

Adsorpce vzácných plynů z helia

Martin Janák, Karel Ciahotný

VŠCHT Praha, Ústav plynných a pevných paliv a ochrany ovzduší, Technická 5,
166 28 Praha 6

e-mail:janaka@vscht.cz

Souhrn

Rostoucí poptávka po energiích ve světě vede k potřebě vytvářet nové zdroje s vyšší účinností a nižším dopadem na životní prostředí. Pokročilé jaderné reaktory mohou být jednou z možností jak udržitelně nahradit fosilní paliva a omezit tak emise oxidu uhličitého a dalších látek znečišťujících ovzduší. Nejdůležitějším cílem IV. generace jaderných reaktorů je bezpečnost, a proto budou kladeny velké nároky na jejich bezpečnostní systémy. Součástí bezpečnostního systému pro budoucí heliem chlazené reaktory by mohl být separační systém pro odstranění radioaktivních vzácných plynů z primárního okruhu. Pro odstranění vzácných plynů z helia byla na VŠCHT v Praze použita adsorpční aparatura. Možnost separace xenonu a kryptonu z helia byla potvrzena za tlaku 40 bar a teplotě 22 °C v adsorbéru. Následně byla separační účinnost zvýšena snížením teploty v adsorbéru na -40 °C. Separace kryptonu probíhala s dostatečnou účinností až při teplotě -75 °C.

Klíčová slova: pokročilé jaderné reaktory, nečistoty v heliu, krypton, xenon

Summary

The growing world population is followed by ever increasing demand of electrical energy. The advanced nuclear reactors could be one option to sustainably replace fossil fuels and reduce carbon dioxide emissions and other air pollutants. The most important objective IVth generation of nuclear reactors is security and therefore will put great demands on their security systems. Part of the safety system for the future helium cooled nuclear reactors could be system for removing radioactive noble gases from primary circuit. The adsorption apparatus was tested at ICT Prague for separation noble gases from helium. The separation ability was confirmed at the pressure 40 bar and temperature 22 °C in adsorption column. The separation ability was increased by degreasing temperature to -40 °C in adsorber. Krypton was sufficiently separated by degreasing temperature to -75 °C.

Keywords: advanced nuclear reactors, impurities in helium, krypton, xenon

Úvod

S rostoucí světovou populací roste i poptávka po elektrické energii. V současné době je výroba elektrické energie velmi závislá na výrobě z fosilních paliv. Je třeba vzít v úvahu, že fosilní paliva jsou omezeným, neobnovitelným zdrojem energie a že jejich spalování je jedním z největších zdrojů znečištění ovzduší. Kvůli tomu se země Evropské unie zavázaly prostřednictvím různých právních předpisů omezovat závislost výroby elektrické energie z fosilních paliv [1]. Proto je důležité vyvíjet nové energetické zdroje, které budou stabilní, ekonomicky výhodné a s nízkým dopadem na životní prostředí. Vývoj nových jaderných elektráren může být jedna z cest jak vytvořit zdroje stabilní elektrické energie bez spalování

fosilních paliv [2]. Dva z šesti konceptů budoucích jaderných reaktorů IV. generace představených Mezinárodním fórem v roce 2002 jsou VHTR (reaktor s velmi vysokou teplotou) a GFR (reaktor pracující na rychlých neutronech chlazený plynem). Jaderné reaktory IV. generace mají být významným pokrokem oproti současným reaktorům III./III+. generace především ve zvýšení bezpečnosti, účinnosti, ekonomičnosti, snížení množství radioaktivních odpadů, s nižším vlivem na životní prostředí a zajištění proti zneužití k výrobě jaderných zbraní. Nicméně komerční využití jaderných reaktorů IV. generace se neočekává dříve než po roce 2030 [3].

Pro plynem chlazené jaderné reaktory příští generace je nutné použít helium jako teplotnosné medium vzhledem k velmi vysokým pracovním teplotám reaktorů (1000 °C – VHTR, 850 °C – GFR), aby nedocházelo k nežádoucím chemickým reakcím s konstrukčními materiály [4-6].

Helium je inertní plyn, stabilní za vysokých teplot a nereaktivní. Nicméně do chladicího okruhu s heliem budou dostávat stopové množství nečistot jako H_2 , CO , CO_2 , CH_4 , N_2 , O_2 , H_2O . Nečistoty se mohou do helia v primárním okruhu dostat například při zavážení nového paliva nebo desorpci z konstrukčních materiálů reaktoru. Nečistoty v heliu mohou vést k sériím chemických reakcí a způsobit korozní poškození komponent reaktoru [7-10]. Tyto nečistoty nejsou radioaktivní a budou separovány v čistícím systému pro primární chladivo [11].

Radioaktivní plyny a těkavé látky vznikající při jaderné reakci (vzácné plyny Xe, Kr, Ar nebo I, Cs) mohou unikat nebo difundovat do primárního chladiva při poškození palivových článků. Proto je vhodné uvažovat o havarijním čistícím systému, který by byl schopný odstranit uvolněné radioaktivní látky z primárního chladiva, které by se mohly do primárního okruhu uvolnit při vzniku mimořádné události (roztěsnění více palivových článků).

Experimentální část

Laboratorní experimenty na VŠCHT v Praze byly zaměřeny na sorpční separaci xenonu a kryptonu jako znečištění helia vzácnými plyny. Jako testovaný adsorpční materiál bylo použito úzce porézní aktivní uhlí. Testy byly provedeny na adsorpční aparatuře sestavené v laboratořích VŠCHT v Praze. K experimentům byla použita pracovní směs plynů o složení: Helium + Krypton ($500\text{ cm}^3\cdot\text{m}^{-3}$) + Xenon ($1000\text{ cm}^3\cdot\text{m}^{-3}$). Toto složení bylo spočítáno matematickým modelem jako množství, které se může uvolnit do reaktoru při vzniku mimořádné události - roztěsnění většího množství palivových článků.

Adsorbent

Použitým adsorbentem bylo úzce porézní aktivní uhlí umístěné v adsorpční koloně. Adsorbent byl před měřením aktivován v sušárně po dobu 10 hodin při teplotě 150 °C, aby se z jeho porézní struktury odstranily látky nasorbované do adsorbentu během jeho skladování (vodní pára a další org. i anorg. plyny a páry). Poté byl adsorbent zvážěn a přesypán za tepla do adsorpční kolony, která byla neprodleně uzavřena a následně připojena do aparatury a byl spuštěn proplach adsorpční kolony heliem po dobu 15 min za přetlaku 0,1 MPa pro vytěsnění vzduchu vniklého do systému.

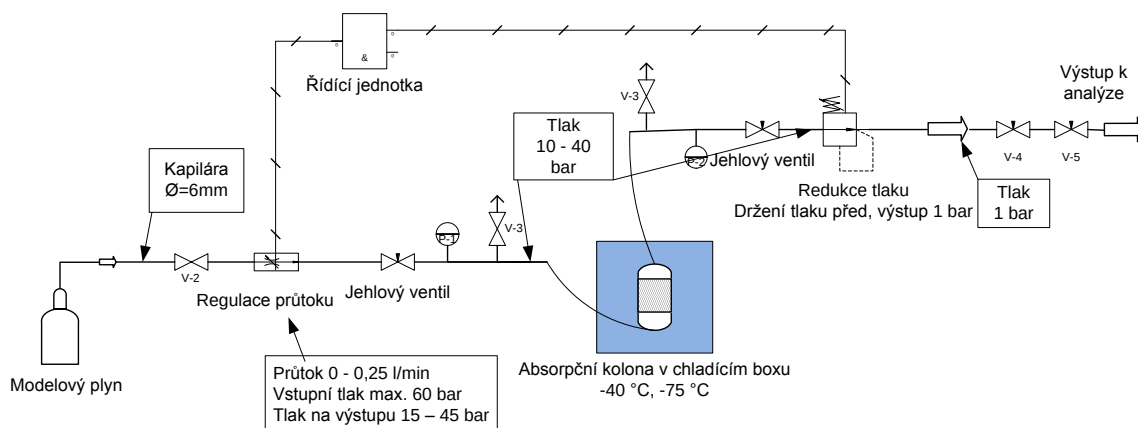
Laboratorní aparatura

Pro experimenty byla použita laboratorní sorpční aparatura pracující při přetlaku plyné směsi až 4,5 MPa. Experimentální zařízení je umístěno do hliníkové konstrukce. Jednotlivé komponenty aparatury jsou pospojovány nerezovou kapilárou o průměru 6 mm od firmy Swagelok.

Pro experimenty při snížené teplotě byla adsorpční kolona umístěna do chladicího boxu Julabo FP 50 (HC) pomocí flexibilních spojů a nerezových kapilár zajišťujících ponoření adsorbéru a jeho umístění ve správné poloze v chladicí směsi.

Na obrázku 1 je zobrazeno schéma experimentální aparatury s adsorpční kolonou uloženou v chladicím boxu.

Tlak v aparatuře je regulován regulátorem tlaku od firmy Brooks, který umožňuje nastavení tlaku v rozsahu 1,5 – 4,5 MPa; na výstupu ze zařízení je tlak plynu snížen škrtícím jehlovým ventilem na tlak 0,1 MPa. Průtok plyné směsi aparaturou je regulován regulátorem od stejné firmy pracujícím v rozsahu 0 – 25 dm³·min⁻¹. Ovládání regulátoru průtoku a regulátoru tlaku je zajištěno digitálním ovládacím panelem od firmy Brooks osazeným displejem.



Obrázek 1 Schéma experimentální aparatury s adsorpční kolonou uloženou v chladicím boxu

Analyza plyné směsi

K analýze byl použit plynový chromatograf od firmy Agilent technologies model 7890B s heliově ionizačním detektorem PDHID model D-3-I-7890. Použitá kolona byla ShinCarbon ST 100/120 o délce 2m, ID 1 mm, OD 1/16" Silico.

Podmínky experimentu

K měření sorpčních kapacit pro Kr a Xe na vzorcích aktivních uhlí byly použity plyné směsi helium + Kr + Xe připravené v tlakové lahvi. Tlak v aparatuře byl v průběhu experimentů nastaven na 4 MPa, prošlý plyn vystupoval z aparatury za tlaku 0,1 MPa o průtoku 0,52 dm³·min⁻¹ (p = 101,325 kPa, t = 0 °C). Experimenty probíhaly za teplot 22 °C, -40 °C a -75 °C.

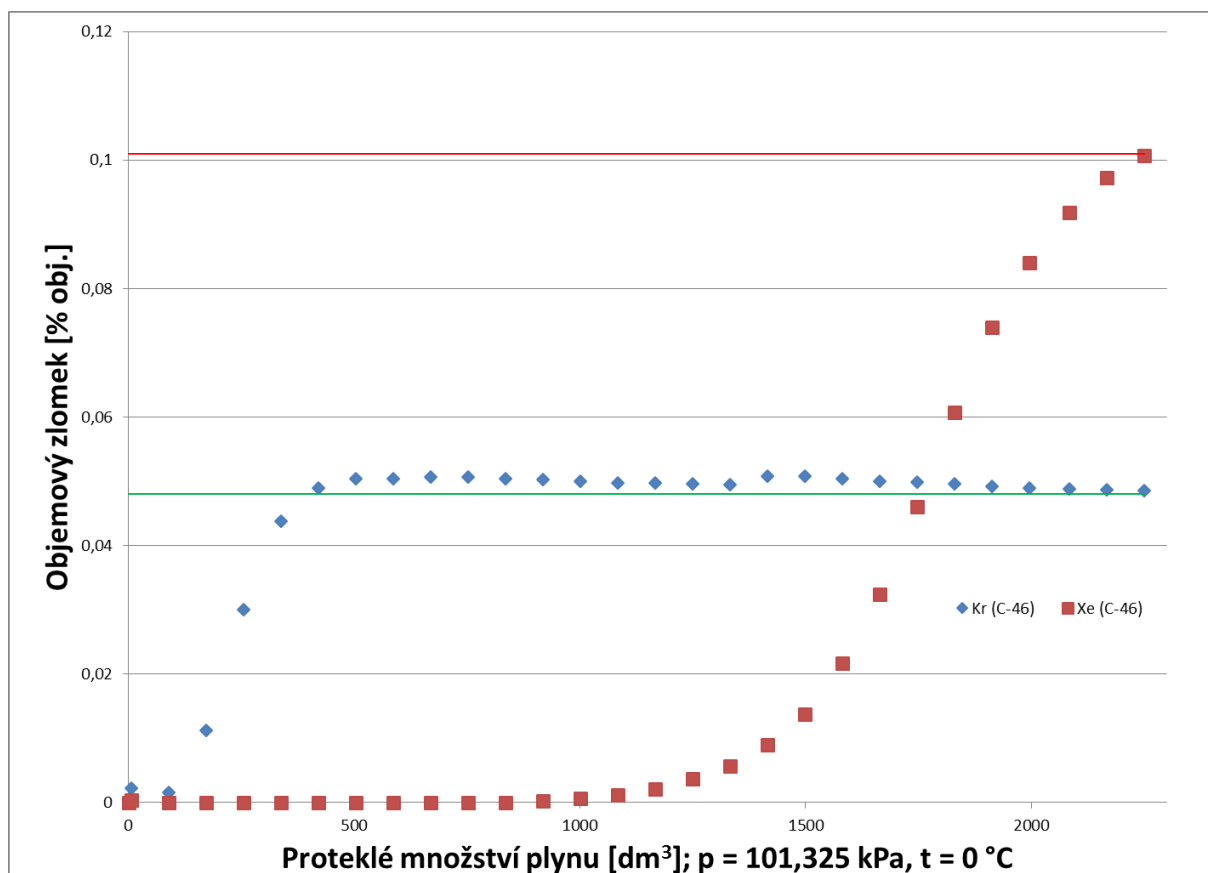
Před vlastním měřením sorpce byla připravená aparatura s adsorbentem proplachována heliem o čistotě 99,9999 % po dobu 15 minut za tlaku 0,1 MPa a při průtoku 0,5 dm³·min⁻¹ pro vytěsnění okolního vzduchu z aparatury. Poté při stálém průplachu heliem bylo spuštěno chlazení. Po dosažení požadované teploty pokračoval průplach heliem po dobu asi 15 minut do ustálení teploty v adsorbéru.

Následně byla aparatura natlakovaná na 4 MPa plynou směsí a tento stav se nechal ustálit po dobu 10 minut. Poté byl započat vlastní experiment za požadovaných podmínek a průtoku modelového plynu adsorpční kolonou. Část plynu vystupujícího z aparatury byla vedena do plynového chromatografu k analýze obsahu Kr a Xe v plynu.

Výsledky a diskuze

První adsorpční experimenty xenonu a kryptonu z helia při teplotě 22 °C a tlaku 40 bar v adsorpční koloně potvrdily separační schopnost těchto látek z helia vybraného úzceporézního aktivního uhlí.

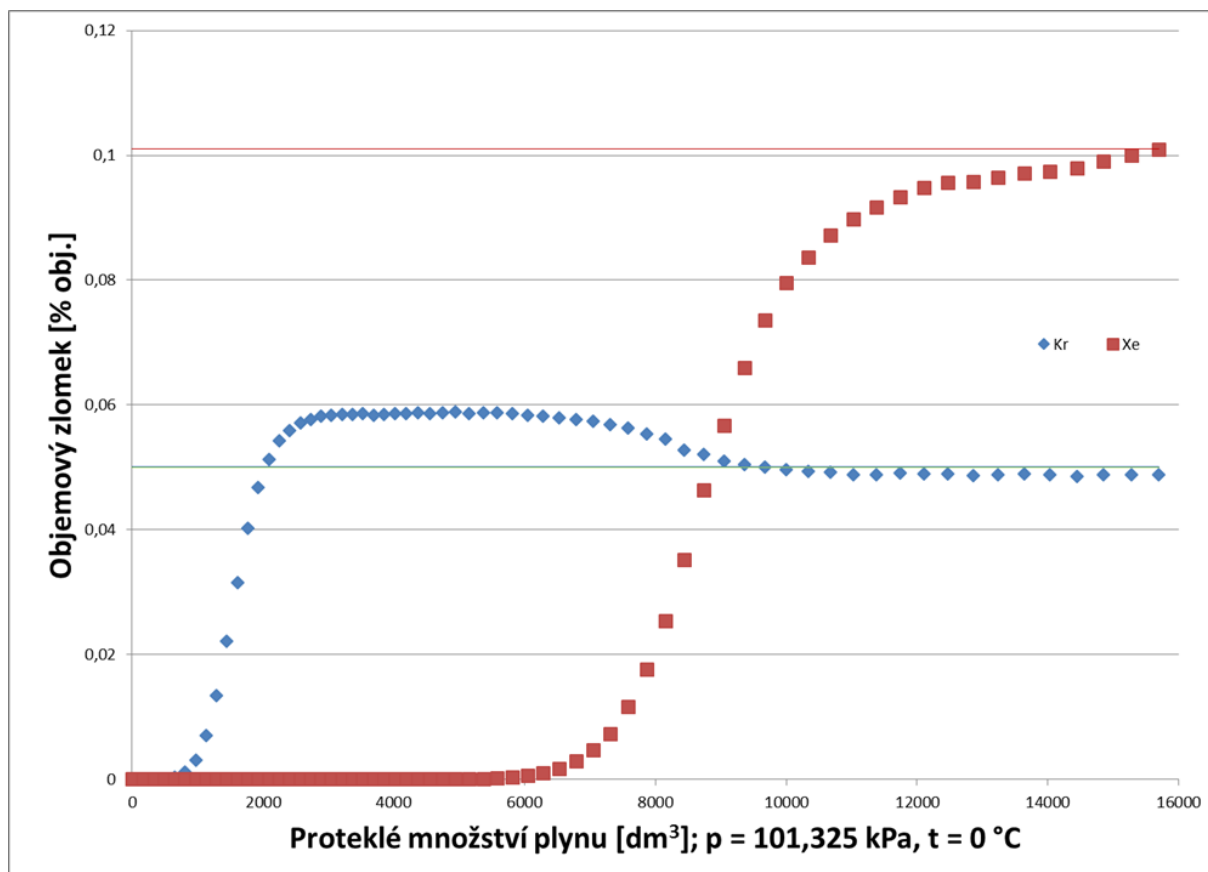
Na obrázku 2 jsou zobrazeny průnikové křivky xenonu a kryptonu při teplotě 22 °C. Na vodorovné ose je zaznamenáno proteklé množství plynu adsorpční kolonou (dm^3 ; $p = 101,3 \text{ kPa}$, $t = 0 \text{ °C}$) a na svislé ose objemový zlomek sledovaných vzácných plynů (% obj.). Vodorovné čáry v obrázcích značí koncentrace sledovaných složek v plynu v plynné směsi vstupující do adsorbéru: červená barva znázorňuje koncentraci Xe a zelená koncentraci Kr. Průběh průnikových křivek je na obrázcích přepočítán na navážku 100 g adsorbentu. Celková adsorpční kapacita je spočítána do okamžiku dosažení koncentrace sledovaného plynu v plynné směsi na výstupu z adsorbéru odpovídající koncentraci tohoto plynu ve směsi vstupující do adsorbéru.



Obrázek 2 Průběh adsorpce při teplotě 22 °C a tlaku 40 bar

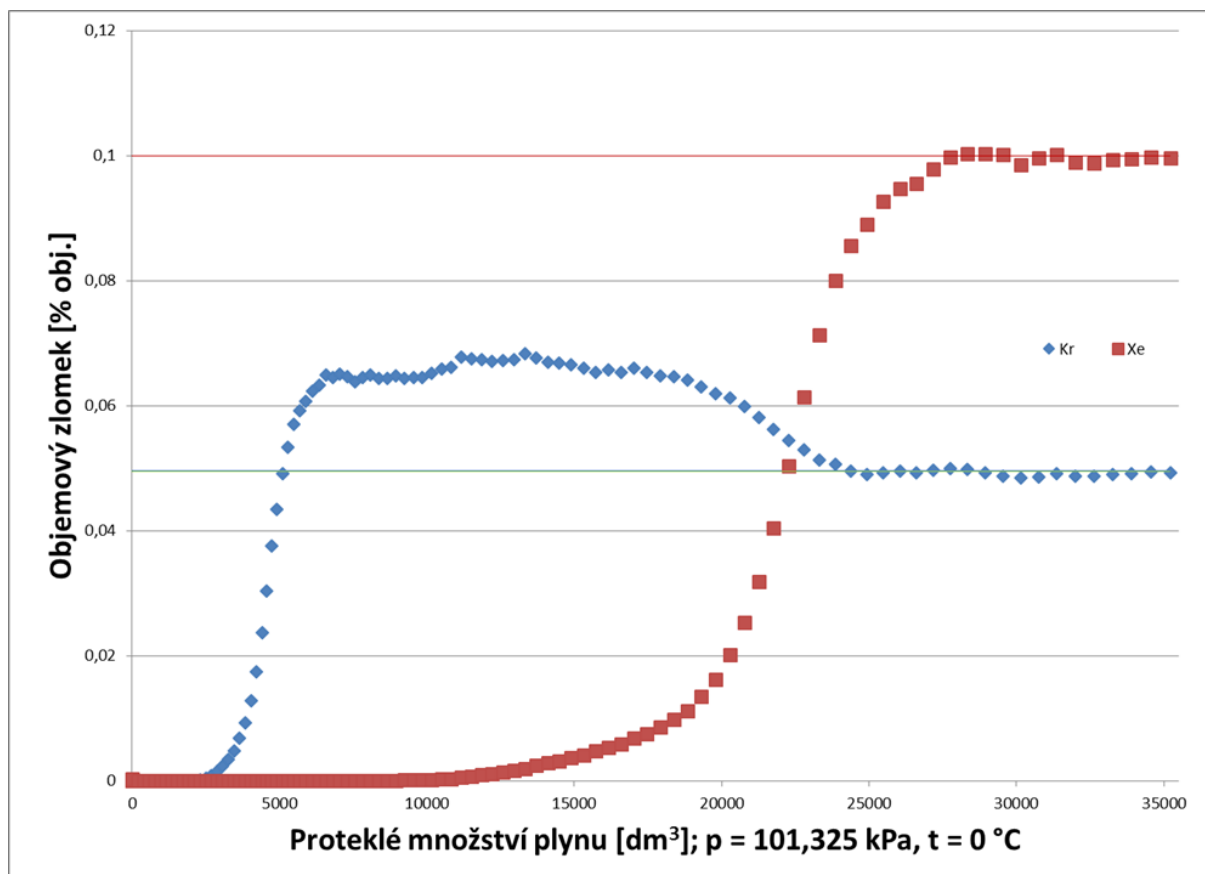
Na obrázku 2 je vidět, že xenon je mnohem silněji adsorbován na povrch vybraného úzceporézního aktivního uhlí než krypton. Celková kapacita pro krypton je 0,4 g na 100 g adsorbentu, pro xenon je 10,7 g na 100 g adsorbentu.

Protože celková kapacita pro krypton byla velice nízká byly provedeny expedienty za snížené teploty v adsorbéru. Při teplotě -40 °C a tlaku 40 bar vykazovalo aktivní uhlí kapacitu 2,6 g na 100 g adsorbentu pro krypton a 43,4 g na 100 g adsorbentu pro xenon. Průběh průnikových křivek při teplotě -40 °C je znázorněn na obrázku 3.



Obrázek 3 Průběh adsorpce při teplotě -40 °C a tlaku 40 bar

Navýšení celkové kapacity bylo dosaženo při teplotě -75 °C a tlaku 40 bar v adsorbéru. Celková kapacita pro krypton za těchto podmínek je 7,8 g na 100 g adsorbentu a pro xenon 76,0 g na 100 g adsorbentu. Za těchto podmínek je již celková kapacita pro krypton dostatečná. Průběh adsorpčních křivek při teplotě -75 °C je znázorněn na obrázku 4.



Obrázek 4 Průběh adsorpce při teplotě -75 °C a tlaku 40 bar

Závěr

Adsorpční technologie čištění He od Kr a Xe s použitím úzce porézních aktivních uhlí jako adsorbentů se ukázala jako vhodná separační metoda. Snížením teploty v adsorbéru při adsorpci na -40 °C se celková kapacita zvýšila oproti teplotě 22 °C téměř čtyřikrát na 2,6 g na 100 g adsorbentu pro krypton a pro xenon na 43,4 g na 100 g adsorbentu. Celková kapacita pro krypton byla stále nízká, Proto byly provedeny experimenty za nižší teploty -75 °C při tlaku 4 MPa, což jsou podmínky pod mezí suchosti čistého kryptonu (kritický bod kryptonu $t = -63,67\text{ °C}$, $p = 5,525\text{ MPa}$).

Při teplotě -75 °C a tlaku 4 MPa vykazovalo úzceporézní aktivní uhlí sorpční kapacitu pro xenon 76,0 g na 100 g sorbentu a pro krypton 7,8 g na 100 sorbentu. Za těchto podmínek je sorpční kapacita pro xenon velmi vysoká a pro krypton dostatečná pro to, aby zařízení mohlo být využito v technické praxi.

Výsledky provedených experimentů ukázaly, že za laboratorní teploty je adsorpce na aktivním uhlí vhodným separačním procesem pro odstraňování Xe z plynné směsi s He.

Pro krypton je však potřeba snížit teplotu adsorpce pod -70 °C, při které je dosahováno adsorpčních. kapacit kolem 8 g na 100 g použitého aktivního uhlí. Tyto adsorpční. kapacity jsou dostatečné pro aplikaci technologie v provozní praxi.

Optimálním řešením systému čištění helia pro provozní nasazení je použití dvou adsorbérů za sebou pro oddělený záchyt obou vzácných plynů. V prvním adsorbéru, který by mohl

pracovat za laboratorní teploty (příp. pouze mírně snížené teploty) bude docházet k zachytu Xe a druhý adsorbér bude chlazen na nízké teploty adsorpčního lože (pod $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$). Tento adsorbér bude určen pro zachyt Kr.

Regeneraci adsorbentu nasyceného Kr nebo Xe bude možné provádět odtlakováním adsorbéru a ohřevem adsorbentu na vysokou teplotu pomocí inertního plynu (např. He) s následnou evakuací ohřátého adsorbentu.

Literatura

1. Baker, K. and G. Stoker, *Nuclear Power and Energy Policy: The Limits to Governance*. 2015, Palgrave Macmillan.
2. Dulera, I.V. and D.N. Sah, *High temperature reactors*. Journal of Nuclear Materials, 2008. **383**: p. 183-188.
3. Abram, T. and S. Ion, *Generation-IV nuclear power: A review of the state of the science*. Energy Policy, 2008. **36**(12): p. 4323-4330.
4. Yao, M.S., et al., *The helium purification system of the HTR-10*. Nuclear Engineering and Design, 2002. **218**(1-3): p. 163-167.
5. Collins, A.C., B.J. Gliddon, and P.J. Phennah, *HELIUM QUALITY CONTROL AND CIRCUIT PURIFICATION*. Journal Name: pp 105-28 of Component Design in High Temperature Reactors Using Helium as a Coolant. London Institution of Mechanical Engineers (1972).; Other Information: From Conference on component design for high temperature reactors using helium as a coolant; London, England (3 May 1972). See CONF-720549. Orig. Receipt Date: 30-JUN-73; Bib. Info. Source: UK (United Kingdom (sent to DOE from)), 1972: p. Medium: X.
6. Flegros, F., K. Liger, and M. Sardin, *He purification system for GENIV nuclear reactor: study of H₂ and CO oxidation on CuO*. 2009.
7. Jan, B., Č. Michal, and M. Josef, *Vysokoteplotní héliová smyčka - Nové experimentální zařízení v ÚJV Řež a.s. Paliva*, 2010. **2**: p. 64-70.
8. Miletić, M., et al., *Development of gas cooled reactors and experimental setup of high temperature helium loop for in-pile operation*. Nuclear Engineering and Design, 2014. **276**: p. 87-97.
9. Gastaldi, O., et al. *Helium purification*. in *3rd International Topical Meeting on High Temperature Reactor Technology*. 2006. Johannesburg.
10. Liger, K. *Helium chemistry control and monitoring for Gas Cooled Reactors*. [Presentation] 2006 [cited 2016 4.5.]; Available from: <http://www.gedeon.prd.fr/>.
11. Burnette, R.D., et al., *Chemical impurities in the helium coolant at the Peach Bottom HTGR*, in *Gulf General Atomic*. 1971, Philadelphia Electric Company: California.