

VÝZKUM SNIŽOVÁNÍ ÚNIKŮ HELIA V PLYNEM CHLAZENÝCH JADERNÝCH REAKTORECH

Marek Staf, Tomáš Hlinčík, Daniel Tenkrát

*Ústav plyných a pevných paliv a ochrany ovzduší,
Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Technická 5, 166 28 Praha 6
e-mail: Marek.Staf@vscht.cz*

Článek se věnuje problematice nehavarijních úniků helia z chladicích okruhů nové generace jaderných reaktorů, které by měly v dalších letech nahradit dosud převažující reaktory tlakovodní. Jako druhý problém je řešena naopak kontaminace tohoto helia jinými permanentními plyny, difundujícími do He okruhu. Helium patří mezi suroviny strategického významu, přičemž jeho zdroje na Zemi jsou silně limitované. V příspěvku jsou diskutovány laboratorní metody, jež jsou v rámci aktuálně probíhajícího výzkumu používány ke kvantifikaci úniků tohoto plynu skrze těsnění různých typů. Fyzikálně-chemické podmínky, při kterých jsou testy prováděny, jsou nastavovány tak, aby v maximální míře odpovídaly situaci v dílčích segmentech plynového okruhu jaderného reaktoru dané konstrukce. Kromě popisu vlastních experimentálních metod je v úvodu článku krátce zmíněn i důvod vývoje jaderných reaktorů nové generace. Dále jsou shrnuta hospodářská rizika spojená s nadměrnými ztrátami helia při jeho průmyslovém využívání.

Klíčová slova: helium, jaderný reaktor, těsnění, permeace, difuze.

Došlo 07. 02 2018, přijato 19. 03. 2018

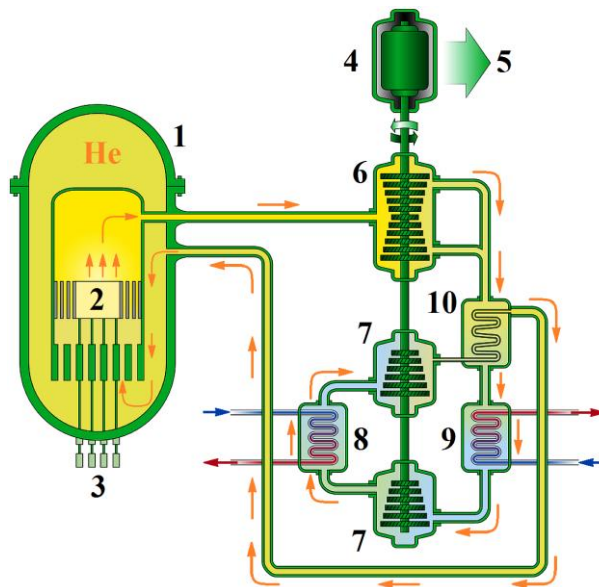
1. Úvod

Rychlé, plynem chlazené reaktory (GFR) IV. generace jsou z více důvodů považovány za perspektivní směr vývoje jaderné energetiky. Jsou vyvíjeny pro uzavřený cyklus jaderného paliva, v němž probíhá přeměna ^{238}U na ^{239}Pu , které je rovněž štěpitelné. Tím dochází k více než 50násobnému využití jaderného paliva oproti cyklu otevřenému [1]. Dalším nezanedbatelným přínosem uzavřeného cyklu je zkrácení doby skladování vyhořelého paliva v hlubinných úložištích. Zejména oproti reaktorům tlakovodním jsou plynem chlazené reaktory schopné pracovat při podstatně vyšší teplotě vystupujícího média, a to až do teploty $850\text{ }^\circ\text{C}$, což významně zvyšuje účinnost technologie [2]. Přes tyto i jiné nesporné výhody vyžadují reaktory GFR IV. generace ještě rozsáhlý vývoj a potýkají se s řadou problémů. Princip funkce a oběh plynu v heliem chlazeném reaktoru GFR je zřejmý z obr. 1.

Helium jako chladivo, které přináší řadu technických výhod, je paradoxně i důležitým slabým článkem, bránícím rozšíření výše popsaných reaktorů. Přestože dle odhadů He představuje cca 23 % celkové hmotnosti vesmíru, jeho využitelné zásoby na Zemi jsou silně omezené [3]. Helium je velmi pomalu generováno v zemské kůře díky radioaktivnímu rozpadu nestabilních izotopů. Tento proces však saturuje světovou těžbu, jež přesahuje $3 \cdot 10^4$ t ročně, jen z necelých 10 % [4]. Kromě toho je třeba zmínit též záchyt jader He z kosmického prostoru v atmosféře, což však nelze považovat za zdroj He umožňující jeho technické využití.

V minulosti byly zásoby helia odhalovány víceméně nahodile v návaznosti na prospekci a těžbu zemního plynu a ropy. Teprve v posledním desetiletí lze pozorovat intenzifikaci geologických průzkumů zaměřených speciálně na He. Díky této činnosti byla v nedávné době

ověřena např. rozsáhlá ložiska v Tanzanii v oblasti jezera Rukwa [5]. V každém případě projekty na zavádění VHTR či GFR reaktorů čtvrté generace mohou být úspěšné pouze v případě, že se podaří ztráty He eliminovat.



Obr. 1 Schéma heliem chlazeného reaktoru GFR: 1 - reaktor, 2 - jádro reaktoru, 3 - regulační tyče, 4 - generátor, 5 - výstup elektřiny, 6 - turbína, 7 - kompresor, 8 - mezichladič, 9 - předchladič, 10 - rekuperátor [2]

Fig. 1 Scheme of helium-cooled GFR: 1 - reactor, 2 - reactor core, 3 - control rods, 4 - generator, 5 - electrical power, 6 - turbine, 7 - compressor, 8 - intercooler, 9 - pre-cooler, 10 - recuperator [2]

Protože reaktor musí pracovat s vysoce čistým He, je třeba řešit ještě problematiku kontaminace helia jinými plyny.

1.1. Cíl studie

Hlavním cílem této studie je prezentovat aktuálně probíhající výzkum, do něhož je zapojeno více řešitelských pracovišť. Projektový tým se skládá z pracovníků Centra výzkumu Řež s.r.o., jakožto hlavního řešitele, dále VŠCHT Praha a firem ÚJV Řež, a. s., Škoda JS a.s. a MICo, spol. s.r.o., působících jako spoluřešitelé.

Dalším cílem je seznámit odbornou veřejnost s instrumentálními analytickými metodami, které byly díky spolupráci řešitelského konsorcia navrženy. V rámci zde popisované části projektu jsou řešeny úniky plynu přes těsnění přírubových spojů. Výzkum se naopak v této fázi nezabývá defektoskopií svárů či samotného kovového potrubí. Studie dále řeší i opačný proces, tedy difúzi dusíku a kyslíku z vnějšku do systému heliové smyčky.

1.2. Problematika transportu molekul plynu přes bariéru

V rámci řešení projektu je prováděna literární rešerše, jejímž cílem je zajistit maximum údajů o transportu molekul plynů skrze pevné materiály tvořící bariéru. V případě studia úniků helia z technologie GFR reaktoru jsou shromažďovány informace o hodnotách permeačního koeficientu pro různé materiály, tlakové diference a teploty. Stejně tak pro účely omezení kontaminace helia v okruhu jinými plyny, nacházejícími se vně, je studována difúze daná koncentračním gradientem.

V literatuře nejsou dostupné kompletní údaje, které by vyhovovaly níže definovaným okrajovým podmínkám v systému plánovaného GFR reaktoru. Nicméně na několika příkladech lze dokumentovat, jak velkým problémem může být zajištění plynůstnosti u přírubových spojů.

Pro různé pevné bariéry a plyny jsou definovány hodnoty permeačního koeficientu P . Tento koeficient je definován vztahem:

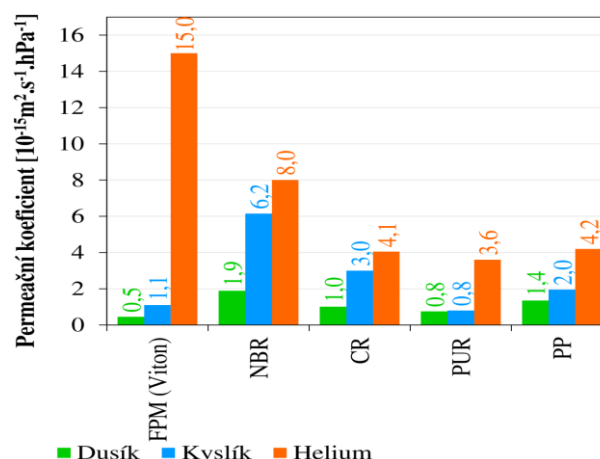
$$P = \frac{R \cdot l}{\Delta p} \quad (1)$$

V rovnici 1 je R rychlost prostupu permeantu, l je tloušťka stěny bariéry a Δp je tlakový gradient. Rychlost R je pak definována jako poměr:

$$R = \frac{Q}{A \cdot t} \quad (2)$$

V rovnici 2 značí Q objem permeantu prošlého za čas t plochou A . V literatuře bývají tabelované hodnoty P často vyjadřovány nejen v jednotkách soustavy SI, ale též v tradičních jednotkách anglosaských, což komplikuje vzájemné porovnání. Při měření propustnosti odděluje vzorek fólie z testovaného materiálu dvě komory. V jedné se nachází testovaný plyn

o daném tlaku a teplotě, přičemž druhá komora je evakuována. Koeficient P je počítán z časové závislosti nárůstu tlaku ve druhé komoře. Graf na obr. 2, zkonstruovaný z publikovaných hodnot, demonstruje, že i při normálním tlaku a laboratorní teplotě vykazuje He vysoké hodnoty P . Do grafu nemohly být zakresleny hodnoty pro PTFE, neboť v případě tohoto polymeru nabývá He při 25 °C a normálním tlaku extrémní hodnoty $P = 523 \cdot 10^{-15} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{hPa}^{-1}$, což je o dva řády více, než vykazují za stejných podmínek N_2 a O_2 . Podobně nepříznivé hodnoty P dosahují všechny tři plyny i v případě silikonového kaučuku [6-8].



Obr. 2 Permeační koeficienty vybraných plynů, naměřené pro běžné polymery při atmosférickém tlaku a teplotě 25 °C [6-8]

Fig. 2 Permeation coefficients of selected gases for commonly used polymers at atmospheric pressure and 25 °C [6-8]

Z uvedeného grafu je zřejmé, že helium je oproti majoritním plynům, z nichž se skládá vzduch, velmi problematické. Z důvodu chybějících publikovaných informací přinese právě tato studie velmi důležité empiricky ověřené informace pro budoucí konstrukci GFR reaktorů IV. generace.

2. Metodologie

2.1. Rozsah testovaných podmínek

Díky poznatkům z předcházejícího projektu, věnujícímu se konstrukci GFR reaktoru, jsou s dostatečnou přesností známy okrajové podmínky, při kterých je třeba plynůstnost testovat.

V zásadě byly identifikovány tři různé zóny zařízení s rozdílnými tlaky a teplotami, determinujícími experimentální podmínky. Zohledněny byly následující části technologie, v nichž se vyskytují přírubové spoje; především se jedná o přírubové spoje primárního okruhu, systému čištění He a skladovací technologie:

- Osazení víka

He se nachází ve vnitřním prostoru, zatímco vně je atmosféra N_2 . Přetlak He činí 7 MPa při teplotě 400 °C.

- Tepelné výměníky
Výměníky obsahují dva přírubové spoje (vrchní a spodní), sloužící k připojení dmyhadla. Opět se He nachází uvnitř, zatímco vnější atmosféra je tvořena N₂. Teplota a tlak jsou shodné jako v předchozím případě, tedy přetlak He 7 MPa při výstupní teplotě 400 °C.
Pomocné systémy reaktoru mají definovány parametricky shodné limitní podmínky a liší se pouze menší světlostí armatur.
- Systém čištění primárního He
Přírubové spoje tohoto systému dosud nejsou přesně definovány, nicméně předpokládá se jejich vystavení záporným teplotám do -150 °C.
- Technologie skladování He
Přírubové spoje systému skladování He budou vystavovány přetlaku He 20 MPa, přičemž vně armatur bude opět N₂. Teplota se bude lišit v závislosti na umístění zařízení. Bude se pohybovat v rozmezí od pokojové teploty do 50 °C v případě umístění vně tlakové obálky reaktoru. Nebo bude víceméně stabilně dosahovat max. 80 °C při instalaci uvnitř této obálky.

Z uvedeného je zjevné, že prakticky nelze navrhnout univerzální aparaturu, která by pokryla celý rozsah tlaků a teplot, jež se vyskytují v technologii. Experimenty byly proto rozděleny do více fází se zúženými okrajovými podmínkami.

2.2. Experimentální zařízení

Zde prezentovaná studie se zabývá měřením těsnosti přírubových spojů za podmínek, pokrývajících výše popsané systémy primárního okruhu a skladovací technologie.

V první etapě řešení projektu jsou ověřovány analytické metody stanovení stopových množství N₂ a O₂ v heliu.

Jako hlavní metoda byla zvolena plynová chromatografie (GC) s pulsně ionizačním heliovým detektorem (PDHID), typ D-3 (VICI AG International, Švýcarsko). Byla však testována i možnost využití metody, která je v laboratorní analytické praxi rozšířenější, a sice GC s jedním detektorem FID a dvojicí detektorů TCD.

Konkrétně byl používán GC Agilent 7890B (Agilent Technologies, USA) s dávkovací smyčkou objemu 0,5 ml. Pro separaci složek byla zvolena mikronáplňová separační kolona ShinCarbon (ShinCarbon ST Micropacked Column, Restek Corporation, USA) délky 2 m, vnitřním průměrem 1 mm a mesh 100/120. Jako nosný plyn sloužilo He čistoty 99,9999 %, přičemž k sekundárnímu dočišťování docházelo i na GC díky integrovanému čistíči HPM (VICI AG International, Švýcarsko). Proud plynu byl nastaven na výrobcem doporučených 30 ml.min⁻¹. Vyhodnocování probíhalo pomocí software Clarity DataApex.

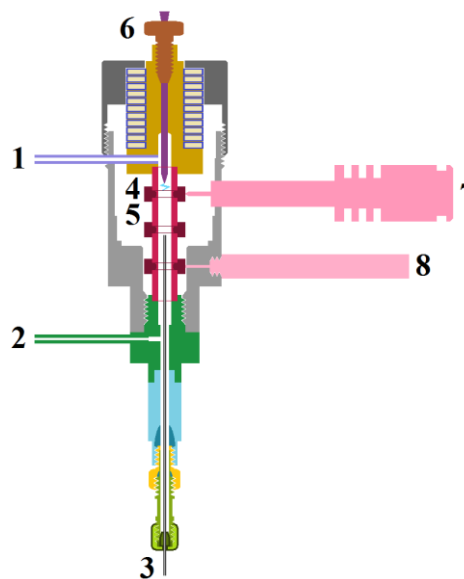
Preferovaný detektor PDHID byl vyvinut v r. 1992 modifikací již tehdy existujícího detektoru HID [9].

PDHID se řadí do skupiny nedestruktivních detektorů, neboť ionizaci podléhá pouze 0,01 - 0,1 % všech molekul analytu [10]. Eluát z chromatografické kolony je ionizován proudem fotonů emitovaných z přechodu diatomárního helia na disociativní stav základní. Helium je excitováno pomocí vysokonapěťového výboje mezi dvojicí elektrod [11]. Princip detektoru je dobře patrný ze schematického náčrtu na obr. 3.

Potenciál excitovaného helia v rozsahu 13,5 – 18 eV umožňuje stanovovat organické i anorganické látky s výjimkou neonu, a to včetně látek, které neposkytují odezvu na detektoru FID [12, 13].

PDHID je vysoce univerzální detektor, schopný mj. detekovat vodu a permanentní plyny, přičemž jeho detekční limit je obecně menší než 1 ppm [14]. Možnosti detektoru při stanovování anorganických a organických látek byly relativně široce publikovány [12, 15-18].

PDHID ve své základní konfiguraci, znázorněné na obr. 3, je rozdělen do dvou zón: horní výbojové a dolní ionizační. Ve výbojové zóně probíhá excitace helia díky pulznímu elektrickému výboji. Helium poté směřuje níže do ionizační zóny, kde předává energii protiprouděnému analytu. Signál je následně zprostředkováván dvojicí elektrod (měrná + referenční) [19].



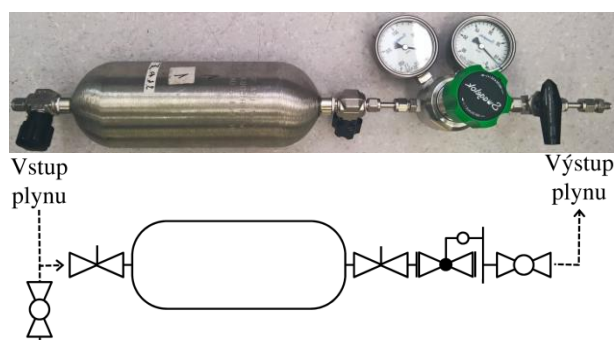
Obr. 3 Schéma detektoru PDHID, typ D-3 (VICI AG International, Švýcarsko): 1 – vstup helia, 2 – odvětrání, 3 – vstup kapilární kolony, 4 – vybíjecí oblast, 5 – safírové izolátory, 6 – zemní kolík, 7 – vysoké napětí, 8 – sběrná elektroda [20]

Fig. 3 Scheme of PDHID detector, type D-3 (VICI AG International, Switzerland): 1 – helium inlet, 2 – vent, 3 – capillary column inlet, 4 – discharge region, 5 – sapphire insulators, 6 – ground pin, 7 – high voltage, 8 – collector electrode [20]

Aparatura na ověřování možností off-line odběrů He za účelem stanovení nečistot byla konstrukčně jednoduchá a sestávala z nerezových vzorkovnic

o objemu 500 ml firmy Swagelok. Schéma vzorkovací nádoby, doplněné fotografií reálného stavu, je na obr. 4. Všechny součásti vzorkovací trati, jakož i dávkovací trati do GC-PDHID byly zhotoveny z materiálu SS 316 L. Samotná nádoba byla na vstupu a výstupu opatřena uzavíracími ventily, připojenými pomocí kapiláry vnějšího průměru 6 mm a vnitřního 4 mm. Na samotný začátek trati byl zařazen ještě T-kus, který byl na jedné straně připojen ke vzorkovnici, zatímco druhým vstupem byl při trvalém přetlaku veden proud vysoce čistého helia 6.0. Za uzavírací armaturou na výstupu ze vzorkovnice byl dále umístěn regulační ventil. Za ním jako poslední armatura před vstupem plynu do dávkovací smyčky GC-PDHID byl instalován ještě kulový kohout. Připojování trati k analyzátoru bylo realizováno pomocí převlečné matice s normalizovanou ferulí.

Pro účely dále popsané přípravy a čištění vzorkovnic byla využívána laboratorní bezolejová chemicky rezistentní membránová vývěva Laboport FT.18 (KNF Neuberger, Inc., USA) s dosažitelnou hodnotou absolutního tlaku 10 kPa.



Obr. 4 Schéma a fotografie odběrové vzorkovací nádoby

Fig. 4 Scheme and photo of sampling cylinder

Souběžně s ověřováním analytické koncovky a metodiky off-line vzorkování plynu pro sledování kontaminace helia složkami difundujícími do něj je vyvíjen vysokotlaký modul. Ten umožní testování dvou diametrálně odlišných efektů, a to jednak úniků helia přes přírubový spoj osazený zvoleným těsněním a rovněž již diskutované kontaminace helia, nacházejícího se ve vysokotlaké cele. Obojí lze zkoumat za zvýšeného tlaku a teploty. Na obr. 5 je znázorněn řez navrženým vysokotlakým modulem.

Vysokotlaká heliová cela je dimenzována na provozní tlak 20 MPa při teplotě 450 °C. Hmotnost modulu činí bez započtení vnější tepelné izolace cca 160 kg.

Příruby držící dýnko pláště i dýnko samotné jsou zhotoveny z nelegované jakostní oceli P355GH. Spodní i vrchní masivní bloky, tvořící vysokotlakou celu, jsou v důsledku ohřevu topnou patronou a vnější spirálou vystavovány vysokým teplotám, a proto jsou zhotoveny z jakostní nelegované oceli P280GH, která byla pro tento účel vyhodnocena jako nejvhodnější.

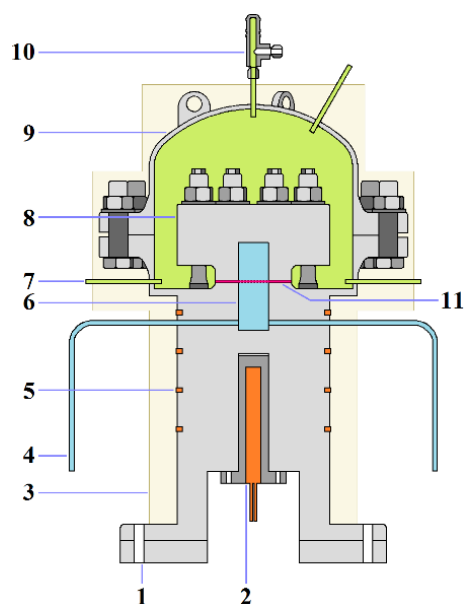
Testované těsnění se vkládá do přírubového spoje pod zaslepovací přírubu (pozice č. 8 na obr. 5) a utahuje se šrouby momentem udaným výrobcem daného typu těsnění.

Helium je po empiricky ověřeném počtu cyklů evakuací a proplachů tlakováno do vnitřní cely (pozice č. 6 na obr. 5). Odběr vzorků plynu z vysokotlaké cely s He, jakož i z prostoru pod dýnkem (pozice č. 9 na obr. 5), je realizován prostřednictvím kapilár z oceli SS 316 L (pozice č. 4 a 7 na obr. 5). Předpokládá se, že bude prováděn vždy jednorázově po uplynutí stanovené doby.

Celkový objem prostoru pod dýnkem, reprezentujícím detekční část pro analýzu úniku He, činí necelých 8 dm³. Naproti tomu objem válcové vysokotlaké heliové cely je pouze necelých 0,15 dm³.

Podstava modulu je opatřena otvory zajišťujícími její montáž k pracovnímu stolu.

Přednostně je uvažováno vzorkování on-line, které minimalizuje riziko kontaminace vzorku. Pokud to však vysoké teploty v cele neumožní, bude přistoupeno k off-line vzorkování tak, jak bylo popsáno výše.



Obr. 5 Vysokotlaký modul pro testování těsnění:

- 1 - podstava pro montáž na pracovní stůl, 2 - topná patrona, 3 - vnější tepelná izolace, 4 - kapilára pro plnění a proplach He, 5 - vinutí přídavného topení, 6 - vysokotlaká He cela, 7 - kapilára pro odběr atmosféry z detekčního prostoru pod dýnkem, 8 - horní díl vysokotlaké cely, 9 - odnímatelné dýnko pláště, 10 - pojistný ventil, 11 - pozice testovaného těsnění
- Fig. 5** High pressure stand for the gaskets testing:
 1 - basement enabling mounting on a working table, 2 - heating element, 3 - external heat insulation, 4 - capillary for He filling in or flushing, 5 - additional heating coil, 6 - high pressure He cell, 7 - capillary for sampling the atmosphere in the outer jacket, 8 - upper part of the high pressure cell, 9 - removable cap, 10 - safety valve, 11 - position of tested gasket

Analýza plynu odebíraného z obou pracovních prostorů modulu bude probíhat odděleně a za použití rozdílné instrumentace. Kontaminace helia ve vysokotlaké cele plyny difundujícími přes těsnění bude realizována pomocí popsané metody GC-PDHID. Opačný problém, tedy permeace He z vysokotlaké cely do detekčního prostoru pod dýnkem, bude užívat jinou chromatografickou techniku, a sice GC-TCID.

2.3. Postup stanovení nečistot v heliu

Experimenty probíhaly off-line s manuálním odběrem vzorku z aparatury. Před zahájením každého měření byl analytický systém GC-PDHID kalibrován pomocí dvojice standardů tvořených směsí permanentních plynů (O_2 , N_2 , CO_2 , CO , H_2 , CH_4) o nízké koncentraci složek v heliu. Nástřik do GC byl prováděn při tlaku 0,6 MPa, aby se zamezilo průniku okolního vzduchu do vzorkovací trati.

Analýza probíhala vždy s následujícím teplotním programem. Po úvodní dvouminutové izotermní prodlevě při 40 °C následovala teplotní rampa 20 °C.min⁻¹ do dosažení cílové teploty kolony 160 °C. Poté analýza pokračovala opět za izotermních podmínek po dobu 3 min. Celková doba analýzy byla tedy 11 min.

Vzorkovnice, znázorněná na obr. 4, byla před experimentem připravena následujícím způsobem. Za laboratorní teploty byla vzorkovnice evakuována na tlak 10 kPa. Poté bylo do vzorkovnice napouštěno z tlakové láhve o tlaku 20 MPa helium čistoty 6.0 do dosažení konečného plnicího tlaku 4 – 5 MPa. V dalším kroku byla vzorkovnice vypuštěna a opět evakuována. Při prvních testech se proces evakuace a tlakování opakoval třikrát, což se na výsledcích projevilo jako nedostatečné. Jako optimální se ukázalo opakovat evakuaci a tlakování pětkrát.

Následně byl na vzorkovnici připojen redukční ventil (viz obr. 4) a propláchnut obsahem vzorkovnice při tlaku 2,5 MPa. Poté byla vzorkovnice opět dotlakována čistým He na 4 – 5 MPa a její obsah byl znovu použit k proplachu redukčního ventilu. Tato procedura se opakovala celkem třikrát.

Nakonec bylo do připravených vzorkovnic napuštěno helium čistoty 6.0, a to opět do plnicího tlaku 5 MPa.

Monitoring kvality odebraného vzorku v čase probíhal následovně. Analyzátor GC-PDHID byl svojí dávkovací smyčkou připojen k převlečné matici na výstupu ze vzorkovnice. Výstupní tlak vzorků byl vždy nastaven na 0,6 MPa. Vzhledem k nejistotě nastavení redukčního ventilu a čtení manometrů však nelze výstupní tlak považovat za zcela jednotný. Kampaň

sestávala ze tří měření prováděných s různým časovým odstupem od naplnění vzorkovnice.

První analýza následovala s prodlevou dvou hodin po odběru do vzorkovnice, což mělo simulovat předpokládanou dobu při reálném odběru z modulu a přenos vzorku k analyzátoru.

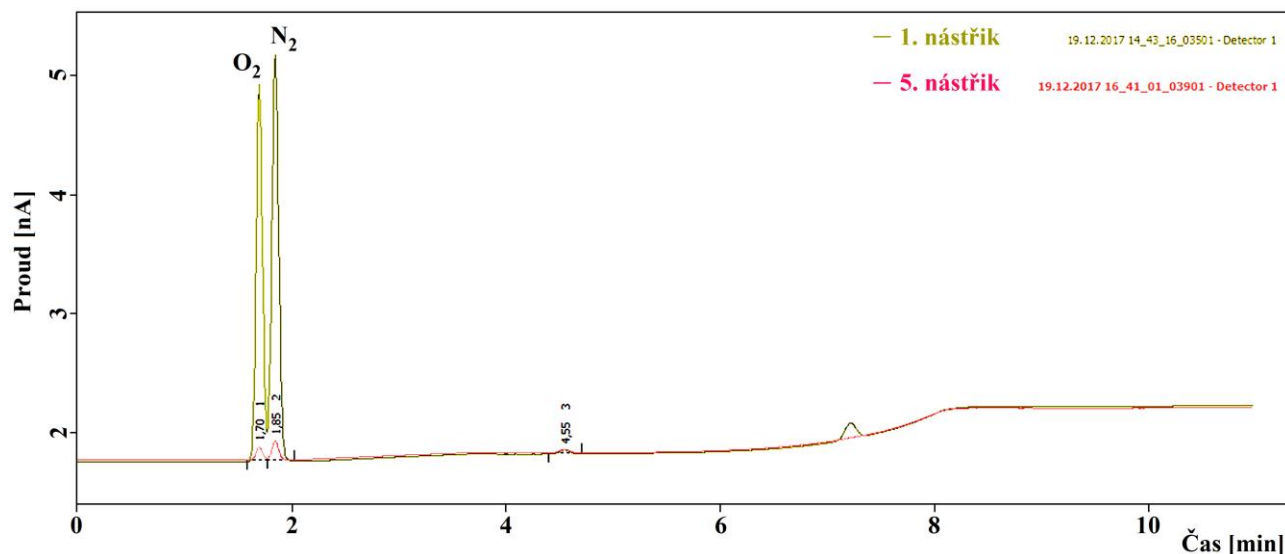
Druhá analýza následovala s odstupem dvou týdnů pro naplnění vzorkovnice. Třetí analýza proběhla opět s odstupem dvou týdnů od analýzy druhé. Smyslem pokusů bylo identifikovat možné problémy plynoucí z difúze vzduchu do helia a z případné netěsnosti armatur.

Z důvodu zajištění reprezentativnosti měření bylo prováděno vždy minimálně 15 stanovení s kontinuálním proplachem dávkovací smyčky pro každý vzorek při každé z postupných analýz.

3. Výsledky

Správné provedení odběru a čištění vzorkovnic se ukázalo jako klíčový faktor pro dosažení dobré reprodukovatelnosti výsledků. Bylo ověřeno, že počet opakování evakuace vzorkovnic a jejich opětovného tlakování vzorkem musí být minimálně pět. Stejně tak je nezbytné realizovat alespoň 15 nástřiků vzorku do GC-PDHID, než se ustálí odezva analytického systému na dusík a kyslík. Toto tvrzení jasně dokazuje obr. 6, na němž jsou společně znázorněny chromatogramy z prvního a pátého nástřiku vzorku. Je patrné, že již po prvních pěti nástřicích, realizovaných pomocí dávkovací smyčky, se významně zredukuje detekovatelný podíl kyslíku a dusíku v analytu. Při analýzách vzorkovnic, provedených 2 h od jejich natlakování, a provedených s odstupem 14, resp. 28 dní, nebyla zjištěna žádná postupná kontaminace vzorku vzdušným O_2 nebo N_2 .

Při testech bylo však učiněno ještě jedno zjištění, týkající se používaných vzorkovnic. V případě, že byla použita vzorkovnice, do níž byl před zde popisovanými experimenty vzorkován plyn obsahující methan, byla přítomnost jeho stopových množství identifikována i při dodržení všech výše popsaných čistících procedur. CH_4 byl identifikován pouze ve vzorcích analyzovaných po dvou a čtyřech týdnech ve vzorkovnici. U vzorků analyzovaných cca 2 hodiny po odběru se kontaminace neprojevila. Bylo tedy ověřeno, že adsorpce i nejjednoduššího alkanu, jehož kritická teplota je pouze -82,7 °C [21], na stěnách vzorkovnice probíhá. Pro řešení problematiky transportu kontaminantů do He tudíž musejí být při stopové chromatografické analýze používány pouze nové vzorkovnice, které postrádají historii.



Obr. 6 Záznam chromatogramu prvního a pátého nástřiku vzorku přes smyčku (analýza 2 h po natlakování vzorkovnice)

Fig. 6 Chromatographic record of first and fifth sampling through GC loop (analysis 2 hrs. after pressurizing the sampling cylinder)

4. Závěr

V rámci předběžných testů byla ověřena způsobilost použitého analyzátoru GC-PDHID k analýzám kontaminace vysoce čistého helia vzduchem. Provedená měření dále poukázala na kritická místa off-line odběrů a stanovení stopových množství nečistot v ultra čistém He. Identifikované kritické kroky jsou: výběr takové vzorkovnice, která neobsahuje adsorbované kontaminanty, příprava a čištění vzorkovnic a provozování dávkovací trati tak, aby nedošlo k její druhotné kontaminaci vzduchem.

Opatření, účinně omezující kontaminaci jsou:

- minimálně pětinasobné čištění vzorkovnice evakuací a proplachem,
- minimálně trojí proplach regulačního ventilu, jenž musí být nedílnou součástí vzorkovnice,
- připojení vzorkovnice do dávkovací trati pomocí T-kusu, zajišťujícího kontinuální proplach připojovacího konektoru analytem,
- vložení speciálního redukčního ventilu s citlivým nastavením výstupního tlaku do dávkovací smyčky GC-PDHID (potlačení nejistoty nastavení a čtení manometru),
- instalace speciálních uzavíracích ventilů s nerezovými membránami do vzorkovací trati místo standardně používaných ventilů.
- Dále bylo ověřeno, že použití ocelových kapilár vnějšího průměru 6 mm a vnitřního 4 mm, zhotovených z materiálu SS 316 L, je přiměřené danému účelu a lze je tudíž aplikovat i při zhotovení vzorkovacích a proplachových nátrubků vysokotlakého modulu.

Na tomto místě je třeba nastínit plán dalších experimentů, jejichž realizace se předpokládá v roce 2018. Budou pokračovat testy off-line stanovení nečistot v heliu s tím, že se pozornost zaměří na riziko kontaminace při déletrvajícím natlakování vzorkovnic v řádu měsíců.

Bude dokončena výroba vysokotlakého modulu a budou zahájeny testy úniků helia přes těsnění za zvýšených teplot a souběžně s tím testy kontaminace He v cele molekulami plynů z okolí.

Poděkování

Předložená práce vznikla díky projektu podporovanému Technologickou agenturou České republiky (TAČR) TH02020578 „Optimalizace a určování netěsností spojů a regenerace helia z úniků chladiva u heliem chlazených reaktorů 4 GEN“.

Seznam anglických zkratk

CR	Chloroprene Rubber
FID	Flame Ionization Detector
FPM	Fluoropolymer
GC	Gas Chromatography
GFR	Gas Fast Reactor
HID	Helium Ionization Detector
NBR	Nitrile Rubber
PDHID	Pulsed Discharge Helium Ionization Detector
PP	Polypropylene
PTFE	Polytetrafluoroethylene
PUR	Polyurethane
SR	Silicone Rubber
TCD	Thermal Conductivity Detector
VHTR	Very High Temperature Reactor

Literatura

- Krepel, J., Pelloni, S., Mikityuk, K. Comparison of open and closed U–Pu equilibrium fuel cycles for Generation-IV fast reactors with the EQL3D procedure. *Nuclear Engineering and Design* 2012, 250, 392-402.
- Magwood, W., D., Paillere, H. Looking ahead at reactor development. *Progress in Nuclear Energy* 2018, 102, 58-67.
- Emsley, J. *Nature's Building Blocks*, 1st ed.; Oxford University Press, Oxford, 2001.
- Helium Statistics and Information. U.S. Geological Survey. <https://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/helium> (accessed Jan 24, 2018).
- Bloomberg Markets. Mohammed, O. Tanzanian Helium Discovery May Be Double Initial Estimate. <https://www.bloomberg.com/news/articles/2017-11-07/tanzania-helium-find-may-be-double-first-estimate-explorer-says> (accessed Jan. 22, 2018).
- Sturm, P., Leuenberger, M., Sirignano, C., Neubert, R., E., M., Meijer, H., A., J., Langenfelds, R., Brand, W., A., Tohjima, Y. Permeation of atmospheric gases through polymer O-rings used in flasks for air sampling. *Journal of Geophysical Research* 2004, 109, D04309.
- Flaconnèche, B., Martin, J., Klopffer, M., H. Permeability, Diffusion and Solubility of Gases in Polyethylene, Polyamide 11 and Poly(vinylidene fluoride). *Oil & Gas Science and Technology – Rev. IFP* 2001, 56 (3), 261-278.
- Villaluenga, J., P., G., Khayet, M., López-Manchado, M., A., Valentin, J., L., Seoane, B., Mengual, J., I. Gas transport properties of polypropylene/clay composite membranes. *European Polymer Journal* 2007, 43 (4), 1132-1143.
- Wentworth, W.E., et al. Pulsed discharge helium ionization detector. *Chromatographia* 1992, 34 (5), 219-225.
- Wentworth, W., E., Cai, H., Stearns, S. Pulsed discharge helium ionization detector universal detector for inorganic and organic compounds at the low picogram level. *Journal of Chromatography A* 1994, 688(1–2), 135-152.
- Poole, C., F. *The Essence of Chromatography*, 1st ed.; Elsevier Science B. V., Amsterdam, 2003.
- Grob, R., L., Barry, E., F. (eds.) *Modern Practice of Gas Chromatography*, 4th ed.; John Wiley & Sons, Hoboken, 2004.
- Dettmer-Wilde, K., Engewald, W. (eds.) *Practical Gas Chromatography: A Comprehensive Reference*, 1st ed.; Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 2014.
- Handley, A., J., Adlard, E., R. (eds.) *Gas Chromatographic Techniques and Applications*, 1st ed.; Sheffield Academic Press Ltd., Sheffield, 2001.
- Saito, H., Suzuki, N., Takahashi, K., U. Simultaneous and sensitive analysis of inorganic and organic gaseous compounds by pulsed discharge helium ionization detector (PDHID). *Geochemical Journal* 2012, 46 (3), 255-259.
- Van Rensburg, J., Botha, M., A., Rohwer, E. Analysis of trace amounts of carbon dioxide, oxygen and carbon monoxide in nitrogen using dual capillary columns and a pulsed discharge helium ionisation detector. *Journal of Chromatography A* 2007, 1167 (1), 102-108.
- Dojahn, J., G., Wentworth, W., E., Stearns, S., D. Characterization of Formaldehyde By Gas Chromatography Using Multiple Pulsed-Discharge Photoionization Detectors and a Flame Ionization Detector. *Journal of Chromatographic Science* 2001, 39 (2), 54-58.
- Kim, S., H. et al. Analysis of Natural Gas Using Single Capillary Column and a Pulsed Discharge Helium Ionization Detector. *Bulletin of the Korean Chemical Society* 1999, 20 (7), 843-845.
- Poole, C., F., Ionization-based detectors for gas chromatography. *Journal of Chromatography A* 2015, 1421, 137-153.
- VICI AG International. Pulsed Discharge Detector Models D-3-I-HP and D-3-I-7890 Instruction Manual. http://www.vici.com/support/manuals/d3_hp.pdf (accessed Sep 16, 2017).
- Van Sciver, S., W. *Helium Cryogenics*, 2nd ed.; Springer Science & Business Media, New York, 2012.

Summary

Marek Staf, Tomáš Hlinčík, Daniel Tenkrát

Research on elimination of He leakages in helium-cooled nuclear reactors

The paper deals with problematics of non-urgent leakages of helium from cooling circuits of the new generation of GFR reactors. The so-called fourth generation of reactors is considered promising as adequate for future replacement of existing, predominantly pressurized water reactors.

As a second, but not less important, problem a contamination of helium by other permanent gases diffusing into the He loop is investigated.

Helium belongs to a group of raw materials having strategic importance for industry. Its sources in the Earth crust are markedly limited and will be barely able to fully cover our consumption. In the paper main laboratory methods, involved within the current research realized at the Department of Gaseous and Solid Fuels and Air Protection, are described. The research is focused on He leakages through various flange gaskets. For this

purpose, a high-pressure testing stand was designed. Physico-chemical conditions, under which the tests are lead, are chosen to fit maximally the situation inside the key segments of the gas circuit of the fourth generation GFR reactor.

The separate chapter describes currently running tests that should verify conditions of correct and accurate sampling and analysing ultrapure helium using the system GC-PDHID.

Besides the description of the experimental methods, the article also includes brief summary of the reasons why the fourth generation of high temperature gas cooled reactors should be developed. Moreover, the risks joined with excessive loses of helium during its industrial utilization are mentioned.