

## TESTOVÁNÍ ADSORBENTŮ PRO ČISTÍCÍ OKRUH VYSOKOTEPLTNÍ HÉLIOVÉ EXPERIMENTÁLNÍ SMYČKY V ÚJV ŘEŽ A.S.

Jan Berka<sup>1,2</sup>, Michal Černý<sup>2</sup>, Viktor Tekáč<sup>2</sup>

<sup>1</sup> ÚJV Řež a.s., Husinec-Řež 130, 25068 Řež, [bej@ujv.cz](mailto:bej@ujv.cz)

<sup>2</sup> VŠCHT Praha, Technická 1905, 16628 Praha 6, [jan.berka@vscht.cz](mailto:jan.berka@vscht.cz)

System čišťení helia navržený pro experimentální vysokoteplotní heliovou smyčku (HTHL) v ÚJV Řež a.s. pracuje na principu filtrace, katalytické oxidace a adsorpce. Odstraňovány mají být tyto nečistoty: prach, CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, CH<sub>4</sub>, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> a případně ještě další minoritní organické a anorganické látky v koncentracích cca 0,0001 – 0,1 % objemových. V čistícím okruhu HTHL plyn prochází nejdříve mechanickým filtrem, kde dojde k zachycení prachu s průměrem částic větším než 5 μm, poté prochází ložem s katalyzátorem (CuO, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, atd.), kde dojde při teplotě cca 250 °C k oxidaci CO a H<sub>2</sub> na CO<sub>2</sub> a H<sub>2</sub>O. CO<sub>2</sub> a H<sub>2</sub>O mají být z plynu odstraněny na molekulových sítích při pokojové teplotě, zbylé nečistoty pak na adsorbentech při velmi nízké teplotě (až -160 °C). Poté plyn před vstupem do hlavního okruhu HTHL prochází opět prachovým filtrem. Adsorbenty uvažované pro využití v čistícím okruhu HTHL byly testovány laboratorních aparaturách, byla sledována adsorpce CO, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> a H<sub>2</sub>O a vypočteny příslušné kapacity. Na základě výsledků experimentů lze konstatovat, že CO<sub>2</sub> a H<sub>2</sub>O lze z helia efektivně odstraňovat na molekulových sítích Tamis 5A nebo Sigma-Aldrich 13X i při pokojové teplotě, vyšší kapacitu pro adsorpci methanu vykazoval adsorbent CarboTech D55/2, zejména za velmi nízké teploty (-75 °C). Vyšší kapacitu pro adsorpci CO nevykázal žádný testovaný adsorbent, oxid uhelnatý však lze efektivně oxidovat na impregnovaném aktivním uhlí za zvýšené teploty (cca 170 °C).

Došlo 10. 11. 10, přijato 1. 12. 10

### 1. Úvod

Vysokoteplotní heliová smyčka (HTHL) je experimentální zařízení, jehož účelem je simulace fyzikálních a chemických podmínek chladiva tzv. vysokoteplotních plynem chlazených jaderných reaktorů (V/HTR). HTHL je určena pro dlouhodobé testy odolnosti vzorků konstrukčních materiálů v chladivu V/HTR, výzkum chemie a testování metod čištění plyného chladiva. Hlavní parametry HTHL jsou:

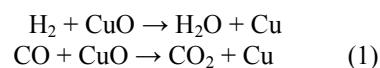
- max. tlak plynu (helium) v zařízení: 7 MPa
- max. dosažitelná teplota v prostoru pro vzorky materiálů: 900 °C
- max. průtok helia: 38 kg·h<sup>-1</sup>.

Více informací o HTHL již bylo publikováno [1].

V chladivu plynem chlazených reaktorů lze podle zkušeností z provozu prototypů HTR v minulosti očekávat hlavně chemické látky uvedené v tabulce 1 [2, 3]. Koncentrace jsou uvedeny v ppm<sub>v</sub>, 1 ppm<sub>v</sub> = 0,0001 % objemových. Vzhledem k určení HTHL lze očekávat i vyšší koncentrace některých nečistot, např. O<sub>2</sub> a H<sub>2</sub>O při výzkumu zaměřeném na simulaci vniknutí vlhkosti nebo vzduchu do primárního okruhu V/HTR.

Pro odstranění uvedených látek z helia lze využít postupy využívané v okruzích čištění helia V/HTR reaktorů. V těchto okruzích se většinou využívají postupy na principu filtrace, katalytické oxidace, adsorpce na pevných adsorbentech, která v některých případech probíhá při velmi nízkých teplotách. Jako příklad lze uvést systém čištění helia pro čínský experimentální reaktor HTR-10 (obr. 1) [4]. Systém pracuje na tomto principu: Prachové částice s průměrem větším než cca 5 μm jsou odstraňovány pomocí mechanických filtrů

s účinností téměř 99 %. Oxid uhelnatý a vodík jsou pomocí níže uvedených redox reakcí převáděny na vodu a oxid uhličitý, které je možné odstraňovat pomocí adsorpce. Pro odstranění těchto nečistot se využívá reakce s oxidy kovů za teploty 250 °C. Následující rovnice popisují reakci H<sub>2</sub> a CO s oxidem měďnatým.

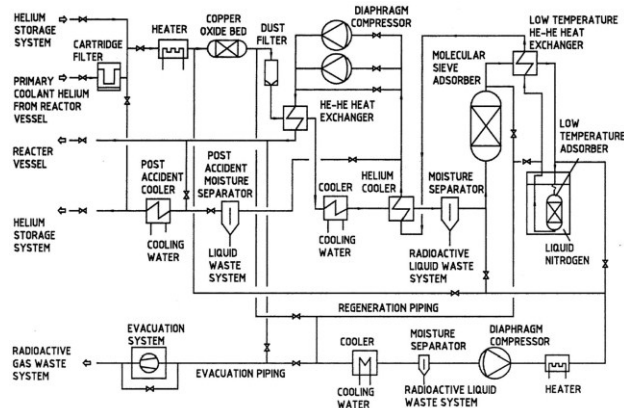


**Tabulka 1** Rozmezí koncentrací nečistot ve V/HTR heliu [2, 3]

Nečistota	Koncentrace (ppm <sub>v</sub> )		
	Očekávané rozmezí	AVR – stabilní provoz	DRAGON – stabilní provoz
H <sub>2</sub>	20 – 500	30	1,0
H <sub>2</sub> O	do 10	3	0,05
CO	1 – 300	30	0,6
CH <sub>4</sub>	2 – 40	-	0,15
CO <sub>2</sub>	0,1 – 10	10	<0,02
N <sub>2</sub>	do 1,5	-	0,15
O <sub>2</sub>	<1	-	-
prach	-	-	-

Na molekulových sítích dochází za pokojové teploty k adsorpci vody a oxidu uhličitého, odstraňovány ale mohou být i oxidy dusíku a methan. Kyslík, dusík, vzácné plyny jako Kr, Xe vzniklé transmutací a ostatní zbytkové nečistoty jsou odstraněny v nízkoteplotním

adsorbéru na aktivním uhlí chlazeném kapalným dusíkem na teplotu asi  $-160\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Čistícím okruhem protéká až  $10,5\text{ kg He}$  za hodinu, tj. až  $5\%$  z celkového průtoku v primárním okruhu reaktoru. Systém je navržen na  $2000\text{ hod.}$  kontinuálního provozu.



**Obr. 1** Okruh pro čištění plynného chladiva reaktoru HTR-10 [4]

Předmětem výzkumu a vývoje jsou např. i metody čištění helia pomocí membránových procesů, např. s využitím ultramikroporézních membrán na bázi křemíku. Na těchto membránách by byla možná separace  $\text{CO}_2$  a dalších složek z helia při teplotách vyšších než  $300\text{ }^{\circ}\text{C}$  [5].

Čistící okruh experimentální smyčky HTHL pracuje na podobném principu jako čistící okruh čínského reaktoru HTR-10. Průtok helia skrz čistící okruh může být až  $10\%$  z celkového průtoku ve smyčce (tj. až  $3,8\text{ kg/hod.}$ ), tlak v čistícím okruhu může (v závislosti na tlaku v hlavním okruhu) dosáhnout až  $7\text{ MPa}$ . Okruh je navržen jako variabilní, tj. jednotlivé části okruhu lze vyřadit z provozu, případně některé části nahradit jinými. Kvůli snížení spotřeby kapalného dusíku je nízkoteplotní adsorbér navržen jako dvoustupňový – do  $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$  je chlazen kompresorem, pro dosažení nižších teplot (až cca  $-160\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) je třeba jej chladit kapalným dusíkem. Rozměry instalovaných adsorbérů ve tvaru válce jsou cca: délka  $65\text{ cm}$ , vnitřní průměr  $6\text{ cm}$ .

## 2. Experimentální část

### 2.1. Analýza nečistot v heliu pomocí FTIR spektroskopie

Infračervený spektrometr zaznamenává infračervené (IČ) spektrum, konkrétně závislost absorbance popř. transmitance na vlnové délce. Spektrometry s Fourierovou transformací (FTIR), zjednodušeně řečeno, převádí vlnové délky z IČ oblasti do oblasti audio-frekvencí (kHz), kde jsou detektory schopny zaznamenat zároveň vlnovou délku i její intenzitu.

Principem IČ spektroskopie je absorpce infračerveného záření, při níž se mění vibrační a rotační energetické stavy molekuly při současně změně dipólového momentu molekuly. Kvantitativní vyhodnocení jsou založena na intenzitě absorpčního pásu podle Lambert-Beerova zákona.

V infračerveném oboru spektra nejsou aktivní ty vibrace vazby, které vykazují vysokou symetrii. Mezi tyto látky patří např. homomolekulární dvouatomové molekuly plynů ( $\text{O}_2$ ,  $\text{N}_2$ ).

Měření byla provedena na přístroji Nicolet Antaris IGS od firmy Thermo Electron Corporation, pro vyhodnocení je používán software Result Operation, makra pro měření jsou vytvářena v programu Result Integration.

Nastavené parametry při experimentech:

- Teplota v cele FTIR:  $165\text{ }^{\circ}\text{C}$
- Tlak v cele atmosférický, zadáván manuálně prostřednictvím Result Integration
- Pro měření pozadí bylo použito helium čistoty 4.8
- Pro proplach optického systému byl použit dusík 5.0
- Objem cely FTIR:  $2\text{ l}$
- Průtok celou:  $3,8\text{ l}\cdot\text{min}^{-1}$
- Spektra byla měřena po deseti sekundách

Pro kvantitativní vyhodnocení vzorků byla použita kalibrace. Složení standardů je uvedeno v tabulce 2. Použito bylo celkem  $24$  standardů (čistá složka v dusíku), poskytnutých výrobcem jako součást knihovny spekter. Spektra standardů byla měřena při  $165\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

**Tabulka 2** Standardy pro kalibraci

$\text{CO}$ [ $\text{ml}/\text{m}^3$ ]	2	3	5	7	10	20	29	49	68	98	201
$\text{CO}_2$ [ $\text{ml}/\text{m}^3$ ]	10	30	51	71	99	101	298	496	-	-	-
$\text{CH}_4$ [ $\text{ml}/\text{m}^3$ ]	51	150	250	350	400	-	-	-	-	-	-

**Tabulka 3** Parametry testovaných adsorbentů [6, 7]

Adsorbent	Výrobce (dodavatel)	Objem pórů [ml.g <sup>-1</sup> ]	BET povrch [m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> ]	Velikost zrna [mm]	Sypná hmotnost [kg.m <sup>-3</sup> ]
Molekulové síto Tamis 5A	Axens (Fr.)	0,26	449	0,5 - 1,2	641
Molekulové síto 13X	Sigma-Aldrich	0,34	485	0,5 - 1,2	610
CarboTech D55/2	CarboTech (NSR)	0,35	616	0,25 - 0,5	470
AU Resorbent MAC GD 40	Resorbent (ČR)	0,45	903	0,5 - 1,2	406
Silikagel (laboratorní, bez Co)	Penta	-	-	< 3	745
Impregnované akt. uhlí CHS3	Resorbent (ČR)	-	-	0,25 - 0,5	414

Stanovení koncentrací CO, CO<sub>2</sub> a CH<sub>4</sub> pomocí FTIR spektroskopie bylo použito pro experimenty zaměřené na odstraňování nízkých koncentrací těchto nečistot z helia metodou adsorpce. Plynná směs použitá pro testování adsorpce byla nejprve analyzována pomocí FTIR spektroskopie při různých průtocích celou, byla sledována doba odezvy t<sub>90</sub> na jednotlivé složky.

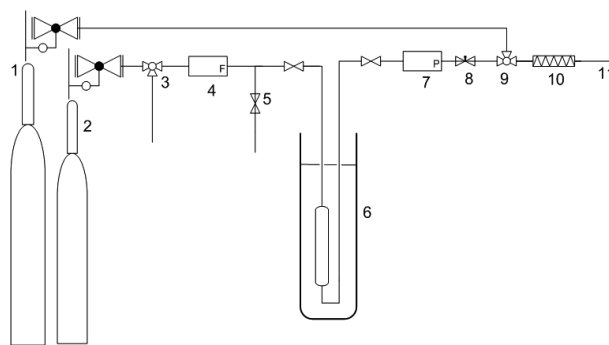
## 2.2. Odstraňování nečistot z helia pomocí adsorpce

V této fázi experimentů byl výzkum zaměřen na testování adsorpce vybraných plynných nečistot (CO, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> a H<sub>2</sub>O) v heliu na dostupných adsorbentech. Testy byly provedeny na laboratorní aparatuře. Použité adsorbenty a jejich základní vlastnosti jsou uvedeny v tabulce 3. Na některých těchto adsorbentech bylo na Ústavu plynárenství, koksochemie a ochrany ovzduší VŠCHT Praha již v minulosti testováno odstraňování některých výše uvedených nečistot z různých plynů (vzduchu, vodíku, zemního plynu aj.).

Pro testování adsorpce CO, CO<sub>2</sub> a CH<sub>4</sub> byly použity plynné směsi helia s obsahem 300 ppm<sub>v</sub> CO, 300 ppm<sub>v</sub> CO<sub>2</sub> a 60 respektive 300 ppm<sub>v</sub> CH<sub>4</sub> připravené na objednávku u firmy Linde. Schéma experimentální aparatury lze nalézt na obr. 2. Aparatura byla, kromě tlakové láhve s plynou směsí a vysokotlakým redukčním ventilem, tvořena ještě regulátorem průtoku (mass flow controller) GFC-17 (nastaven pro regulaci průtoku v rozmezí 0 – 10 l/min, udává průtok při tlaku 101,325 kPa a teplotě 25 °C), tlakoměrem a adsorbérem. Adsorbér bylo možno chladit ve směsi ethanolu a CO<sub>2</sub> v pevném skupenství a nebo ohřívat topným pásem. Pro většinu experimentů byly použity adsorbéry ve tvaru válce s vnitřním průměrem 8,8 mm a délce 28 a 10 cm, které byly při některých experimentech zapojovány do série. Adsorbéry byly plněny adsorbentem o průměru zrna 0,5 – 1 mm (vnitřní průměr adsorbéru by měl být nejméně desetkrát větší než průměr zrna). Hmotnost použitého adsorbentu se pohybovala od cca 1 g do cca 20 g, při testování adsorbentů s velmi vysokou kapacitou nebyl adsorbér naplněn adsorbentem zcela, zbylý objem byl zaplněn inertním materiálem (skleněné kuličky o průměru cca 1 mm) kvůli omezení spotřeby drahých plynných směsí. Z důvodu

úspory plynných směsí byly některé experimenty dokončeny před dosažením průrazu (tj. nárůstu koncentrace sledované látky na úroveň koncentrace v plynné směsi).

Pro analytickou kontrolu koncentrací sledovaných látek na výstupu z adsorbéru byl použit analyzátor FTIR Nicolet Antaris IGS, detekční limit pro sledované složky byl menší než 1 ppm<sub>v</sub>. Relativní chyba stanovení složek plynné směsi v koncentracích v řádu jednotek až stovek ppm<sub>v</sub> metodou FTIR dosahuje v tomto případě max. 4% ze stanovené hodnoty. Tato maximální hodnota relativní chyby je pravidelně ověřována pomocí kalibrační plynné směsi s definovaným složením.



**Obr. 2** Schéma experimentální aparatury pro testování adsorpce CO, CO<sub>2</sub> a CH<sub>4</sub>: 1 - tlaková láhev s heliem 4.8 na proplachování celý FTIR analyzátoru, 2 - tlaková láhev s plynou směsí, 3 - trojcestný ventil pro připojení vývěvy nebo proplach, 4 - digitální průtokoměr, 5 - kulový ventil (připojení vývěvy aj.), 6 - adsorbér s možností chlazení nebo ohřevu a kontroly teploty, 7 - tlakoměr, 8 - jehlový ventil pro regulaci tlaku, 9 - trojcestný ventil připojený k čistému heliu, 10 - filtr, 11 - připojení k analyzátoru FTIR

Před experimentem byly adsorbenty aktivovány při teplotě 200 °C po dobu 12 – 24 hod. Výsledkem experimentu byla tzv. průrazová křivka, tj. závislost koncentrace sledovaných látek po průchodu plynu adsorbérem na objemu plynu, který jím protekl (objem byl přepočten na tlak 101,325 kPa a teplotu 25 °C). Z průrazových křivek lze vypočítat kapacitu adsorbentů pro sledované látky za daných podmínek. Kapacity adsorbentů jsou uváděny jako hmotnost sledovaných

látek zachycených na 1 g adsorbentu do dosažení koncentrace za adsorbérem rovné 5 % koncentrace dané látky v použité plynné směsi. Pro výpočet hmotnosti látky zachycené na adsorbentu byl odvozen tento vztah (byla uvažována platnost stavové rovnice ideálního plynu):

$$m_a = \frac{p \sum_{c_0,05} \Delta c \cdot v \cdot t}{R \cdot T \cdot M} \quad (1)$$

$c$  – koncentrace látky v plynu

$T$  – termodynamická teplota, při které byl udáván

průtok

$R$  – plynová konstanta

$M$  – molární hmotnost sledované látky

$p$  – tlak, při kterém byl udáván průtok plynu

$\Delta c = c_{i \text{ vstup}} - (c_{i-1 \text{ výst}} + c_{i \text{ výst}}) / 2$

$v$  – průtok

$t$  – čas

$m_a$  – hmotnost zachycené látky

$c_0$  – nulová koncentrace sledované složky za adsorbérem

$c_{0,05}$  – koncentrace sledované složky za adsorbérem je 5 % koncentrace látky ve standardu

Výpočtem byla stanovena adsorpční kapacita definovaná jako:

$$K_a = \frac{m_a \text{ [g]}}{m_{\text{ads}} \text{ [g]}} \text{ [g/g adsorbentu]} \quad (2)$$

$m_{\text{ads}}$  – hmotnost adsorbentu v adsorbéru při experimentu

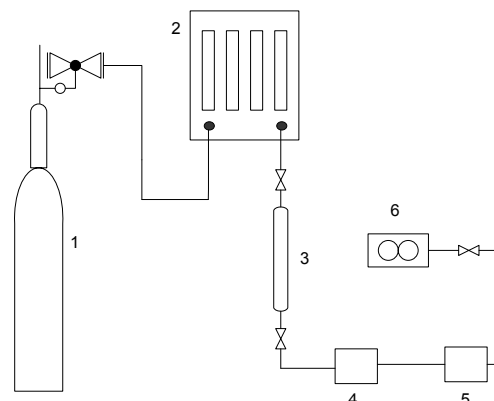
Většina experimentů byla provedena za laboratorní teploty (25 °C) a velmi nízké teploty (kolem -75 °C, adsorbér byl chlazen směsí ethanolu a suchého ledu) v adsorbéru při tlaku 2 MPa. Oxidace CO na impregnovaném aktivním uhlí byla testována za laboratorní teploty a při teplotě 160 - 170 °C (ohřev adsorbéru elektrickým topným pásem). Průtok plynu adsorbérem se pohyboval kolem 3,8 l.min<sup>-1</sup>, rychlost průtoku kolem 0,16 m.s<sup>-1</sup>. Tato rychlost průtoku je srovnatelná s rychlostí průtoku v adsorbérech v systému čištění HTHL.

Při testování odstraňování vlhkosti z helia pomocí adsorpce byla směs plynu a vody připravována přímo v experimentální aparatuře, protože plynné směsi s definovaným obsahem vlhkosti nejsou v nabídce výrobců plyných směsí. K tomuto účelu byla použita směšovací stanice Panametrics MG 101. Odstraňování vlhkosti bylo testováno na silikagelu a molekulovém sítu Tamis. Experimenty byly provedeny na aparatuře, jejíž schéma je znázorněno na obr. 3. K monitorování vlhkosti plynu za adsorbérem byly použity tyto analyzátoři:

- Bartec Hygrophil F 5672: vlákno-optický vlhkoměr řízený mikroprocesorem, pro měření využívá skutečnosti, že světlo na špičce sondy se odráží s jinou vlnovou délkou než světlo přivedené. Tento posun je úměrný vlhkosti. Přístroj byl nastaven pro

měření teploty rosného bodu. Rosný bod měří v rozsahu od -75 do 20 °C s přesností ±1,5 °C. [8]

- General Eastern Hygro M4/D2: přístroj měří přímo rosný bod pomocí kovového zrcátka. Zrcátko je ochlazováno pomocí Peltierova článku do teploty, kdy dojde ke kondenzaci vody, kondenzovaná voda je následně zvýšením teploty odpařena. Tento proces se opakuje po celou dobu měření. Kondenzovaná voda je na zrcátku detekována opticky. Přístroj měří rosný bod v rozsahu -35 až 25 °C s přesností ±0,2 °C. [8]



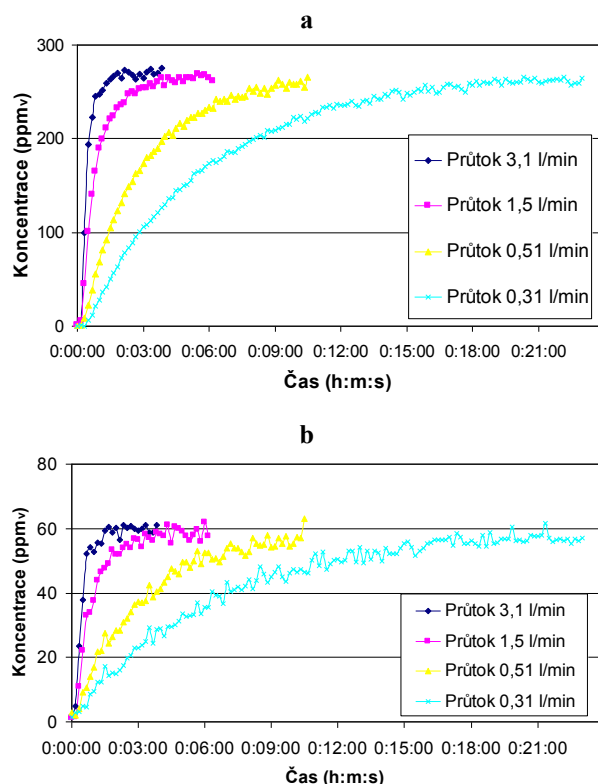
**Obr. 3** Aparatura pro testování odstraňování vlhkosti helia 1 - tlaková láhev (helium) s redukčním ventilem, 2 - směšovací stanice Panametrics MG 101, 3 - adsorbér, 4 - analyzátor vlhkosti Bartec Hygrophil F5672, 5 - analyzátor vlhkosti General Eastern Hygrophil M4/D2, 6 - mokrý plynoměr

Celkový průtok plynu experimentální aparaturou byl závislý na požadované vlhkosti plynu – čím nižší požadovaná vlhkost, tím vyšší průtok. Pro experimenty byla zvolena vlhkost plynu vstupujícího do adsorbéru kolem 900 ppm<sub>v</sub>. Průtok plynu se pohyboval kolem 5,15 l.min<sup>-1</sup>, rychlost průtoku adsorbérem vztažená na jeho volný průřez kolem 2,2 m.s<sup>-1</sup>.

### 3. Výsledky a diskuse

#### 3.1. Analýza nečistot v heliu pomocí FTIR spektroskopie

Před provedením testů adsorpce vybraných látek z helia byla testována odezva FTIR analyzátoru na náhlou změnu koncentrace sledovaných složek, za různých průtoků. Do cely FTIR analyzátoru byla nastříknuta plynná směs za různých průtoků a byla sledována odezva přístroje do ustálení. Ze zjištěné závislosti odezvy FTIR na čase byla zjištěna doba potřebná pro detekci 90 % koncentrace sledované látky. Průběhy odezvy pro oxid uhelnatý a methan jsou uvedeny na obr. 4. Doby odezvy  $t_{90}$  pro jednotlivé složky jsou uvedeny v tabulce. Měřící cela FTIR spektrometru má objem 2 l, proto je nutné pro dosažení optimální doby odezvy volit vyšší rychlosti průtoku analyzovaného vzorku. Optimální průtok vzorku celou přístroje by měl být vyšší než 3 l.min<sup>-1</sup>.



**Obr. 4** Odezva na skokovou změnu koncentrace  
 a) CO, koncentrace po ustálení je 269,7 ppm<sub>v</sub>,  
 b) CH<sub>4</sub>, koncentrace po ustálení 58,2 ppm<sub>v</sub>

Nad touto hodnotou průtoku je přístrojem detekována změna koncentrace látky jen s malým zpožděním, což je pro zjišťování průrazových křivek důležité.

### 3.2. Odstraňování CO, CO<sub>2</sub> a CH<sub>4</sub> z helia pomocí adsorpce

Zjištěné adsorpční kapacity pro adsorpci sledovaných látek na vybraných materiálech jsou uvedeny v tabulce 4.

K adsorpci CO<sub>2</sub> docházelo při 25 °C na molekulovém sítu Tamis 5A a 13X, k adsorpci CO a CH<sub>4</sub> na těchto materiálech nedocházelo, jak je patrné z průrazových křivek na obr. 5. Kapacita těchto adsorbentů pro adsorpci CO<sub>2</sub> při 25 °C byla srovnatelná s kapacitou molekulového síta Linde 4A (0,005 g.g<sub>adsorbentu</sub><sup>-1</sup>), které bylo používáno v systémech čištění helia některých prototypů HTR [9], tento adsorbent již není na trhu dostupný.

Lze očekávat, že adsorpční kapacita pro CO<sub>2</sub> bude ovlivněna (respektive snížena) přítomností H<sub>2</sub>O v plynu nebo zbytkové vlhkosti v adsorbentu. Např. v literatuře [9] je uveden pro závislost kapacity molekulového síta Linde 4A pro adsorpci CO<sub>2</sub> na obsahu zbytkové vlhkosti tento vztah:

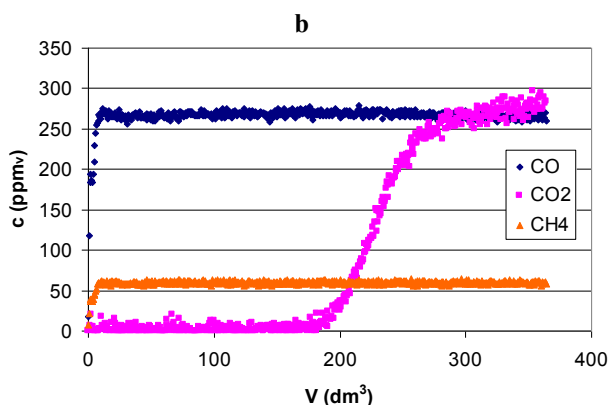
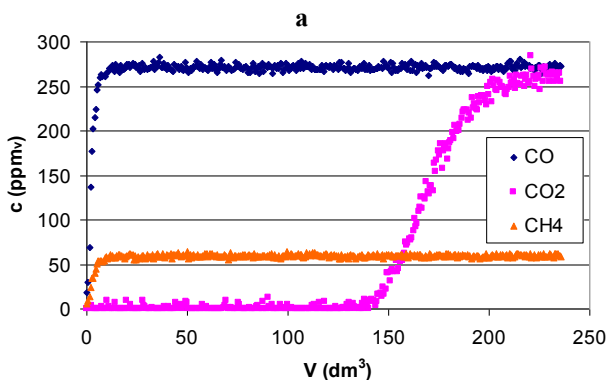
$$\frac{(CO_2)}{(CO_2)_0} - 1 = - \frac{(H_2O)}{4} \quad (3)$$

kde (CO<sub>2</sub>) je hmotnost oxidu uhličitého adsorbovaná na molekulovém síti, (CO<sub>2</sub>)<sub>0</sub> je hmotnost CO<sub>2</sub> adsorbovaná na suchém molekulovém síti a (H<sub>2</sub>O) je hmotnost vody adsorbovaná na molekulovém síti.

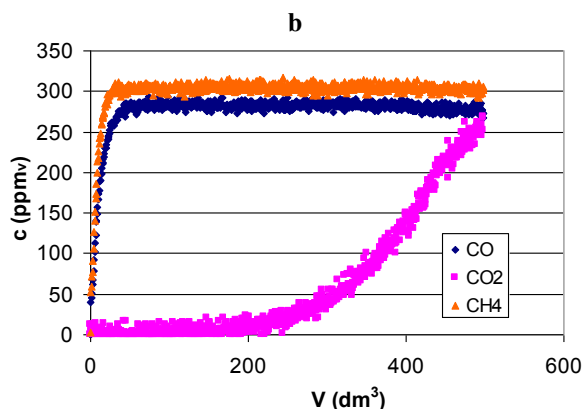
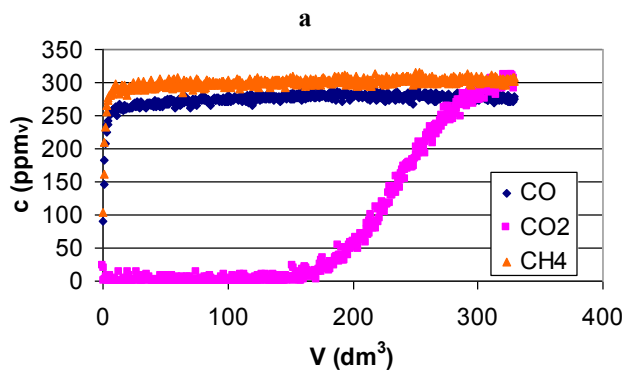
**Tabulka 4** Zjištěné adsorpční kapacity testovaných adsorbentů (p=2 MPa)

Adsorbent	Teplota v adsorbéru °C	Kapacita .10 <sup>-2</sup> g.g <sub>adsorbent</sub> <sup>-1</sup>		
		CO	CO <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>
MS Tamis 5A	25	-	0,43	-
	-75	-	6,67	-
MS 13X	25	-	0,62	-
	-75	-	7,95	-
MAC GD 40	25	-	0,02	0,001
	-75	0,14	>20	0,37
Silikagel	25	-	-	-
	-75	-	2,49	-
CarboTech D55/2	25	-	0,2	0,002
	-75	0,008	>20	0,70
MS 13X + CarboTech D55/2*	-75	0,009	>20	0,80
CHS3	25	0,02	0,09	0,003
	170	>5	-	-

\*Dva adsorbéry zapojené do série: adsorbér s MS 13X – selektivní adsorpce CO<sub>2</sub> při 25°C, za ním chlazený (-75 °C) adsorbér s adsorbentem CarboTech



**Obr. 5** Adsorpce CO, CO<sub>2</sub> a CH<sub>4</sub> při 25 °C a) na MS Tamis 5 A b) na MS 13X. V – objem plynu prošlý kolonou během experimentu přepočtený na 25 °C a 101,325 kPa, c – koncentrace sledovaných látek za adsorbérem. Hmotnost náplně adsorbéru: cca 16 g



**Obr. 6** Adsorpce CO, CO<sub>2</sub> a CH<sub>4</sub> při -75 °C a) na MS Tamis 5 A b) na MS 13X. V – objem plynu prošlý kolonou během experimentu při 25 °C a 101,325 kPa, c – koncentrace sledovaných látek za adsorbérem. Hmotnost náplně adsorbéru: cca 1,6 g

Při teplotě -75 °C a tlaku 2 MPa se nachází CO<sub>2</sub> pod bodem tuhnutí, kapacita všech testovaných materiálů pro adsorpci této látky vzrostla. V koloně naplněné inertním materiálem (skleněné kuličky o průměru 1 mm) ale nedocházelo k zachytávání („vymražení“) CO<sub>2</sub> ani za těchto podmínek. Z průřezových křivek na obr. 6 je patrné, že na MS Tamis 5A a MS 13 X nedocházelo k adsorpci dalších sledovaných látek ani za snížené teploty. Aby nebyla doba experimentu neúměrně dlouhá a spotřeba drahé plynné směsi příliš vysoká, byla v tomto případě snížena hmotnost použitého adsorbentu na cca 1,6 g.

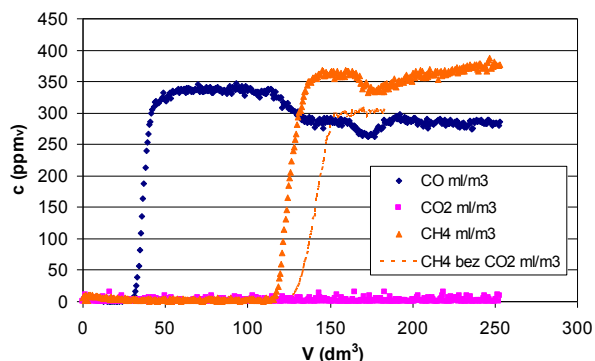
Kapacita adsorbentů je obecně nepřímo úměrná teplotě, ale vzhledem k vyšším nákladům spojeným s provozem nízkoteplotního adsorbéru je výhodnější dosáhnout účinné adsorpce nečistot při teplotě okolí (v případě HTHL 20 – 25 °C). O tom, který ze dvou výše zmíněných adsorbentů bude pořízen ve větším množství pro provoz systému čištění HTHL jako náplň adsorbérů pracujících při teplotě okolí, bude rozhodnuto i podle kritérií uvedených v tabulce 5. Je zřejmé, že cena za 1 kg MS Tamis 5A je nižší, na druhou stranu se tento materiál prodává jen ve velkých baleních, je nutné jej objednávat z Francie a počítat s delšími dodacími lhůtami.

**Tabulka 5** Srovnání ekonomických parametrů MS Tamis 5A a 13X

	Tamis 5A	MS 13X
Min. dodávané množství [kg]	140	1 5
Cena za balení [Kč]	165.000	3.210 (1 kg) 13.000 (5 kg)
Cena za 1 kg [Kč]	1200	3.210 (1 kg) 2.600 (5 kg)
Dodací podmínky	Dodávka z Francie, dodací lhůta týdnů až měsíce, komplikované	Dodávka z ČR, dodací lhůta dny až týdny

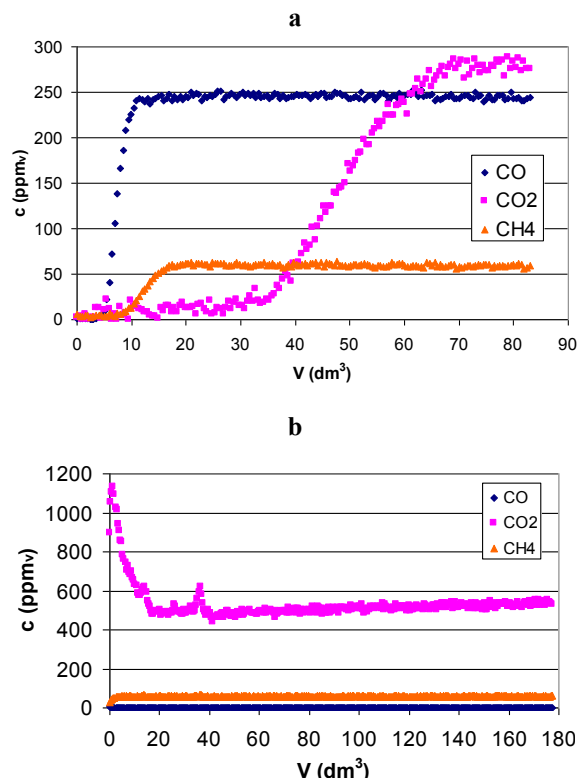
MS 13X lze objednat v menších baleních přiměřených potřebám HTHL přímo v ČR, toto molekulové síto má i vyšší kapacitu pro adsorpci CO<sub>2</sub>. MS 13X bude patrně tvořit náplň adsorbérů v HTHL, nicméně při experimentech v rámci projektů zaměřených na výzkum čištění chladiva mohou být používány i jiné adsorbenty.

Z testovaných adsorbentů vykázal nejvyšší kapacitu pro adsorpci CH<sub>4</sub> adsorbent CarboTech D55/2, tato kapacita byla dostatečná pouze za nízké teploty (-75 °C). Lze očekávat, že se snížením teploty a zvýšením tlaku v adsorbéru se tato kapacita ještě zvýší. Ke zvýšení kapacity adsorbentu CarboTech D55/2 cca o necelých 15 % pro adsorpci CH<sub>4</sub> došlo při zařazení adsorbéru s MS 13X před chlazený adsorbér s adsorbentem CarboTech (obr. 7). Na MS 13X došlo k selektivní adsorpci CO<sub>2</sub>, kapacita adsorbentu CarboTech pro CH<sub>4</sub> nebyla adsorpcí CO<sub>2</sub> v tomto případě ovlivňována.



**Obr. 7** Adsorpce sledovaných látek na adsorbentu CarboTech D55/2 při -75 °C a 2 MPa. Adsorpce CH<sub>4</sub> po selektivním odstranění CO<sub>2</sub> před adsorbérem naplněným adsorbentem CarboTech znázorněna oranžovou přerušovanou čarou. Hmotnost adsorbentu v koloně: 3,2 g

Žádný z testovaných adsorbentů nevykázal větší kapacitu pro adsorpci CO. Bylo zjištěno, že tuto látku lze oxidovat na impregnovaném aktivním uhlí CHS3. Z obr. 8 je patrné, že při teplotě 25 °C docházelo k adsorpci CO<sub>2</sub> (s relativně malou kapacitou), koncentrace CO se snížila z cca 270 ppm<sub>v</sub> na vstupu na cca 240 ppm<sub>v</sub>. Po zahřátí adsorbéru na cca 170 °C došlo k téměř dokonalé oxidaci CO, koncentrace CO<sub>2</sub> za adsorbérem vzrostla z původních cca 280 na cca 500 ppm<sub>v</sub>. Kapacita tohoto materiálu pro oxidaci CO je velká, při experimentech nebylo dosaženo nasycení (vyhoření) adsorbentu. Rozborem impregnovaného aktivního uhlí byl zjištěn obsah Cu (cca 5 % hm.), patrně ve formě oxidů mědi a Cr (cca 1 % hm.) zřejmě ve formě chromanů nebo dichromanů. Lze se domnívat, že tyto sloučeniny oxidují CO, lze předpokládat i oxidaci H<sub>2</sub>. Impregnované uhlí CHS3 bylo dle sdělení dodavatele původně určeno jako náplň do filtrů plynových masek.



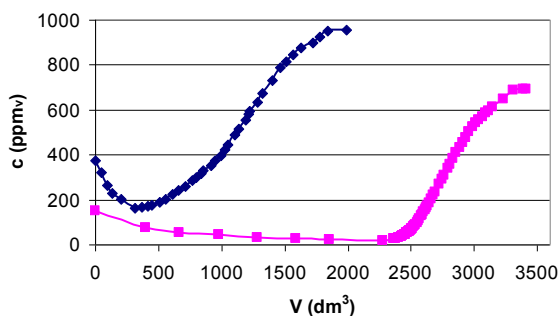
**Obr. 8** Adsorpce a oxidace sledovaných látek na impregnovaném aktivním uhlí při tlaku 2 MPa a) teplotě 25 °C b) teplotě 170 °C, hmotnost adsorbentu cca 10 g

### 3.3. Odstraňování H<sub>2</sub>O z helia pomocí adsorpce

V tomto případě byly porovnávány pouze dva adsorbenty – silikagel a MS Tamis 5A při teplotě 25 °C (při teplotách pod 0 °C lze předpokládat téměř dokonalé vymražení H<sub>2</sub>O podobně jako v případě CO<sub>2</sub>). Průrazové křivky jsou na obr. 9. Je z nich patrné, že ani na jednom z testovaných adsorbentů nedošlo po průchodu plynu k poklesu koncentrace vody pod 1 ppm<sub>v</sub>, před nárůstem koncentrace (průrazem) dochází k pronikání určité koncentrace vody. Úroveň tohoto pronikání pro testované adsorbenty a zjištěné adsorpční kapacity jsou uvedeny v tabulce 6.

**Tabulka 6** Pronikání a zjištěné adsorpční kapacity při testech adsorpce vody

Adsorbent	Kapacita [g·g <sub>adsorbent</sub> <sup>-1</sup> ]	Pronikání před průrazem (průměr) [ppm <sub>v</sub> ]
Silikagel	0,056	~200
MS Tamis 5A	0,11	~25



**Obr. 9** Adsorpce H<sub>2</sub>O na silikagelu a MS Tamis 5A při teplotě 25 °C a atmosférickém tlaku. Hmotnost adsorbentu cca 13 g

Dle těchto výsledků se zdá být účinnějším adsorbentem pro odstraňování vody z helia molekulové síto Tamis 5A. Vzhledem k podobným (respektive lepším) výsledkům při testování adsorpce CO<sub>2</sub> lze odhadnout, že dobrým adsorbentem pro odstraňování vlhkosti z helia by mohlo být i molekulové síto 13X, protože velikost molekul H<sub>2</sub>O a CO<sub>2</sub> je podobná. Další experimenty by mohly být zaměřeny na snížení pronikání vody před dosažením průrazu, např. snížením rychlosti plynu v adsorbéru (např. použitím širšího adsorbéru), prodloužením adsorbéru. MS Tamis 5A a 13X budou testovány v systému čištění HTHL, kde plyn projde adsorbérem několikrát, adsorbéry mají větší průměr a délku než ty použité při těchto experimentech, výsledná koncentrace vody v plynu může být nižší než zde zjištěné pronikání. Systém čištění helia pro HTHL bude dle těchto a dalších výsledků optimalizován, aby bylo dosaženo vysoké účinnosti při odstranění nečistot.

Dle tabulky 1 se ve V/HTR chladihu očekávají jen nízké koncentrace H<sub>2</sub>O (do 10 ppm<sub>v</sub>). Při vyšším obsahu H<sub>2</sub> (stovky ppm<sub>v</sub>), který bude před vstupem do adsorbéru obsahujícího molekulové síto katalyticky oxidován, koncentrace vody v plynu před adsorbérem vzroste. Stejným způsobem bude na katalytickém loži oxidován CO na CO<sub>2</sub>. Adsorbent s molekulovým sítem, jehož účelem je odstraňování CO<sub>2</sub> a H<sub>2</sub>O z plynu, by měl být dle těchto skutečností dimenzován.

Velmi nízké koncentrace vody v heliu za adsorbérem před průrazem bylo možno detekovat pouze analyzátozem Bartec Hygrophil F 5672, který pracuje na stejném principu jako analyzátor Bartec Hygrophil F 5673 použitý pro monitorování vlhkosti v plynu v HTHL [1]. Druhý analyzátor General Eastern Hygro M4/D2 nebyl schopen, vzhledem k minimální teplotě dosažitelné použitým Peltierovým článkem (mínus 35 °C), detekovat koncentrace nižší než cca 270 ppm<sub>v</sub>.

Další výzkum týkající se vývoje metod čištění helia by mohl být zaměřen např. na :

- závislosti kapacity adsorbentů na tlaku,
- ovlivnění kapacit přítomností dalších látek (např. kapacity pro CO<sub>2</sub> přítomností H<sub>2</sub>O),
- redox reakce oxidů kovů s CO a H<sub>2</sub>

- dalších metodách čištění (nanofiltry, membrány, aj.) v případě dostupnosti zmíněných materiálů.

Zjištěné výsledky budou ověřeny při provozu HTHL v rámci budoucích projektů.

#### 4. Závěr

Na základě výsledků provedených experimentů je možno určit adsorbenty, pomocí kterých je možno účinně odstraňovat CO, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> a H<sub>2</sub>O z helia. Tyto adsorbenty budou dále testovány v okruhu čištění helia HTHL. Je možno také definovat podmínky, za kterých k účinné adsorpci těchto látek dochází. Mezi testovanými adsorbenty nebyl nalezen univerzální adsorbent, na kterém by bylo možno odstranit všechny sledované látky. Pro odstranění CO<sub>2</sub> za pokojové teploty lze využít molekulové síto Tamis 5A (kapacita: 0,0043 g.g<sub>adsorbent</sub><sup>-1</sup>) nebo 13X (kapacita: 0,0062 g.g<sub>adsorbent</sub><sup>-1</sup>), tato molekulová síta lze využít i pro adsorpci vody ((kapacita MS Tamis 5A: 0,11 g.g<sub>adsorbent</sub><sup>-1</sup>). Při -75 °C lze CO<sub>2</sub> odstranit prakticky na jakémkoli z testovaných adsorbentů, kapacita je řádově větší. Methan lze adsorbovat na adsorbentu CarboTech D55/2 při nízké teplotě (-75 °C, kapacita: 0,0070 g.g<sub>adsorbent</sub><sup>-1</sup>). Uvedené kapacity se vztahují k tlaku plynu 2 MPa, lze očekávat, že při vyšším tlaku (až 7 MPa v HTHL) a případně i nižší teplotě (až -160 °C v nízkoteplotním adsorbéru) dojde ke zvýšení těchto kapacit. CO lze odstraňovat adsorpcí jen obtížně, lze jej ale efektivně oxidovat při zvýšené teplotě např. na aktivním uhlí impregnovaném oxidy mědi a dichromany. Katalyzátory na bázi CuO a Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, se kterými se počítá při provozu čistícího okruhu HTHL, nebyly zatím testovány.

#### Poděkování

Práce vznikla v rámci projektů řešených v ÚJV Řež a.s. a VŠCHT Praha, mimo jiné i za finanční podpory vyčleněné z prostředků výzkumného záměru MSM 6046137304 řešeného na FTOP VŠCHT Praha. Autoři děkují Doc. K. Čiahotnému, CSc., Ing. S. Skobliovi, Ph.D., Ing. A. Procházkové, Ing. D. Tenkrátovi, Ph.D. a dalším kolegům z Ústavu plynárenství, koksochemie a ochrany ovzduší VŠCHT Praha za cenné rady a podněty týkajících se uspořádání a vyhodnocení experimentů popsanych v tomto článku. Poděkování patří i mechanikovi J. Hovorkovi za technickou podporu.

#### Literatura

1. Berka J., Černý M., Matěcha J.: Paliva 2, 2010, 64
2. Natesan K., Purohit, A., Tam S. W.: report NUREG/CR-6824: Materials Behavior in HTGR Environments, Office of Nuclear Regulatory Research, Washington, 2003
3. Board J.: The journal of the British nuclear energy society 9/2, 1970, 101



4. Yao M. S., Wang R. P., Liu Z. Y., He X. D., Li J.: Nuclear Engineering and Design 218, 2002, 163
5. Barboiu C., Mourgues A., Sala B. et al.: Desalination, 2006, 89
6. Gunko V.M., Palijczuk D., Lebeda R., Skubiszewska-Zięba J., Szmigielski R., Zietek S.: Journal of Colloid and Interface Science 294, 2006, 53
7. Žáková M.: Odstraňování CO<sub>2</sub> z plynů za použití adsorpce, Diplomová práce, VŠCHT Praha, 2007
8. Prokeš O., Tenkrát D.: Stanovení vlhkosti v plynech, Technická zpráva, VŠCHT, 2008
9. Collins A. C., Gliddon B. J., Phennah P. J.: Component design in high temperature reactors using helium as a coolant. 1972. , Conference on component design in high temperature reactors using helium as a coolant. London, UK. 3 May 1972, 105

### Summary

Jan Berka<sup>1,2</sup>, Michal Černý<sup>2</sup>, Viktor Tekáč<sup>2</sup>

<sup>1</sup> ÚJV Řež a.s., Husinec-Řež 130, 25068 Řež

<sup>2</sup> VŠCHT Praha, Technická 1905, 16628 Praha 6

### *Adsorbents testing for helium purification system of High Temperature Helium Loop in NRI Rez, plc.*

Within the scope of commissioning of High Temperature Helium Loop (HTHL) in NRI Řež plc., methods of helium purification and purity control are developed. In the first period the research was aimed to capacities of obtainable adsorbents for removal of impurities expected in helium in HTHL. In helium coolant of Very High Temperature Reactor (VHTR) hence in helium in HTHL are expected following impurities: CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, CH<sub>4</sub>, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>. Concentrations of these compounds are not range from approx. 0,1 – 1000 ppm<sub>v</sub>. During first period of experiments removal of CO, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> and H<sub>2</sub>O on selected adsorbents was tested in laboratory-scale apparatus. According to results of experiments good adsorbent for H<sub>2</sub>O and CO<sub>2</sub> removal at room temperature seems to be molecular sieve (e.g. Tamis 5A from Axens, France or 13 X from Sigma-Aldrich), relative good adsorbent for CH<sub>4</sub> removal seems to be active charcoal from Carbo-Tech company but for good adsorption capacity achievement the adsorbent has to be cooled to very low temperature. CO is difficult to retain on adsorbents but it can be effectively oxidized at temperatures higher than 170 °C to CO<sub>2</sub>, which can be removed effectively on molecular sieves.