

# Bestimmung der Wasserstoffkonzentration im organischen Wärmeträger von solarthermischen Parabolrinnenkraftwerken

Christian Jung\*, Eckhard Lüpfer, Marion Senholdt

Deutsches Zentrum für Luft- und Raumfahrt (DLR) e. V.,  
Institut für Technische Thermodynamik, Solarforschung,  
Linder Höhe, 51147 Köln

## Zusammenfassung

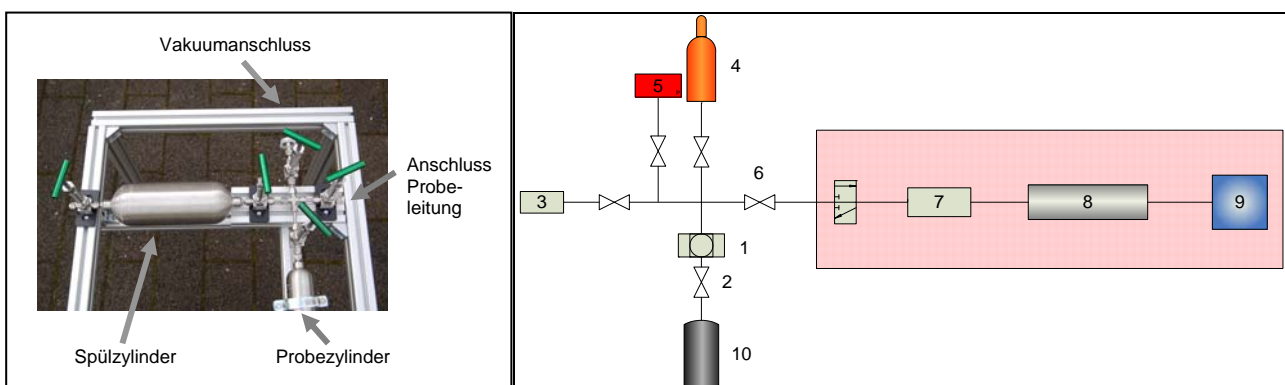
Eine praxistaugliche Methode zur kontaminationsfreien Entnahme von Ölproben aus dem Kollektor-Kreislauf solarthermischer Kraftwerke und eine empfindliche gaschromatographische Analyse wurden entwickelt, um unverfälschte Messungen der im Wärmeträger enthaltenen Gase durchführen zu können. Im Rahmen einer Messkampagne konnten mehr als 30 Proben aus den SEGS-Anlagen in Kramer Junction, USA, entnommen und vor Ort (at-line) untersucht werden. Der im Ölkreislauf enthaltene Wasserstoff wurde dadurch erstmals zeitnah zur Probenentnahme quantitativ erfasst.

## 1 Einführung und Ziele

In solarthermischen Parabolrinnenkraftwerken wird bisher ein synthetisches organisches Fluid (eutektische Mischung aus Diphenylether und Biphenyl) als Wärmeträger eingesetzt. Dieses Fluid ist über lange Einsatzzeiten stabil und wird bereits über viele Betriebsjahre in den kalifornischen Kraftwerken in Kramer Junction eingesetzt. Wie jeder organische Wärmeträger unterliegt es jedoch (langsamen) thermischen Zersetzungsreaktionen, die zur Bildung von Wasserstoff und weiteren Produkten führen. Die Kraftwerke enthalten Abscheidesysteme, in denen sowohl flüchtige als auch schwerere Zersetzungsprodukte aus dem Ölkreislauf entfernt werden können. Um die Auswirkungen der Diffusion des Wasserstoffs in die Glashüllrohre der Receiver zu verhindern, wo die Wärmeisolation beeinträchtigt würde, werden in den Receivern bereits Getter und Diffusionsbarrieren eingesetzt. Ziel der Untersuchungen ist es, ein umfassendes Verständnis über die Entstehung, den Transport und den Verbleib von Wasserstoff in Parabolrinnenkraftwerken zu erlangen. Aus der Aufklärung und Bewertung der Entstehungsmechanismen werden Ansätze zur Minderung der Wasserstoffkonzentration abgeleitet. Um die Eigenschaften des Wärmeträgers im laufenden Anlagenbetrieb verfolgen zu können, wurden eine Methode zur unverfälschten Entnahme von Proben aus dem Ölkreislauf und eine empfindliche Analysemethode für Wasserstoff entwickelt, die zur at-line Analyse, d. h. vor Ort im Kraftwerk, eingesetzt werden kann.

## 2 Resultate und Diskussion

Zur Untersuchung des Wärmeträgers im laufenden Kraftwerksbetrieb wurde eine Methode entwickelt, die die Entnahme von Wärmeträgerproben aus dem Kraftwerkskreislauf, den Transport der Probe und die gaschromatographische Untersuchung der Gasphase in den kalten Proben umfasst.



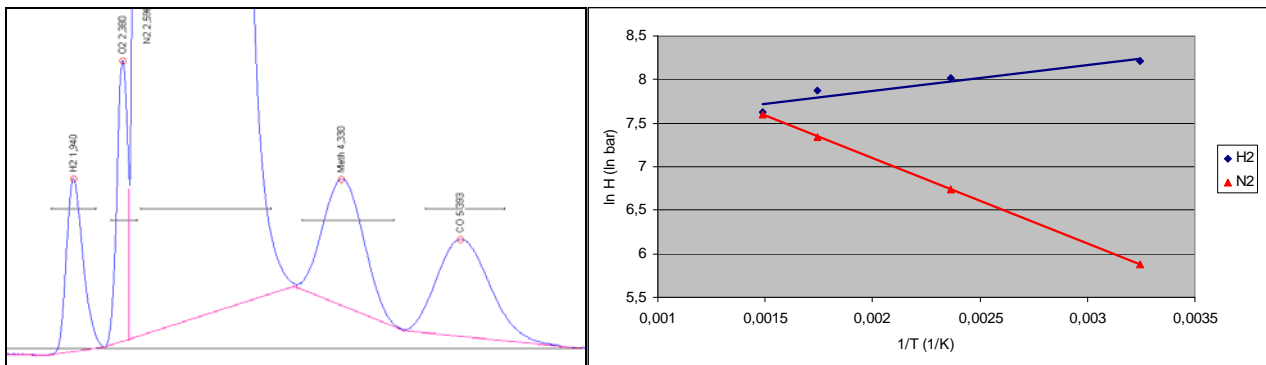
**Abbildung 1: links: Entnahmematur, rechts: Schema Transferarmatur und Gaschromatograph (1: Filter, 2: Ventil, 3: Vakuumpumpe, 4: Kalibriergas, 5: Drucksensor, 6: Ventil, 7: Einlass GC, 8: Molsiebsäule, 9: Detektor (HID), 10: Probezylinder.)**

Für die Probenentnahme und den -transfer wurden speziell gedichtete, konditionierte Edelstahlzylinder eingesetzt, deren Reinheit durch Blindwertmessungen bestätigt wurde. Die Probezylinder wurden über eine

\* Korrespondenzautor: Tel.: +49 2203 601 2940, Fax: +49 2203 601 4141, e-mail: christian.jung@dlr.de

transportable Armatur an den Kraftwerksheizkreislauf angeschlossen, die ein Füllen ohne jeglichen Atmosphärenkontakt und nach Entnahme eines Vorlaufes ermöglicht. Die Edelstahlzylinder gestatten es, Proben definierten Volumens aus dem laufenden Betrieb zu entnehmen und einem Gaschromatographen zur Analyse zuzuführen. Aus dem Füllgewicht und der Dichte des Öls wurde mit dem zuvor bestimmten Zylindervolumen das Volumen der Gasphase berechnet. Der Druck wurde nach Expansion in ein definiertes Testvolumen exakt bestimmt und der ursprüngliche Druck berechnet. Die chemische Zusammensetzung der Gasphase wurde nach direkter Überführung in einen angekoppelten Gaschromatographen ermittelt.

Während die Quantifizierung des Wasserstoffs in der Gasphase der abgekühlten Proben nach der gaschromatographischen Abtrennung des weit überwiegenden Stickstoffs und der weiteren gasförmigen Spurenbestandteile zuverlässig erfolgt, gelingt die Gehaltsermittlung des im Öl gelösten Wasserstoffs aufgrund der geringen Konzentration nicht durch direkte gaschromatographische Bestimmung. Dagegen gelingt die Messung direkt bei hohen Wasserstoffkonzentrationen, was zur Ermittlung des Henry-Koeffizienten angewendet wurde. Über den Henry-Koeffizienten wurde die in den Proben gelöste Menge Wasserstoff berechnet, um die gesamte Konzentration und den Partialdruck bei der Betriebstemperatur zu ermitteln.



**Abbildung 2: links: Gaschromatogramm der Gasphase einer in der SEGS V Anlage entnommenen Probe; rechts: Henry-Koeffizient von Wasserstoff und Stickstoff im Wärmeträger**

Im August und September 2008 wurden Proben aus den SEGS-Anlagen in Kramer Junction, USA, aus mehreren Kollektorsträngen am Morgen und um die Mittagszeit entnommen und der enthaltene Wasserstoff bestimmt. Die Entnahme erfolgte in Serien von bis zu sechs Proben, die in einem Abstand von 10 Minuten gewonnen werden konnten. Die meisten Proben wurden in der Mittagszeit (11:30-14:00Uhr) gesammelt. Innerhalb einer Probenserie wurde ein mittlerer Gehalt von 44-51  $\mu\text{mol/kg}$  (Wasserstoff pro Wärmeträger) bei einer Standardabweichung von 3-4% ermittelt. Zwischen verschiedenen Kollektorsträngen oder zwischen Ein- und Auslass eines Kollektorstranges konnten keine signifikanten Unterschiede festgestellt werden.

Während über den Mittagszeitraum nur geringe Konzentrationsänderungen beobachtet wurden, wiesen am Morgen bei Betriebsbeginn der Anlage entnommene Proben deutlich geringere Werte von nur etwa 20  $\mu\text{mol/kg}$  auf. Der deutliche Anstieg am Vormittag kann durch die Bildung aufgrund chemischer Reaktionen, die Freisetzung von absorbiertem Wasserstoff aus den Rohrwänden u. ä. oder den Transfer aus puffernd wirkenden Anlagenteilen bedingt sein.

### 3 Zusammenfassung und Ausblick

Für die Wasserstoffanalyse im Kraftwerk und in Laborapparaturen wurden ProbenentnahmeprozEDUREN und gaschromatographische Methoden entwickelt. Bisher erfolgt die Analyse von Feldproben at-line, d. h. Analysen können zeitnah vor Ort im Kraftwerk durchgeführt werden. In einer Messkampagne konnte damit erstmals eine umfassende Untersuchung des in einem solarthermischen Parabolrinnenkraftwerk auftretenden Wasserstoffgehaltes durchgeführt werden. Durch weitere Entwicklung soll die Analyse in-line, d. h. integriert in den Wärmeträgerkreislauf betrieben werden können, um den vollständigen Tagesgang und längere Zeiträume verfolgen zu können. Die Bandbreite und die mittleren Werte der Wasserstoffkonzentration sollen ermittelt und die Ursachen des morgendlichen Konzentrationsanstieges sollen aufgeklärt werden. Aus den Untersuchungen werden u. a. Erkenntnisse erwartet, die zur Identifizierung geeigneter Techniken zur Begrenzung der Wasserstoffansammlung im Wärmeträger führen.

*Die Arbeiten wurden im Rahmen des Projektes AGAVA (03UM0082) vom Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit finanziell gefördert.*