

基于氢研究核石墨中氚的去除

邓珂^{1,2} 马玉华^{1,2} 秦来来^{1,2} 刘佳煜^{1,2} 张钦^{1,2} 马兆伟^{1,2} 杨果^{1,2} 卫飞^{1,2}
吴喜军³ 王广华¹ 刘卫¹

1 (中国科学院上海应用物理研究所 嘉定园区 上海 201800)

2 (中国科学院大学 北京 100049)

3 (南华大学 数理学院 衡阳 421001)

摘要 世界现阶段有大量的退役核石墨需要处理, ^3H 和 ^{14}C 为其中含量最多、需重点去污核素。对于 ^{14}C 来说, 低温 (不高于 $700\text{ }^\circ\text{C}$) 低氧环境下的热处理能比较有选择性地去除核石墨中的 ^{14}C 。基于氚是氢的同位素、与氢具有相同的物理化学特性, 本研究通过对三种不同产地的核石墨中氢在 $350\text{ }^\circ\text{C}$ 的吸附以及 $400\sim 700\text{ }^\circ\text{C}$ 的解吸行为, 探究核石墨中氚的去污工艺。实验发现: 三种核石墨的氢吸附量不同, 解吸规律大致相同, 解吸量随时间的变化上有差异。国产核石墨 NG-CT-10、日本核石墨 IG-110 以及德国核石墨 NBG-18 的氢总吸附量分别为 $6.7\times 10^{-3}\text{ mL}\cdot\text{g}^{-1}$ 、 $9.30\times 10^{-3}\text{ mL}\cdot\text{g}^{-1}$ 以及 $9.12\times 10^{-3}\text{ mL}\cdot\text{g}^{-1}$, 其中化学吸附量分别为 $3.2\times 10^{-3}\text{ mL}\cdot\text{g}^{-1}$ 、 $3.0\times 10^{-3}\text{ mL}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $0.92\times 10^{-3}\text{ mL}\cdot\text{g}^{-1}$ 。石墨对氢吸附量上的差异可能来源于三种核石墨的不同制备工艺和物理性质上的一些差异, 这些差异主要来自于平均孔径、比表面积、成型工艺以及焦粒粒径上的区别; NG-CT-10 有效吸附量所占比最高, 表明 NG-CT-10 有较大量的氚吸附量。 $400\sim 700\text{ }^\circ\text{C}$ 的核石墨氢解吸实验表明: 三种石墨中的氢主要是从 $700\text{ }^\circ\text{C}$ 开始有效解吸, 但各自相对于总吸附量的解吸量有明显区别, NG-CT-10、IG-110 和 NBG-18 在 $700\text{ }^\circ\text{C}$ 时的解吸量分别为 7%、13.5% 和 70%。由此可得, NBG-18 中的氚最易被解吸出来。根据氢在石墨中的吸附模型, $700\text{ }^\circ\text{C}$ 解吸出来的氢应该位于石墨晶粒边缘。为了解吸剩余氚, 同时不影响 ^{14}C 的有效去除, 不提高热处理温度, 可能需要改变解吸时的载气组分。

关键词 核石墨去污, 吸附, 解吸, 氢, 氚

中图分类号 TL271

DOI: 10.11889/j.0253-3219.2018.hjs.41.050502

Tritium removal from nuclear graphite base on hydrogen study

DENG Ke^{1,2} MA Yuhua^{1,2} QIN Lailai^{1,2} LIU Jiayu^{1,2} ZHANG Qin^{1,2} MA Zhaowei^{1,2} YANG Guo^{1,2}
WEI Fei^{1,2} WU Xijun³ WANG Guanghua¹ LIU Wei¹

1(Shanghai Institute of Applied Physics, Chinese Academy of Sciences, Jiading Campus, Shanghai 201800, China)

2(University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

3(College of Maths and Physics, University of South China, Hengyang 421001, China)

Abstract [Background] Nowadays, there are big amount of irradiated nuclear graphite waiting to be decommissioned worldwide. Due to their high content in nuclear graphite, tritium and ^{14}C are the two main radionuclides that should be specially treated before final disposal. The optimal desorption temperature for ^{14}C was reported to be $700\text{ }^\circ\text{C}$. [Purpose] As tritium is the isotope of hydrogen with similar physical and chemical properties, in order to investigate the desorption process for tritium in nuclear graphite, this study investigates the absorption of

第一作者: 邓珂, 男, 1990 年出生, 2015 年毕业于英国伦敦帝国理工学院, 现为博士研究生, 研究方向为退役核石墨中氚的去污工艺研究

通信作者: 刘卫, E-mail: liuwei@sinap.ac.cn

收稿日期: 2018-01-22, 修回日期: 2018-02-05

First author: DENG Ke, male, born in 1990, graduated from London Imperial College in 2015, doctoral student, focusing on the removal of tritium from irradiated nuclear graphite

Corresponding author: LIU Wei, E-mail: liuwei@sinap.ac.cn

Received date: 2018-01-22, revised date: 2018-02-05

hydrogen at 350 °C and desorption of hydrogen from 400 °C to 700 °C in three types of nuclear graphite. [Methods] Samples of three types of nuclear graphite were subjected to flowing hydrogen at 350 °C for hydrogen absorption, then the absorbed hydrogen was desorbed by thermal treatment from 400 °C to 700 °C. The hydrogen concentration of the outlet gas was measured by gas chromatograph. [Results] According to our experiments, three types of nuclear graphite have different amount of absorption, but the following desorption experiments showed similar trend with some differences on the amount of desorption varied with time. The amount of absorption of the domestic nuclear graphite NG-CT-10, Japanese nuclear graphite IG-110 and German nuclear graphite NBG-18 were measured to be $6.7 \times 10^{-3} \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1}$, $9.3 \times 10^{-3} \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1}$ and $9.12 \times 10^{-3} \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1}$, respectively, and the amount of hydrogen that is chemically absorbed in graphite were $3.2 \times 10^{-3} \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1}$, $3.0 \times 10^{-3} \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1}$ and $0.92 \times 10^{-3} \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1}$ respectively. The difference in the amount of absorption could be due to the difference in the physical properties and synthetic process. Moreover, the absorbed hydrogen start to desorb effectively after the temperature was raised to 700 °C. For the three types of nuclear graphite investigated in our research, the amount of desorption at 700 °C was different: 7% of hydrogen was desorbed in NG-CT-10 graphite, 13.5% for IG-110 and 70% for NBG-18 nuclear graphite. [Conclusion] Based on our findings, the amount of stability absorbed hydrogen in domestic nuclear graphite NG-CT-10 was the highest, hence amount of tritium absorbed could also be the highest in NG-CT-10 nuclear graphite. According to the model of hydrogen absorption in nuclear graphite proposed by Atsumi, the hydrogen desorbed at 700 °C were the hydrogen absorbed at the edge surface of graphite crystallites. To fully desorb tritium and ^{14}C effectively at 700 °C, the carrier gas during desorption should be varied.

Key words Decontamination of nuclear graphite, Absorption, Desorption, Hydrogen, Tritium

石墨被广泛应用于各种反应堆中。历代气冷堆中石墨被用作堆内的中子慢化剂、反射层以及堆内结构材料,而新一代高温气冷堆中,石墨更是作为燃料球的包覆材料被大量使用^[1]。根据国际原子能机构(International Atomic Energy Agency)的统计,世界现阶段国际范围内已有至少 $2.5 \times 10^5 \text{ t}$ 的退役核石墨需要处理。核石墨中主要有 $^3\text{H}(\text{T})$ 、 ^{14}C 、 ^{36}Cl 、 ^{63}Ni 等几种放射性核素,其中 80%~90% 的放射性来自 $^3\text{H}(\text{T})$ 与 ^{14}C ^[2]。石墨中的氚在大气环境中易被氧化成氚化水,参与水的生物循环,影响环境和危害生命体的健康,因此,石墨中氚被视作核石墨去污过程中的重点处理对象^[3]。

核石墨中的氚来自 $^2\text{H}(\text{n},\gamma)^3\text{H}$ 、 $^3\text{He}(\text{n},\text{p})^3\text{H}$ 和 $^6\text{Li}(\text{n},\alpha)^3\text{H}$ 反应^[4-5]。核反应产生的氚进入石墨后,部分氚以物理吸附的方式吸附在石墨表面孔隙内,但与石墨之间的结合非常弱,在核石墨的正常工作状态下就能被解吸出来。另一部分继续扩散进入核石墨结构内部,其中一部分在石墨晶粒边缘被吸附,与石墨晶粒边缘的碳悬挂键形成 C-T 或 C-OT 键;当这些悬挂键被氚全部占据后,氚将会继续扩散进入到石墨晶粒内部,最终到达石墨单原子层间,与石墨单原子层间非六边形碳环结构以及碳原子层间的孤碳原子悬挂键形成 C-T 或 C-OT 键^[6-7]。石墨中氚的去污就是上述反应的逆向反应,即将 C-T 或 C-OT 键打断,然后将氚从上述吸附位置上扩散出石墨结构。

目前石墨中氚去污的方法有焚化法、激光气化和热处理法,前两种方法在石墨完全气化的同时,将释放大量的 $^{14}\text{CO}_2$,同时激光需要大量的能量,且气化石墨的速率不理想^[8-9];热处理通过调节处理时的温度、载气的组分来选择性地去污石墨中的氚,因此石墨中氚去污的较好方式是热处理法^[10]。

德国 Jülich 研究所的 Vulpius 等^[11]就通过热处理对退役的核石墨进行了一定程度上的研究,该研究表明:1100 °C 的热处理 20 h 后核石墨中的氚可以去除 60% 以上,但是不同反应堆中的核石墨去除的效果差异很大。中国国内相关研究甚少。此外,在去除核石墨中氚的同时,热处理还会同时氧化核石墨,可以去除核石墨中的 ^{14}C 。而对于核石墨中 ^{14}C ,低温(700 °C 以下)低氧环境下热处理时的 ^{14}C 相对于 ^{12}C 的选择性解吸率最高^[12]。因此为了达到去除氚的同时,也能实现最佳的去除 ^{14}C 效果,细致研究低温条件下石墨中氚的去除工艺尤为重要。由于氚是氢的同位素,与氢有相同的物理化学性质,因此基于石墨对氢的吸附与解吸特性成为研究核石墨中氚去除的常用方法^[13-14]。本研究将研究核石墨对氢的吸附与解吸行为,来推断核石墨中氚在 700 °C 以下的去污工艺,以期为中国核石墨退役提供工艺。

1 实验装置及实验方法

1.1 实验装置

为了尽量减少高温下氢在材料中的渗透和扩散，确保实验数据的可靠性，本研究采用特制刚玉管作为反应釜材料建成实验装置，如图 1 所示。图 1 中 1 是氢/氚/氙纯化器；2 为氢氚混合气（其中氢气浓度为 10^{-3} ，其余为氙气），氢气在通过 1 号纯化器后可以将其中除了氢气的杂质气体的浓度（主要为 H_2O ）降至 10^{-9} 级；3 是惰性气体纯化器，将高纯氙中除了惰性气体以外的其他气体(H_2O 、 H_2 、 CO 、 CO_2)浓度降至 10^{-9} 级；4 为用作载气以及冲洗气的高纯氙气(99.999%)；5 为质量流量计，控制整套装置中气体的流量；6 为真空泵；7 为加热炉；8 为定制的进口重结晶刚玉管；9 号为气相色谱仪（Gas Chromatograph (GC), SHIMADZU 岛津，GC-2014），用来检测尾气中氢的浓度，检测下线为 10^{-6} 。为了保证装置的气密性，整套实验装置通过

不锈钢气路连接，刚玉管与不锈钢管间用特制的世伟洛克转接头连接。

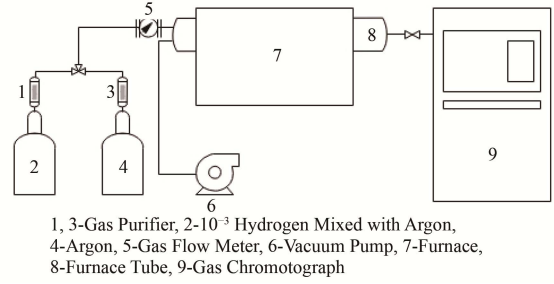


图 1 实验装置示意图
Fig.1 Experimental set up

实验所用样品为常用的 IG-110（日本东洋）和 NBG-18（德国西格里）以及可能用于高温气冷堆和熔盐堆的 NG-CT-10（中国方大碳素），其主要相关物理性质如表 1 所示。实验样品统一被加工成高 1 cm、直径 0.6 cm 的圆柱。

表 1 实验样品的主要物理性质
Table 1 Main physical properties of nuclear graphite samples

石墨种类 Graphite type	密度 / $g \cdot cm^{-3}$ Density	平均孔径 / nm Average pore size	比表面积 / $m^2 \cdot g^{-1}$ Specific surface area	成型工艺 Synthetic process	焦粒粒径 Grain size
IG-110	1.77	47.2	0.257	等静压 Isopressing	20 μm
NBG-18	1.85	36.3	0.192	振动 Vibration	1.6 mm
NG-CT-10	1.90	22.3	0.238	等静压 Isopressing	20 μm

1.2 实验方法

整个实验包括降本底、吸附和解吸三个过程。在降本底过程中，对无样品的整个系统抽真空，将加热炉升温至预定吸附温度(350 $^{\circ}C$)，之后向系统中持续通入 10^{-3} 氢气，流速控制在 20 $mL \cdot min^{-1}$ ，通过 GC 测量整个气体浓度变化，以此作为后续实验中计算氢吸附量时所需要用到的本底基线(C_b)；将已知质量的石墨样品放入反应釜，连接整个系统之后抽真空，并加热至 1500 $^{\circ}C$ 保温 6 h 来去除样品中的杂质。预处理后进行吸附过程，将温度降至目标吸附温度(350 $^{\circ}C$)，待温度稳定后通入 10^{-3} 氢气并在线监测尾端气体中氢气浓度的变化($C_{1st,ab}$)。此时所得到的浓度变化曲线与之前同一温度下空腔时得到的本底曲线下的面积差即为该石墨样品所吸附的氢气的量(Total Absorption, A_t)；被吸附的氢气中的一部分不太稳定，可能在室温下释放出来。为了定量这一部分氢气，将一次吸附之后的石墨样品降至室温，并用氙气吹扫整个系统，待系统中氢气浓度

稳定后，再升温至吸附温度进行二次吸附，二次吸附时所测的氢浓度变化曲线($C_{2nd,ab}$)与本底基线的面积差就是二次吸附的氢的量，也是常温吹扫下解吸的量，也是物理吸附氢的量(Physical Absorption, A_p)。而吸附总量与物理吸附量的差值就是化学吸附量(Chemical Absorption, A_c)。二次吸附后，再将样品降至室温并吹扫出系统中残留氢气，进行解吸实验，样品分别在 400~700 $^{\circ}C$ 间连续解吸。解吸出来的气体在氙气的载带下，由 GC 监测其中的氢浓度，待尾气中氢浓度低于探测下线时，所测的氢浓度变化曲线下面积即为该温度下能解吸出来氢的量。之后将温度提升 100 $^{\circ}C$ 继续解吸，重复整个解吸过程，直至 700 $^{\circ}C$ 下的解吸实验完成。基于以下公式分别得到总吸附量、物理吸附量和化学吸附量：

$$A_t = \int (C_b - C_{1st,ab}) dt \times 20 \quad (1)$$

$$A_p = \int (C_b - C_{2nd,ab}) dt \times 20 \quad (2)$$

2 实验结果及讨论

2.1 石墨对氚的吸附

三种核石墨（中国 NG-CT-10、日本 IG-110、德国 NBG-18）经过除杂、一次与二次吸附后，由

GC 可测得三条尾气中氢浓度变化曲线如图 2 所示。基于式(1)–(2)得到总吸附量与物理吸附量，化学吸附量可由总吸附量减去物理吸附量得到，其结果如表 2 所示。

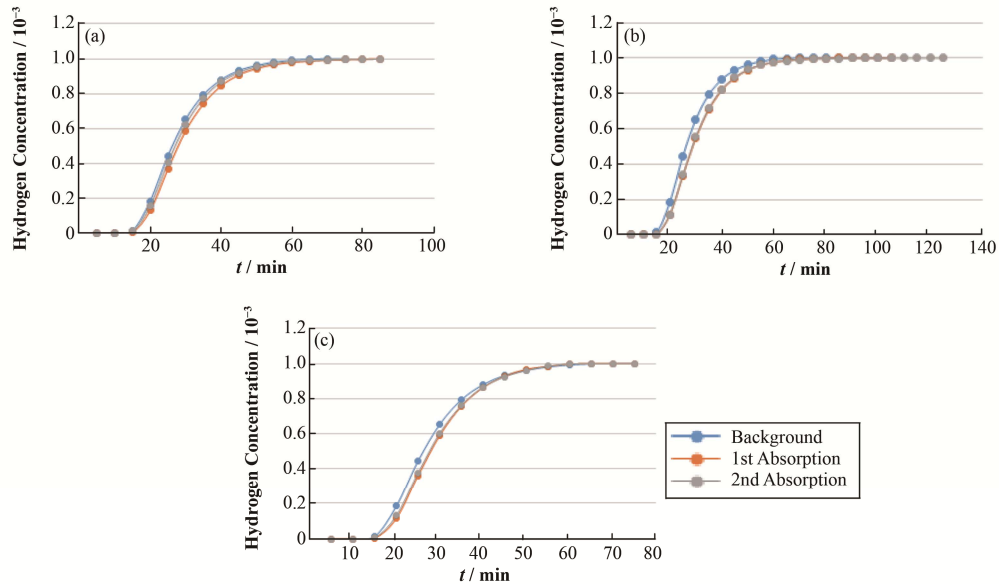


图 2 三种核石墨的吸附实验中的氢浓度变化 (a) NG-CT-10, (b) IG-110, (c) NBG-18
Fig.2 Hydrogen concentration variation curve of absorption (a) NG-CT-10, (b) IG-110, (c) NBG-18

表 2 各种核石墨氢吸附量
Table 2 The amount of absorption of graphite samples

石墨种类 Graphite type	氢吸附量 / $10^{-3} \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1}$ Amount of total absorbtion	物理吸附量 / $10^{-3} \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1}$ Amount of physical absorbtion	化学吸附量 / $10^{-3} \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1}$ Amount of chemical absorbtion
IG-110	9.30	6.25	3.00
NBG-18	9.12	8.21	0.92
NG-CT-10	6.70	3.08	3.20

由表 2 可知，三种核石墨对氢的吸附量略有不同，但是在常温下被吹扫解吸出来的氢气的量存在明显的差异。NBG-18 在常温吹扫下解吸出来的氢（即表 2 中的物理吸附量）为 $8.21 \times 10^{-3} \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1}$ ，高达总吸附量的 90%，IG-110 有 67% 的氢可以被常温吹扫解吸，而 NG-CT-10 只有 47% 的氢被解吸出来。在实际的退役核石墨中，常温下被解吸出的氚不需要特别工艺；剩余的氚则是实际被稳定吸附（化学吸附）在石墨中的部分，需特殊工艺处理。由此表明，NG-CT-10 核石墨化学吸附的氚量最大，需要特殊工艺去除的量最大。NG-CT-10 核石墨与日本核石墨具有相同的制作工艺，所以氢化学吸附量相似。以上吸附量的差异可能是制备工艺和石墨本身的物理性质（孔径和比表面积）所致^[15]。从表 1 可知，NG-CT-10 平均孔径最小，这就可能使得总吸附量较低，但是同时意味着氢原子进入孔隙后氢很

容易被滞留在石墨中^[16]，因此 NG-CT-10 化学吸附的氢量比较高；三种石墨中 NBG-18 的比表面积最低，导致 NBG-18 化学吸附量最少^[15]。同时，德国的核石墨在成型工艺以及焦粒的粒径上也与日本和国产的核石墨有着较大的区别，制备工艺与氢吸附量具体的关系现阶段还未明确，需要后续的实验继续探究。

此外，石墨的石墨化程度也会在一定程度上影响氢的吸附量^[17–18]。石墨化程度可根据 X 射线衍射 (X-ray Diffraction, XRD) 图谱以及由 $G=1-3.41 \times \sqrt{d_{002}-3.354}$ 计算所得，其中 d_{002} 为石墨中(002)面的面间距，可由各石墨样品的 XRD 图谱中得到， G 为石墨样品的石墨化程度。三种核石墨的石墨化计算结果以及氢吸附量的比较如表 3 所示。

从表 3 可以看出，石墨的吸附量与石墨本身的石墨化程度有着明显关系，石墨化程度越高，氢的

吸附量也就越低，这与 Atsumi 等^[17]在实验中实际测量到的结果一致。但是本研究表明吸附总量与石墨化程度并不是明显的线性关系。

表 3 三种核石墨的石墨化程度与氢吸附量间的关系
Table 3 The relationship between the degree of graphitization and hydrogen absorption

石墨种类 Graphite type	d_{002}	G	氢总吸附量 / $10^{-3} \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1}$ Amount of total absorption
IG-110	3.374 4	0.51	9.30
NBG-18	3.371 8	0.55	9.12
NG-CT-10	3.366 8	0.61	6.70

2.2 石墨中氚的解吸

三种石墨的解吸实验数据如图 3 所示，其中图

3(a)为三种核石墨在 400~600 °C 下解吸率，图 3(b)为三种核石墨在 700 °C 时的解吸率。

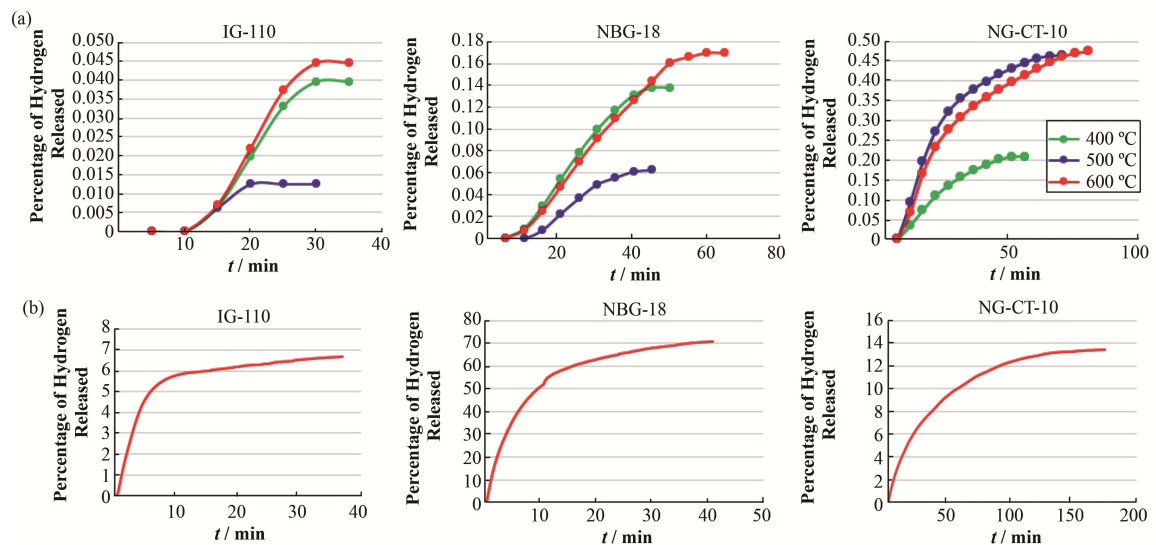


图 3 三种核石墨在 400~700 °C 时氢的解吸率 (a) 400~600 °C, (b) 700 °C
Fig.3 The desorption of graphite samples from 400 °C to 700 °C (a) 400~600 °C, (b) 700 °C

三种石墨的解吸趋势基本一致，即在 400~600 °C 下，核石墨中解吸出来的氢量累计不超过总吸附量的 1%，表明核石墨中氚难在 600 °C 以下被解吸；当温度升至 700 °C 后，有大量的氢被解吸出来，表明核石墨中氚解吸温度应该至少为 700 °C。从图 3 可以看出，IG-110、NBG-18 和 NG-CT-10 核石墨在 700 °C 时的解吸量分别为 6.7%、70.6%以及 13.4%，但解吸速率低，整个解吸过程需持续 2~8 d。结合 Atsumi 等^[6,17]提出的氢吸附模型，本实验样品在 700 °C 时解吸出来的氢应该是位于石墨晶粒边缘的氢，表明 700 °C 时解吸出来的核石墨中的氚也是位于核石墨晶粒边缘的氚。根据该吸附模型，氢可吸附在石墨结构中的两种位置上，其中一种位于石墨填充颗粒中晶粒的边缘表面上，在这些位置上存在着大量的悬挂键及缺陷，活性相对较高，氢原子可与边缘的碳原子结合成键，解吸这部分氢则必须

打断这个键，因此需要加热来克服解吸能垒。Atsumi 等^[6,17]通过理论计算得知这种位置上的氢的解吸能垒大致在 2~3 eV，而所对应的解吸温度为 627~927 °C^[19-20]，与本研究中实验所得到的 700 °C 的解吸温度相对应。对于剩余氢，可能位于上述模型所描述的第二种位置上，即单层石墨原子层间。这种氢是最稳固的，解吸需要较高能量来打断其与碳的结合，之后先扩散出单个石墨晶粒，再扩散出石墨的填充颗粒来解吸。有报告指出此类氢的解吸能垒在 4.2 eV 左右^[21]。除此之外，剩余的氢还可能吸附于石墨结构内部的晶粒边缘，解吸除了需要克服能垒外，还需要能量使其扩散出石墨结构，因此在实验中加热至 700 °C 并没能完全解吸位于石墨晶粒边缘的氢。如何解吸出这部分剩余氚，升高解吸温度固为一种方法，但升温会带来碳的燃烧，不能精准地去除 ^{14}C 。精确去除 ^{14}C 需要在低温（不高于

700 °C) 的环境下进行, 因此为了同时有效地去除核石墨中的氚以及 ^{14}C , 可能需要改变解吸过程中载气组分, 如适量地向载气中添加 H_2O 气^[10-11], 使石墨中氚与 H_2O 中氢原子发生同位素交换, 从而提高石墨中氚的去污效果。此外, 基于 Causey^[22]等提出的经验公式, 计算得到 700 °C 时下氢在石墨中的扩散系数为 $3.5 \times 10^{-14} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, 与国外的研究学者 Atsumi 等^[23]的计算结果相近, 再次表明本实验系统和实验数据是可信的。

3 结语

基于氢在三种核石墨中 350 °C 的吸附与 400~700 °C 解吸附行为探究了核石墨中氚的去污工艺。核石墨对氚的吸附可能与核石墨的制备工艺以及核石墨本身的物理特性相关。德国 NBG-18 与中国的 NG-CT-10 和日本的 IG-110 制备工艺不同, 后两种的制造工艺相同。NBG-18 中总氚吸附量最大, 但化学吸附量最小; NG-CT-10 的总氚吸附量最小, 但化学吸附量最大, 表明 NG-CT-10 将来在新堆中将有较大的氚吸附量。400~700 °C 的核石墨氢解吸实验表明: 核石墨中的氚主要是从 700 °C 开始有效解吸。基于 Atsumi 等^[6,17]提出的氢在石墨中的吸附模型, 700 °C 解吸出来的氚应该位于石墨晶粒边缘。为了解吸剩余氚, 同时有选择性地去除核石墨中的 ^{14}C , 可能需要改变解吸时的载气组分。

参考文献

- Wickham A, Steinmetz H J, O'Sullivan P, *et al.* Updating irradiated graphite disposal: project 'GRAPA' and the international decommissioning network[J]. *Journal of Environmental Radioactivity*, 2017, **171**: 34–40. DOI: 10.1016/j.jenvrad.2017.01.022.
- Bushuev A V, Verzilov Y M, Zubarev V N, *et al.* Quantitative-determination of the amount of H-3 and C-14 in reactor graphite[J]. *Atomic Energy*, 1992, **73**(6): 959–962. DOI: 10.1007/BF00761431.
- Bushuev A V, Verzilov Y M, Zubarev V N, *et al.* Experimental determination of the spent graphite radioactive contamination at plutonium- production reactors of the Siberian Group of Chemical Enterprises (Tomsk-7)[J]. *Nuclear Technology*, 2002, **140**(1): 51–62. DOI: 10.13182/NT02-A3323.
- Vulpus D, Baginski K, Fischer C, *et al.* Location and chemical bond of radionuclides in neutron-irradiated nuclear graphite[J]. *Journal of Nuclear Materials*, 2013, **438**(1–3): 163–177. DOI: 10.1016/j.jnucmat.2013.02.027.
- Li J F, Dunzik-Gouga M L, Wang J L. Recent advances in the treatment of irradiated graphite: a review[J]. *Annals of Nuclear Energy*, 2017, **110**: 140–147. DOI: 10.1016/j.anucene.2017.06.040.
- Atsumi H, Tanabe T, Shikama T. Hydrogen behavior in carbon and graphite before and after neutron irradiation - trapping, diffusion and the simulation of bulk retention[J]. *Journal of Nuclear Materials*, 2011, **417**(1–3): 633–636. DOI: 10.1016/j.jnucmat.2010.12.100.
- Kanashenko S L, Gorodetsky A E, Chernikov V N, *et al.* Hydrogen adsorption on and solubility in graphites[J]. *Journal of Nuclear Materials*, 1996, **233**: 1207–1212. DOI: 10.1016/S0022-3115(96)00067-0.
- Kashcheev V A, Ustinov O A, Yakunin S A, *et al.* Technology and facility for incinerating irradiated reactor graphite[J]. *Atomic Energy*, 2017, **122**(4): 252–256. DOI: 10.1007/s10512-017-0263-7.
- Costes J R, Bournot P C P, Guiberteau P. CO_2 -laser-aided waste incineration[C]. Bohn W L, Hugel H, ed. 10th International Symposium on Gas Flow and Chemical Lasers, Freidrichshafen 1994, SPIE - The International Society for Optical Engineering, 1994, **2502**: 590–596. DOI: 10.1117/12.204975.
- Fachinger J, von Lensa W, Podruzhina T. Decontamination of nuclear graphite[J]. *Nuclear Engineering and Design*, 2008, **238**(11): 3086–3091. DOI: 10.1016/j.nucengdes.2008.02.010.
- Vulpus D, Baginski K, Kraus B, *et al.* Thermal treatment of neutron-irradiated nuclear graphite[J]. *Nuclear Engineering and Design*, 2013, **265**: 294–309. DOI: 10.1016/j.nucengdes.2013.09.007.
- Dunzik-Gougar M L, Smith T E. Removal of carbon-14 from irradiated graphite[J]. *Journal of Nuclear Materials*, 2014, **451**(1–3): 328–335. DOI: 10.1016/j.jnucmat.2014.03.018.
- Li H, Yang C, Fang C, *et al.* Experimental study on the adsorption and desorption of tritium in the graphite materials for HTR-PM[J]. *Progress in Nuclear Energy*, 2015, **85**: 676–681. DOI: 10.1016/j.pnucene.2015.09.003.
- Le Guillou M, Toulhoat N, Pison Y, *et al.* Deuterium migration in nuclear graphite: consequences for the behavior of tritium in CO_2 -cooled reactors and for the decontamination of irradiated graphite waste[J]. *Journal of Nuclear Materials*, 2015, **461**: 72–77. DOI: 10.1016/j.jnucmat.2015.03.005.
- Kowalczyk P, Tanaka H, Holyst R, *et al.* Storage of

- hydrogen at 303 K in graphite slitlike pores from grand canonical Monte Carlo simulation[J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 2005, **109**(36): 17174–17183. DOI: 10.1021/jp0529063.
- 16 Rzepka M, Lamp P, de la Casa-Lillo M A. Physisorption of hydrogen on microporous carbon and carbon nanotubes[J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 1998, **102**(52): 10894–10898. DOI: 10.1021/jp9829602.
- 17 Atsumi H, Iseki M, Shikama T. Trapping and detrapping of hydrogen in carbon-based materials exposed to hydrogen gas[J]. *Journal of Nuclear Materials*, 1994, **212**: 1478–1482. DOI: 10.1016/0022-3115(94)91073-1.
- 18 Franklin R E. The structure of graphitic carbons[J]. *Acta Crystallographica*, 1951, **4**(3): 253–261. DOI: 10.1107/S0365110X51000842.
- 19 Atsumi H, Tauchi K. Hydrogen absorption and transport in graphite materials[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2003, **356**: 705–709. DOI: 10.1016/S0925-8388(03)00290-1.
- 20 Wilson K L, Hsu W L. Hydrogen recycling preperities of graphite[J]. *Journal of Nuclear Materials*, 1987, **145**: 121–130. DOI: 10.1016/0022-3115(87)90317-5.
- 21 Atsumi H, Tanabe T, Shikama T. Bulk hydrogen retention in neutron-irradiated graphite at elevated temperatures[J]. *Journal of Nuclear Materials*, 2009, **390–391**: 581–584. DOI: 10.1016/j.jnucmat.2009.01.112.
- 22 Causey R A, Elleman T S, Verghese K. Hydrogen diffusion and solubility in pyrolytic carbon[J]. *Carbon*, 1979, **17**(4): 323–328. DOI: 10.1016/0008-6223(79)90003-4.
- 23 Atsumi H, Tokura S, Miyake M. Absorption and desorption of deuterium on graphite at elevated temperatures[J]. *Journal of Nuclear Materials*, 1988, **155**(88): 241–245. DOI: 10.1016/0022-3115(88)90247-4.