064	1,80	62,6	66,2
C2, Exp 3, dag 1	K2	34,1	0,263	0,073	1,77	70,7	074,3
C2, Exp 3, dag 1	gas voor K2	24,7	0,169	0,047	1,87	44,8	48,6
C2, Exp 3, dag 1	gas voor K2	24,9	0,171	0,047	1,87	45,2	49,0
C2, Exp 3, dag 1	gas na K2	8,05	0,003	0,001	2,22	-1,45	3,00
C2, Exp 3, dag 2	K1	30,1	0,223	0,062	1,81	59,8	63,4
C2, Exp 3, dag 2	K2	34,5	0,268	0,074	1,77	72,1	75,6
C2, Exp 3, dag 2	gas voor K2	24,7	0,169	0,047	1,87	44,7	48,4
C2, Exp 3, dag 2	gas na K2	8,05	0,003	0,001	2,22	-1,45	3,00
C2 Exp 4	Voeding	55,5	0,477	0,132	1,88	130	133,6
C2 Exp 4	K1	22,9	0,151	0,042	1,90	39,8	43,6
C2 Exp 4	K2	38,2	0,305	0,084	1,76	82,3	85,8
C2 Exp 4	gas voor K2	24,0	0,163	0,045	1,88	43,0	46,8
C2 Exp 4	gas na K2	8,03	0,003	0,001	2,22	-1,50	2,94

Tabel 22: Meetwaarden onbekende Protium – Deuterium

Op onderstaande Figuur 21 zijn de waarden van Tabel 22 weergegeven. Deze grafiek komt overeen met een deel van de ijklijn van Figuur 20 waar de onbekenden met hun foutenvlag op zijn aangevuld.

IJkcurve met onbekenden



Figuur 21: IJkcurve Protium –Deuterium met onbekenden

A2.3 Vergelijking experimentele en theoretische dichtheid voor condities 5, 6 en 7

Om de theoretische waarden voor de dichtheid van de vloeistof onderaan kolom 2 van de experimenten uitgevoerd onder condities 5, 6 en 7 te kunnen vergelijken met experimentele waarden, werd een ijklijn opgesteld. Er werden vijf verschillende stalen met gekende deuteriumconcentraties bereid: 0, 20, 40, 60, 80 en 100% D₂O, die ieder tien maal werden gewogen. Uit deze waarden worden met behulp van boxplots de uitschieters geëlimineerd. Vervolgens wordt met de overgebleven metingen een ijkcurve opgesteld waarop een 95% betrouwbaarheidsinterval wordt aangeduid. Het betrouwbaarheidsinterval wordt berekend met behulp een t-statistiek van het 1 parametermodel van het kleinste kwadraat. [BH78,473]

Boxplots kunnen zeer eenvoudig worden opgesteld met behulp van het 5 getallen resumé. Dit zijn X_{\min} , Q_1 , M , Q_3 , X_{\max} . Hiervoor worden de metingen eerst van klein naar groot gerangschikt. De plaats van de kwartielen in de reeks gegevens wordt gevonden met behulp van volgende formules: (n = aantal metingen)

$$Q_1 = \frac{n+1}{4} = \text{eerste kwartiel}$$

$$M = Q_2 = \frac{n+1}{2} = \text{mediaan}$$

$$Q_3 = \frac{3 \times (n+1)}{4} = \text{het derde kwartiel}$$

Om X_{\min} en X_{\max} te bepalen moet eerst de interkwartielafstand gekend zijn. Dit is:

$$IKA = Q_3 - Q_1. X_{\min} = Q_1 - 1,5 \times IKA$$

$$X_{\max} = Q_3 + 1,5 \times IKA$$

Als voorbeeld hieronder de berekening van de boxplot voor 100% D₂O:

0 ml H ₂ O (g)	
5 ml D ₂ O	
Nummer	Massa (g)
1	5,2155
2	5,4680
3	5,4689
4	5,4733
5	5,4740
6	5,4807
7	5,4839
8	5,4853
9	5,4867
10	5,5187

Tabel 23: Berekening boxplot 100% D₂O

$$\text{Plaats } Q_1 = \frac{10+1}{4} = 2,75 \implies Q_1 = 5,4680 + 0,75 \times (5,4689 - 5,4680) = 5,4687$$

$$\text{Plaats } Q_2 = \frac{10+1}{2} = 5,5 \implies Q_2 = \frac{5,4740 + 5,4807}{2} = 5,4774$$

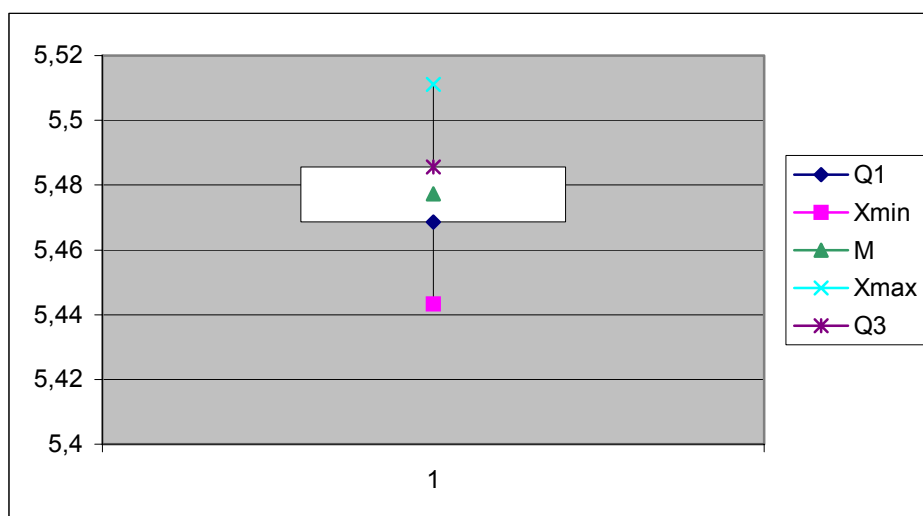
$$\text{Plaats } Q_3 = \frac{3 \times (10+1)}{4} = 8,25 \implies Q_3 = 5,4853 + 0,25 \times (5,4867 - 5,4853) = 5,4857$$

$$IKA = 5,4857 - 5,4687 = 0,017$$

$$X_{\min} = 5,4687 - (1,5 \times 0,017) = 5,4432$$

$$X_{\max} = 5,4857 + (1,5 \times 0,017) = 5,5112$$

Meting 1 en meting 10 vallen buiten deze grenzen en vervallen. (Aangeduid in het grijs in Tabel 23. Het gemiddelde van deze metingen is nu: 5,4776 g



Figuur 22: Boxplot van de meting met 100% D2O

Voor het opstellen van de ijklijn, werden alle uitschieters verwijderd en van de overgebleven metingen het gemiddelde berekend. Op de ijklijn van de gemiddelden wordt een betrouwbaarheidsinterval van 95% berekend. De formule voor de ijklijn is:

$$\%D_2O = 181,25 \cdot (massa) - 895$$

De uitwerking van de berekeningen is te vinden onder deze tabel. De ijklijn met het betrouwbaarheidsinterval wordt weergegeven in Figuur 23.

x = D2O (%)	y = Massa (g)	Berekende massa = \hat{y}_0 (g)	Fout	LL	UL
0	4,8926	4,95	0,001074	4,857	5,040
20	5,1015	5,05	0,000605	4,986	5,123
40	5,1968	5,16	0,000371	5,107	5,214
60	5,2785	5,27	0,000371	5,213	5,320
80	5,3350	5,37	0,000605	5,304	5,441
100	5,4776	5,48	0,001074	5,388	5,569

Tabel 24: Meetwaarden ijklijn voor vergelijking theoretische en experimentele dichtheid

De formule van de ijklijn werd als volgt gevonden:

$$\begin{array}{ll}
 \text{ijklijn: } y = ax + b & x = \%D_2O \\
 a = \frac{\sum(x - \bar{x})(y - \bar{y})}{\sum(x - \bar{x})^2} & y = \text{massa van het staal} \\
 b = \bar{y} - b\bar{x} & \bar{x} = \text{gemiddelde \% D}_2\text{O} \\
 & \bar{y} = \text{gemiddelde massa}
 \end{array}$$

$$\text{variantie} = s^2 = \frac{\sum(y - \bar{y})^2 - a \sum(x - \bar{x})(y - \bar{y})}{n - 2}$$

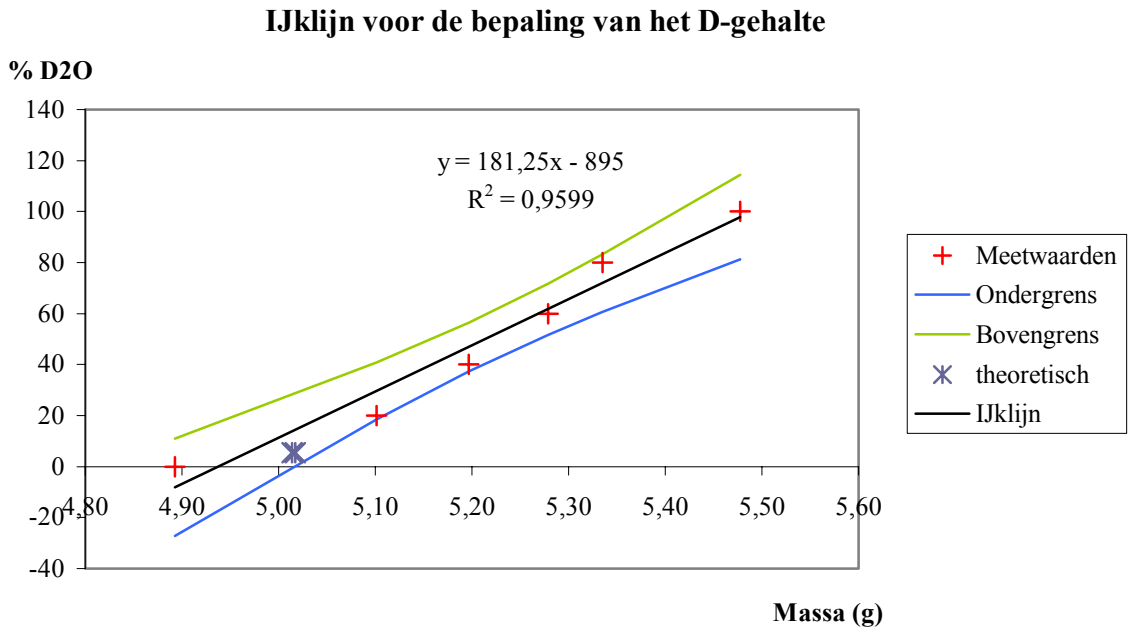
$$\hat{y}_0 = \bar{y} + b(x_0 - \bar{x})$$

$$BI = \hat{y}_0 \pm t_{\alpha/2} \cdot \sqrt{\left[\frac{1}{n} + \frac{(x_0 - \bar{x})^2}{\sum(x - \bar{x})^2} \right] \cdot s^2}$$

De gevonden waarden voor de ijklijn, de variantie en t_α zijn hieronder weergegeven, samen met de uitgerekenende waarden.

$$\begin{array}{ll}
 y = 0,0053x + 4,949 & \bar{x} = 50 \\
 s^2 = 0,0021 & \bar{y} = 5,214 \\
 t(4; 0,05) = 2,776 & \sum(x - \bar{x})^2 = 7000 \\
 & \sum(y - \bar{y})^2 = 0,205 \\
 & \sum(x - \bar{x})(y - \bar{y}) = 37,072
 \end{array}$$

In de Figuur 23 zijn twee blauwe kruisjes aangeduid. Deze duiden de theoretische waarden aan. De berekening van de theoretische waarde voor experiment 9 van conditie 6 staat uitgewerkt in puntje A2.1.3



Figuur 23: IJKlijn voor vergelijking theoretische en experimentele dichtheid

Appendix 3: Overzicht van alle meetresultaten

Datum	Kenmerkend	Conditie 1		Conditie 2		Conditie 3		Conditie 4		Conditie 5		Conditie 6		Conditie 7		Conditie 8	
		GL = 3,5 H-D	GL = 3,5 H-D	GL = 1 H-D	GL = 1 H-D	GL = 1 H-D	GL = 1 H-D	GL = 3,5 D-T	GL = 1 D-T	GL = 1 D-T	GL = 3,5 H-T (99%DDO)	GL = 3,5 H-T (99%DDO)	GL = 3,5 H-T (10%DDO)	GL = 3,5 H-T (10%DDO)	GL = 3,5 H-T (0,9%DDO)	GL = 3,5 H-T (0,9%DDO)	H-T
	Ernheid																
	Opvangvat Kolom 1	0,874	0,837	0,888	1,073	1,005	0,778	1,312	1,277	1,019	1,197	1,105	1,031	1,160	1,174	/	/
	Opvangvat Kolom 2	0,874	0,914	0,903	1,132	1,115	0,942	1,292	1,292	0,836	0,912	0,990	1,059	1,022	1,019	1,256	1,256
	H2 K1 MPC	4,332	4,331	4,333	1,390	1,290	1,990	3,992	3,992	5,188	4,976	4,972	4,750	4,750	4,750	4,750	4,750
	H2 K2	4,532	4,534	4,48	2,130	2,130	2,150	3,962	3,962	5,188	5,216	5,178	5,136	4,760	4,760	4,700	4,700
	Balans, voorraad voor K2	0,960	0,964	1,007	1,204	1,174	0,970	1,484	1,375	0,955	1,080	1,043	1,038	1,071	1,062	1,222	1,222
	T	23	23	23	25	25	23										
	Balans, voorraad K2	0,00089	0,00089	0,00093	0,00111	0,00109	0,00090	0,00117	0,00114	0,00080	0,00090	0,00095	0,00097	0,00099	0,00098	0,00113	0,00113
	Tengeloop uit condensor	0,00018	0,00018	0,00018	0,00009	0,00009	0,00009	0,00017	0,00005	0,00019	0,00019	0,00021	0,00021	0,00019	0,00019	0,00019	0,00019
	Totaal	0,00107	0,00108	0,00111	0,00120	0,00117	0,00098	0,00134	0,00086	0,00099	0,00099	0,00116	0,00118	0,00118	0,00118	0,00132	0,00132
	Opvangvat Kolom 2	0,0008	0,0008	0,00083	0,00104	0,00103	0,00087	0,00108	0,00108	0,00097	0,00097	0,00091	0,00097	0,00095	0,00094	0,00116	0,00116
	H2 K1 MPC	0,00322	0,00322	0,00322	0,00118	0,00118	0,00118	0,00370	0,00370	0,00370	0,00370	0,00370	0,00370	0,00370	0,00370	0,00370	0,00370
	H2 K2	0,00337	0,00337	0,00333	0,00160	0,00160	0,00160	0,00342	0,00295	0,00386	0,00388	0,00385	0,00383	0,00354	0,00354	0,00350	0,00350
	Vloeiend Vloestof Kolom 1	0,1385	0,1385	0,1385	0,13649	0,13220	0,13220	47838090	30059883	18320998	18320998	18315532	18315532	2402386	24040086	/	/
	Vloestof na Kolom 1	0,0017	0,0016	0,0013	0,06475	0,06199	0,04206	2110	634021	4281228	637476	4535971	4432638	9992205	9665841	4548353	4548353
	Vloestof voor Kolom 2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	Vloestof na Kolom 2	0,1106	0,1110	0,1101	0,07291	0,07425	0,08449	15214059	10634413	18231381	16377711	15150554	14906334	16770989	16349928	6167679	6167679
	Gas voor Kolom 2 = y _{in}	0,0357	0,0355	0,0348	0,04728	0,04693	0,04524	9359931	8443974	3372915	3388938	3375855	3375855	4837235	449257	2093280	2093280
	Gas na Kolom 2 = y _{uit}	0,0079	0,0087	0,0067	0,00108	0,00108	0,00102	4780293	3139479	37948	46249	17127	28032	27734	26929	1222	1222
	Vloestof voor Kolom 2	0,0018	0,0018	0,0018	0,0018	0,0018	0,0018	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	Vloestof na Kolom 2	0,0017	0,0016	0,0013	0,06475	0,06199	0,04206	169360	193010	339175	322673	273545	238468	293069	294491	111089	111089
	Gas voor Kolom 2 = y _{in}	0,0357	0,0355	0,0348	0,04728	0,04693	0,04524	152367	202938	60751	62329	61040	60304	78120	79778	37703	37703
	Gas na Kolom 2 = y _{uit}	0,0079	0,0087	0,0067	0,00108	0,00108	0,00102	36398	19642	1584	0333	0304	0305	0494	0480	0022	0022
	GL	3,14	3,13	2,99	1,33	1,36	1,62	2,56	0,93	3,90	3,54	3,31	3,26	2,99	3,01	2,64	2,64
	I _o	0,00120	0,00120	0,00116	0,000755	0,000749	0,000723	0,381	0,26	0,234	0,242	0,235	0,233	0,277	0,282	0,132	0,132
	Uit	0,00116	0,00119	0,00114	0,000777	0,000779	0,000748	0,395	0,29	0,258	0,251	0,250	0,254	0,279	0,279	0,129	0,129
	%	-4,13%	-0,73%	-1,86%	3,33%	3,31%	3,48%	2,93%	3,34%	9,31%	3,49%	6,11%	8,12%	0,84%	-1,09%	-2,00%	-2,00%
	Decontaminatie	77,84%	73,41%	80,67%	97,72%	97,71%	97,74%	46,93%	90,32%	97,39%	93,66%	99,20%	99,17%	138	166	99,94%	99,94%
	DF	4,31	4,07	5,17	43,90	43,28	44,28	1,96	2,69	38	75	201	120	138	166	1713	1713
	DF max (93%Cl)	3,35	3,11	3,64	15,43	15,31	15,04	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/
	DF max (93%Cl)	5,67	5,03	6,72	123,36	122,46	128,32	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/
	Nog	5,65	5,43	7,16	5,97	6,06	6,91	/	4,37	/	/	/	/	/	/	13,20	13,20
	Hog	35,40	36,81	27,95	33,48	33,02	28,96	/	45,73	/	/	/	/	/	/	15,15	15,15
	HETP	36,59	38,11	29,60	51,34	50,13	40,75	/	58,06	/	/	/	/	/	/	22,29	22,29
	k	30,30	29,15	37,94	15,20	15,41	17,57	/	31,05	/	/	/	/	/	/	73,44	73,44

Tabel 25: Overzicht van alle meetresultaten

Goede meetresultaten

Fouten optreden of theoretisch model niet bruikbaar

Bibliografie

- [An77] B. M. Andreev, et al., Separation factors for the reactions of tritium isotopic exchange in the systems water-sulphur hydride, water-hydrogen and ammoniac-hydrogen, Russian J. Physical Chemistry, 7, 1977, p. 1833-1835
- [AR97] B. M. Andreev, N. A. Rakov, M. B. Rozenkevich, Yu. A. Sakharovskii, Isotope Separation Methods for Tritium Removal and concentration in Nuclear Fuel Cycle, Radiochemistry, Vol 39, Nr. 2, 1997, p. 95-108
- [BB03] Johan Braet, Aimé Bruggeman, Sven Vanderbiesen, Improvement of the catalyst used in the water detritiation prototype installation, EFDA-JET Task JW1-FT-2.3, Final Report, R-3733, SCK•CEN, juni 2003, p. 4-5, p. 6-7, p. 10-13
- [BB04] Johan Braet, Aimé Bruggeman, Sven Vanderbiesen, John Seghers, Characterisation of JET waste streams (organic liquids, soft house keeping waste, contaminated metals) and application of detritiation techniques, Final Report SCK-CEN R-3939, EFDA-contract JW3-FT-2.15, 2004
- [BBjuni05] Aimé Bruggeman, Johan Braet, Identification of decommissioning options for reduction of tritiated waste quantities: Technical and economical feasibility of water detritiation, EFDA Task TW3-TSW-001/D2, Final Report, R-3773, SCK•CEN, juni 2005, p. 3-7, 11-17, 18, 19-24
- [BBjuli05] Aimé Bruggeman, Johan Braet, Sven Vanderbiesen, Waterdetritiation: Better SCK•CEN Catalysts for Liquid Phase Catalytic Exchange, Fusion Science & Technology, Vol 48, nr 1, juli/augustus 2005, p.102-107, American Nuclear Society
- [BBsept05] Johan Braet, Aimé Bruggeman, Sven Vanderbiesen, Kris Dykst, "Testing and demonstration of LPCE for high detritiation over a long time", EFDA-JET Task JW4-FT-2.21, Final Report, R-4148, SCK•CEN, September 2005, 19-21
- [BD76] J. P. Butler, J. Den Hartog, J. W. Goodale, J. H. Rolstone, Separation of Rate Processes for Isotopic Exchange between Hydrogen and Liquid water in Packed Columns, AECL, Proceedings of the Sixth International Congress on Catalysis, 1976
- [BH78] George E. P. Box, William G. Hunter, J. Stuart Hunter, Statistics for Experiments, An Introduction to Design, Data Analysis, and Model Building, John Wiley & Sons, 1978, p473-479
- [BZ05] Anisia Bornea, Marius Zamfirache, Report on the visit of Anisia Bornea and Marius Zamfirache at SCK•CEN in the framework of the inter-academic exchanges, mei 2005
- [CD98] Elizabeth Croal, Kirk Down, Michael Maile, Jan Mincarelli; Nancy Kim, Deuterium Oxide: Another Step in the Fight Against Cancer?, Michigan State University, 1998: <http://www.cem.msu.edu/~cem181h/projects/98/deuterium/>

- [Cl05] Raphaël Closset, Influence du deuterium sur l'échange isotopique du tritium entre l'hydrogène et l'eau dans un réacteur à contre-courant, Eindwerk graduaat chemie, Haute Ecole de la ville de Liège, 2004-2005, p. 23, 34-44
- [DB06] Kris Dylst, Johan Braet, Aimé Bruggeman, Svan Vanderbiesen, Testing of the separation efficiency of SCK•CEN catalyst / packing mixture for DT/DTO in D₂O/D₂ and Purification of the water sent tot the water detritiaion system, ", EFDA-JET Task JW5-FT-2.22, Final Report, april 2006
- [DOE94] U.S. Department of energy, DOE Handbook: Primer on Tritium Safe Handling Practices, DOE-HDBK-1079-94, Washington december 1994
- [Dy05] Kris Dylst et al., Studies on Possible Concrete Detritiation, Final Report SCK-CEN R-4141, EFDA contract TW4-TSW-002, mei 2005 [Dy05] Kris Dylst et al., Studies on Possible Concrete Detritiation, Final Report SCK-CEN R-4141, EFDA contract TW4-TSW-002, mei 2005
- [Go99] Verantwoordelijk uitgever: Paul Govearts, SCK-CEN: Klaar voor de 21ste eeuw, Bedrijfsbrochure, 1999, p6-7
- [Hu03] Thomas Huys, Gekatalyseerde uitwisseling van tritium tussen waterstof en water in een druijbedreactor, Eindwerk industrieel ingenieur, Hogeschool Antwerpen, 2002-2003, p. 6-7, 17-20, 30-31
- [IO05] G. Ionita et al., "Endurance test for the catalyst-packing mixture proposed for water detritiation system at JET using SCK•CEN mixture", EFDA-JET Task JW4-FT-2.20, Final Report, 2005
- [Ja04] Herwig Janssens, cursus Kernfysica derde jaar industrieel ingenieur milieutechnologie-radiochemie, 2004-2005, deel 3, hoofdstuk 3, pVI-12-56
- [LT05] A. Lambert, P. Trabuc, O. Gastaldi, P. Poletiko, J. Durand, B. Tormos, detritiation of soft housekeeping materials, EFDA Task JW3-FT-2.15, Note technique DTN/STPA/LPC/05/024
- [MED] Figuur van website: <http://www.medicinenet.com/melanoma/article.htm>
- [OM94] Shigefumi Okada, Noriyuki Momoshima, Overview of tritium: Characteristics, sources and problems, Health Physics Volume 65 nr 6, December 1993, p593-607
- [Pe03] Alexander Perevezentsev, Conceptual Design of the Water Detritiation Facility for Jet, UKAEA 493, EURATOM/UKAEA Fusion Association, Abingdon, Oxfordshire, juni 2003, p. 9, 12-17
- [Pe84] R. H. Perry, D.W. Green, J.O. Maloney, Perry's Chemical Engineer's hand book, McGraw-Hill Book Company, New York, sixth edition, 1984, p 14-16 'Equilibrium in multivariant systems'
- [SB53] M. C. Sneed, R. C. Brasted, Comprehensive Inorganic Chemistry, part VI: The alkali metals & Hydrogen and its isotopes, D. Van Nostrand inc., New York, 1953, p189, 221-224

- [SC93] T. Straume, A. L. Carsten, Tritium Radiobiology and relative biological effectiveness, Health Physics Volume 65 nr 6, December 1993, p657-668
- [Sc05] Sonja Schreurs, Radiochemie II, cursus uit het 4^{de} jaar industrieel ingenieur milieutechnologie - radiochemie, 2005-2006, Hoofdstuk 1: Vloeistofscintillatietelling, p1-2
- [SCK] Officiële website van het SCK•CEN: <http://www.sckcen.be/>
- [SJ04] Bob Schaeken, Herwig Janssens, Nucleaire meettechniek, cursus uit 3^{de} jaar industrieel ingenieur milieutechnologie - radiochemie, 2004-2005, p. 5/48
- [UW] Website van :University of Waterloo:
www.science.uwaterloo.ca/earth/waton/tritium
- [We02] Jozef Weckx, Studie van de isotopische uitwisseling van tritium tussen water en waterstof in een druijbedreactor, Eindwerk industrieel ingenieur, Groep T Leuven, 2001-2002

