

RHEINISCHE FACHHOCHSCHULE KÖLN

University of Applied Sciences

Fachbereich: Ingenieurwissenschaften

Studiengang: Technical Management (M.Eng.)



Masterthesis

Vermessung der Hochtemperatur-Wasserstoff-Permeation an einem
Parabolrinnenreceiver

Masterthesis vorgelegt von: Timo König

Sommersemester 2022

RHEINISCHE FACHHOCHSCHULE KÖLN

University of Applied Sciences

Fachbereich: Ingenieurwissenschaften

Studiengang: Technical Management (M.Eng.)

Schwerpunkt: Produktentwicklung



Masterthesis

Vermessung der Hochtemperatur-Wasserstoff-Permeation an einem
Parabolrinnenreceiver

Masterthesis vorgelegt von: Timo König

Matrikelnummer: 131202017

1. Prüfer: Prof. Dr.-Ing. Martin Reuber

2. Prüfer: Prof. Dr.-Ing. Ulrich A. Russek

Betreuer des Institutes: Dipl.-Ing. Christoph Hilgert

Sommersemester 2022

Inhaltsverzeichnis

1	Abstract	1
2	Einleitung.....	2
3	Technische Grundlagen und Stand der Technik.....	5
3.1	Parabolrinnenkraftwerk.....	5
3.2	Parabolrinnenreceiver.....	7
3.2.1	Absorber	7
3.2.2	Vakuum.....	9
3.2.3	Getter.....	10
3.2.4	Glashüllrohr	12
3.2.5	Wärmeträgermedium	12
3.2.6	Glas-Metall-Verbindung	13
3.3	Permeationsprozesse im Rohrreceiver.....	14
3.3.1	Wasserstoffabscheidung aus dem Rohrreceiver	15
3.3.2	Mathematische Beschreibung der Permeation	16
3.3.3	Messmethoden	19
3.3.4	Referenzen der Literatur	21
4	Zielsetzung	23
5	Versuchsaufbau und Vorbereitung	25
5.1	Versuchsaufbau.....	25
5.2	Versuchsplanung.....	29
5.3	Technische Anpassungen	32
5.3.1	Einschaltvorgang des Transformators	33
5.3.2	Streuung der Temperaturmessung	33
5.3.3	Temperaturverlauf über das Absorberrohr.....	36
5.3.4	Leckage im System	39
5.3.5	Abgleich des Massenspektrometers	41
5.3.6	Datenerfassung	44
6	Versuchsauswertung.....	47
6.1	Darstellung der Ergebnisse	47
6.1.1	Indirekte Messung	48
6.1.2	Direkte Messung	56
6.2	Unsicherheitsbetrachtung	60
6.2.1	Erwartete Permeationsrate	60
6.2.2	Indirekte Messung	63

6.2.3	Direkte Messung	66
6.3	Diskussion der Ergebnisse	67
6.3.1	Analytische Überprüfung	69
6.3.2	Vergleich Modellprüfstand	73
7	Zusammenfassung und Ausblick	75
	Anhangsverzeichnis	78
	Formelzeichenverzeichnis	78
	Abkürzungsverzeichnis	80
	Abbildungsverzeichnis	81
	Tabellenverzeichnis	84
	Literaturverzeichnis	86

1 Abstract

Durch thermische Zersetzung entstehender Wasserstoff im Wärmeträgermedium von Parabolrinnenanlagen, kann Wasserstoff durch das Absorberrohr in den evakuierten Ringraum des Rohrreceivers permeieren. Der dadurch hervorgerufene erhöhte Wärmeverlust der Rohrreceiver reduziert die Effizienz des gesamten Parabolrinnen-Solkraftwerks und kann langfristig nur durch einen Austausch der mit Wasserstoff beladenen Rohrreceiver behoben werden. Auf Grund der direkten Konkurrenz mit anderen erneuerbaren und fossilen Energien ist die Kontrolle und das Verständnis dieses Problems von großer Bedeutung für die Wettbewerbsfähigkeit dieser Technologie. Zum besseren Verständnis des chemisch-physikalischen Prozesses, wurde die Permeationsrate eines Wasserstoff-Argon-Gasgemisches unter Betriebsbedingungen an einem Rohrreceiver erfasst. Hierzu wurde ein Rohrreceiver mit einem Vakuumanschluss versehen und über eine Impedanz-Heizung auf Betriebstemperatur gehalten. Die Permeationsrate wurde mittels eines Massenspektrometerleckdetektors erfasst, sowie über das Druckanstiegsverfahren. Dabei wurde der gesamte Arbeitstemperaturbereich von Rohrreceivern über vier Stufen aufgenommen. Mit Hilfe dieser Erkenntnis kann die Wasserstoff-Erzeugungsrate des Wärmeträgermediums mit der Wasserstoff-Permeationsrate abgestimmt werden.

Hydrogen produced by thermal decomposition in the heat transfer medium of parabolic trough systems can permeate through the absorber tube into the evacuated annulus of the receiver tube. The resulting increased heat loss of the parabolic trough receiver tube reduces the efficiency of the entire parabolic trough solar power plant and can only be remedied in the long term by replacing the receiver tubes loaded with hydrogen. Due to the direct competition with other renewable energies and fossil fuels, the control and understanding of this problem is of great importance for competitiveness of this technology. To better understand the chemical-physical process, the permeation rate of a hydrogen-argon gas mixture was recorded on a parabolic trough receiver tube under operating conditions. For this purpose, a receiver tube was equipped with a vacuum connection and kept at operating temperature via an impedance heater. The permeation rate was measured using a mass spectrometer leak detector and the pressure rise method. The entire working temperature range of pipe receivers was recorded over four stages. With the help of this knowledge, the hydrogen generation rate of the heat transfer fluid can be matched with the hydrogen permeation rate.

2 Einleitung

Die stetig fortschreitende Verschärfung der durch den Menschen entstandenen Klimakatastrophe [DeSB21, S.23–24], in Kombination mit dem rasch steigenden Energiebedarf der Weltbevölkerung [Inte20], macht die Forschung an nachhaltiger Energiebereitstellung unabdingbar. Eine positive Kombination aus sozioökologischen Nachhaltigkeitsaspekten stellt die Energiegewinnung mittels konzentrierter Solarenergie dar, deutsch für Concentrated Solar Power (CSP).

Erste Ansätze zur Verwendung konzentrierter Solarenergie wurden bereits 200 v.Chr. beschrieben und über die Jahrhunderte immer wieder aufgegriffen. In den 1980er Jahren entstand die erste kommerziell genutzte CSP-Anlage, als absehbar schien, dass die Knappheit der fossilen Brennstoffe zu einer starken Zunahme der Energiepreise führen würde. Die seitdem andauernde Forschung an Anlagen und Konzepten zur Energiegewinnung mittels Solarstrahlung zielt auf die Optimierung dieser ab, sodass konkurrenzfähige Energiepreise im Vergleich zu anderen erneuerbaren Energien generiert werden können [LoSt21, S.5].

Bisher wurden fünf unterschiedliche Ansätze entwickelt, welche sich in verschiedenen Entwicklungsstadien befinden. Der lineare Fresnel Reflektor und die Parabolrinnenanlage konzentrieren hierbei die Solarstrahlung mittels Reflektoren auf eine Brennlinie. Die Fresnel Linse, sowie Paraboloidkraftwerke und Solarturmkraftwerke hingegen konzentrieren die Solarstrahlung mittels Reflektoren auf einen Punkt. Sowohl der lineare Fresnel Reflektor, die Fresnel Linse und Paraboloidkraftwerke werden in der aktuellen Forschung nicht mehr weiterentwickelt und weisen geringe Wachstumschancen auf, da die Skalierung schwerer und die Stromgestehungskosten, deutsch für Levelized cost of electricity (LCOE) ¹⁾, höher sind. Solarturmkraftwerke weisen seit 2014 hohe Wachstumsraten auf, wobei Parabolrinnenanlagen die größte kumulierte Produktionskapazität besitzen [LoSt21, S.8–12, SaCo20, S.223].

Eine der ältesten Technologien für die Umwandlung von Solarstrahlung in Wärme und elektrische Energie sind Parabolrinnenkollektoren [Dir00]. Die dabei zur Wandlung der konzentrierten Solarstrahlung in thermische Energie eingesetzten Rohrreceiver, deutsch für Heat Collecting Elements (HCE), sind ein Schlüsselement dieser Kraftwerke. Das Institut für Future Fuels (FF) des Deutschen Zentrums für Luft- und Raumfahrt erforscht

¹⁾ Die Stromgestehungskosten beschreiben die Durchschnittlichen relativen Kosten einer Energieerzeugungsanlage über deren gesamte Laufzeit [LoSt21, S.64].

und entwickelt technologische Lösungen für die kostengünstige Erzeugung von Brennstoffen im großtechnischen Maßstab [Dlri21]. Zudem spielt die Bewertung der Beständigkeit und Effizienz von HCEs und dessen Komponenten eine wichtige Rolle, da diese zur Steigerung der Effizienz der HCE beitragen kann und dadurch eine Reduktion der LCOE von CSP-Anlagen erreicht werden kann. Einen Trend bei CSP-Anlagen hin zu vergleichbaren Preisen mit anderen erneuerbaren Energien ist zu erkennen und zeigt eine vielversprechende Option des zukünftigen Energieerzeugungsportfolios auf [Iren19, S.10, 54–57, LiPi18, S.20]. So sind die LCOE bei CSP-Anlagen von 2010 bis 2018 von einem Bereich von 0,27-0,48 \$/kWh auf 0,10-0,28 \$/kWh gesunken [Iren19, S.57]. Wobei insbesondere die Kombinierbarkeit mit thermischen Speichern einen Wettbewerbsvorteil bietet.

Das in Abbildung 2.1 dargestellte Bild zeigt eine Nord-Süd ausgerichtete Parabolrinnenanlage in dessen Brenmlinie HCE eingebaut sind. Diese HCE absorbieren den größten Teil der konzentrierten Solarstrahlung und wandeln diese in Wärme. Die in das System eingebrachte thermische Energie wird über ein Wärmeträgermedium, deutsch für Heat Transfer Fluid (HTF), abtransportiert und in weiteren Prozessschritten in elektrische Energie überführt.



Abbildung 2.1, Beispiel einer Parabolrinnenanlage auf der Plataforma Solar de Almería

Quelle: (DLR/Markus-Steuer)

Die Effektivität der HCE definiert sich über die Bilanz des Energieeintrags der Solarstrahlung zu der über das HTF abgeführten thermischen Energie. Diese wird durch den Wärmeverlust der HCE negativ beeinflusst. Deshalb besteht der Aufbau eines HCEs aus einem Absorberrohr, welches die Solarstrahlung aufnimmt und an das innen fließende

HTF abgibt, sowie einem darum befindlichen Glashüllrohr. Zwischen diesen Rohren wird ein thermisch isolierendes Vakuum angelegt. Dieses reduziert den Wärmeverlust des HCEs. Da während des Betriebs der HCE Wasserstoff (H_2) aus dem HTF in das Vakuum im Ringraum permeieren kann, erhöht sich der Druck, was bis zu einer Vervierfachung des Wärmeverlustes führen kann (von ca. 220 W/m hin zu 880 W/m) [PFWL08, S.3]. Dadurch reduziert sich gegebenenfalls die ökonomische Lebensdauer der HCE, weil der über Jahre im evakuierten Ringraum angesammelte H_2 nur schwer entfernbar ist und somit den Austausch der HCE impliziert. Im Rahmen des Forschungsprogramms „Hydrogen control in solar thermal parabolic trough heat transfer fluid systems“ (HYCONSYS) des Bundesministeriums für Wirtschaft und Energie, durchgeführt durch das DLR und weitere Kooperationspartner, werden Maßnahmen gegen die Ansammlung von H_2 in den HCE getestet. Diese sollen dazu beitragen, das H_2 -Problem in bestehenden Kraftwerken zu beseitigen und in zukünftigen Parabolrinnenanlagen zu vermeiden [DNM17, S.2].

Ein Teil dieses Forschungsvorhabens ist die Quantifizierung der H_2 -Permeation in das Vakuum im Ringraum der HCE in Abhängigkeit des innenseitigen H_2 -Partialdrucks und der Temperatur des Absorberrohrs, um die chemisch-physikalischen Zusammenhänge quantitativ zu verstehen und zielgerichtete Maßnahmen zur Reduktion dieser Problematik zu entwickeln [DNM17, S.5].

3 Technische Grundlagen und Stand der Technik

Im Folgenden werden die grundlegenden Kenntnisse des technischen Umfelds der HCE dargelegt und der Stand der Technik einzelner Komponenten erläutert. Beginnend mit der Funktionsweise der übergeordneten Gesamtanlage, über die einzelnen Komponenten des HCEs, dem Wärmeträgermedium und dessen Eigenschaften, hin zu der H₂-Permeation und den dabei relevanten chemisch-physikalischen Grundlagen.

3.1 Parabolrinnenkraftwerk

Ein Parabolrinnenkraftwerk besteht aus drei Hauptkomponenten, dem Solarfeld, dem Kraftwerksblock und gegebenenfalls dem thermischen Speicher (Abbildung 3.1). Im Solarfeld werden viele HCE in den Brennlinsen der Parabolrinnenkollektoren über jeweils mehrere hundert Meter miteinander verschweißt. Die Kollektoren konzentrieren die Solarstrahlung und fokussieren diese auf die HCE. Das System aus Parabolrinnenkollektormodul, deutsch für Solar Collecting Element (SCE), und HCE muss stetig der Solarposition nachgeführt werden, sodass die reflektierte Solarstrahlung möglichst vollständig auf den Absorber des HCEs trifft und dadurch möglichst viel Energie in das System eingetragen wird. Die Verschiebung der Brennlinie der SCE in Relation zur Symmetrielinie

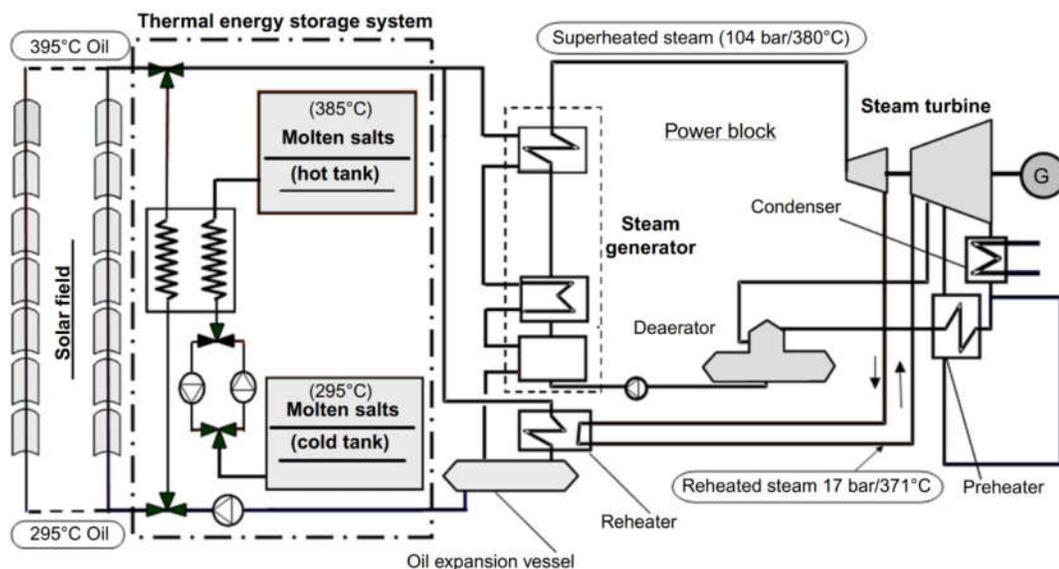


Abbildung 3.1, vereinfachtes schematisches Flussdiagramm einer Parabolrinnen-Anlage mit Solarfeld, thermischem Speicher und Kraftwerksblock

Quelle: [LoSt20, S.237]

der HCE, auf Grund einer fehlerhaften Ausrichtung hin zur Sonnenposition, beschreibt der Trackingfehler. Dieser wird durch die rotatorische Ausrichtung diesen Systems, bestenfalls durch infinitesimal kleine Schritte, korrigiert [HuHC12, S.752–754]. Es werden

zwei Reihen der HCE-Kollektoren zu einem Kreislauf (Kollektor-Loop) verbunden, um den gewünschten Temperaturanstieg des HTFs beim Durchströmen durch die HCE zu erhalten [Wang19a, S.217–218]. Wie in Abbildung 3.1 zu sehen, wird in diesem Beispiel die Temperatur des HTFs von 295 °C auf 395 °C erhöht und im Anschluss zu dem Kraftwerksblock oder dem Salzspeicher weitergeleitet [LoSt20, S.237].

Innerhalb der HCE wird die Solarstrahlung größtenteils auf der Oberfläche des Absorberrohrs absorbiert und in Wärme überführt. Diese Wärme wird durch die Rohrwand geleitet, innenseitig an das HTF übertragen und abtransportiert. Tagsüber, während des solaren Betriebs, wird alternativ ein Dampferzeuger und oder ein Flüssigsalzspeicher mit der thermischen Energie des HTFs gespeist. Hierbei gibt es verschiedene Ausführungen der Flüssigsalzspeicherung, wobei ein System mit einem oder zwei Tanks theoretisch möglich ist. In der Praxis findet der Betrieb mit zwei Tanks statt, dabei wird der Hochtemperatur-Wärmespeicher mit der thermischen Energie des HTFs gespeist. Dazu strömt, bei einem Überschuss an Energieeintrag durch die Solarstrahlung, im Vergleich zu der aktuell benötigten elektrischen Energie, das HTF in einen Wärmetauscher. In diesem wird das Salz aus dem Niedertemperatur-Wärmespeicher erwärmt und anschließend in dem Hochtemperatur-Wärmespeicher gespeichert. Bei Bedarf, zum Beispiel nachts, wird dieser Prozess umgekehrt und das heiße, flüssige Salz erwärmt das HTF über den Wärmetauscher und strömt anschließend in den Niedertemperatur-Wärmespeicher. Beinhaltet das System nur einen Wärmespeicher, so werden die unterschiedlichen Hoch- und Niedertemperaturkreisläufe über die entstehende Phasentrennung, oben und unten an dem Tank abgegriffen. Dieses System wird aktuell noch nicht in großtechnischem Maßstab umgesetzt. Die elektrische Energie wird über einen klassischen Rankine-Prozess erzeugt. Dabei strömt überhitzter Wasserdampf aus dem Dampferzeuger in eine Dampfturbine, welche einen Generator antreibt. Durch die Speicherung der thermischen Energie in den Salzspeicher, kann der Dampferzeuger und damit die Wasserdampf-Dampfturbine nach Bedarf betrieben werden [Wang19b, S.405–410, ZABK21, S.4542–4544].

Die optische Effizienz des Systems aus HCE und SCE, wird durch zahlreiche Faktoren beeinflusst und im Interceptfaktor zusammengefasst. Einflussgrößen sind zum Beispiel die Krümmungsabweichungen der Spiegel, die Fertigungstoleranzen bei der Montage der Kollektorstruktur (das Grundgerüst zum Halten der Spiegel) und die Position der HCE in der Brennlinie des Kollektors. Um Spiegelsteigungsabweichungen und die relative Lage der HCE im SCE zu quantifizieren, kann beispielsweise das luftgestützte Qualifizierungssystem „QFly“ optisch die Position, beziehungsweise dessen relative Abweichung, hin zu der Brennlinie der Kollektoren hoch präzise bestimmen [PRSH17].

3.2 Parabolrinnenreceiver

HCE sind Schlüsselkomponenten einer Parabolrinnenanlage, weil Ihre Funktionalität den Wirkungsgrad und die Zuverlässigkeit der Gesamtanlage maßgeblich beeinflussen. Abbildung 3.2 zeigt den Aufbau eines typischen HCEs, dieses besteht aus einem

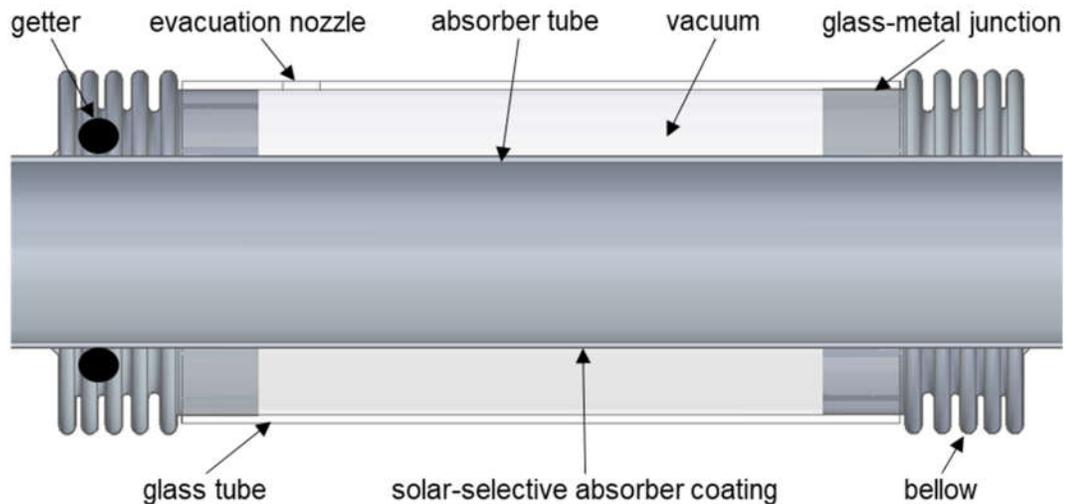


Abbildung 3.2, schematischer Aufbau eines HCEs

HTF führenden Metallrohr (Absorberrohr), das konzentrisch von einem Glashüllrohr umgeben ist. Zwischen Glashüllrohr und Absorberrohr ist ein evakuierter Ringraum um die konvektiven Wärmeverluste an die Umgebung zu reduzieren. Die unterschiedlichen Wärmeausdehnungskoeffizienten von Glas und Stahl erfordern den Einsatz von Faltenbalgen, welche die unterschiedlichen Längenausdehnungen der beiden Rohre ausgleichen und den Ringraum gegenüber der Umgebung hermetisch dicht abschließen. Um das Vakuum langfristig aufrecht zu erhalten, werden sogenannte nicht verdampfbare Getter, deutsch für Non Evaporable Getter (NEG) beziehungsweise Volumengetter aus einer Zirconiumlegierung, verbaut.

3.2.1 Absorber

Der hier verwendete Absorber weist einen Durchmesser von 70 mm auf. Dieser kann zwischen 70 mm und 90 mm variieren, in Abhängigkeit der Kollektorapertur. Damit verbunden variiert ebenfalls der Durchmesser des Glashüllrohrs (hier 125 cm) zwischen 125 cm und 142 cm, sowie die Fokallänge des SCE.

Wie in Abbildung 3.3 dargestellt, können HCE mit verschiedenen Beschichtungen versehen werden. Die spektralselektive Absorberbeschichtung an der äußeren Mantelfläche des Edelstahlrohrs dient dazu einen hohen Absorptionsfaktor im kurzwelligem, sowie

einen niedrigen Emissionsfaktor im langwelligen Welllängenbereich sicherzustellen. Diese Beschichtung ist an den spektralen Bereich der Solarstrahlung angepasst und absorbiert die hochenergetischen Solar-Strahlen im ultravioletten, sichtbaren und nahinfraroten Wellenlängenbereich. Der reduzierte Emissionsgrad wird auf den Nahinfrarotbereich hin ausgelegt, da die in diesem Wellenlängenbereich emittierende Strahlung den größten Wärmeverlust eines HCEs darstellt [Pern17, S.14–16].

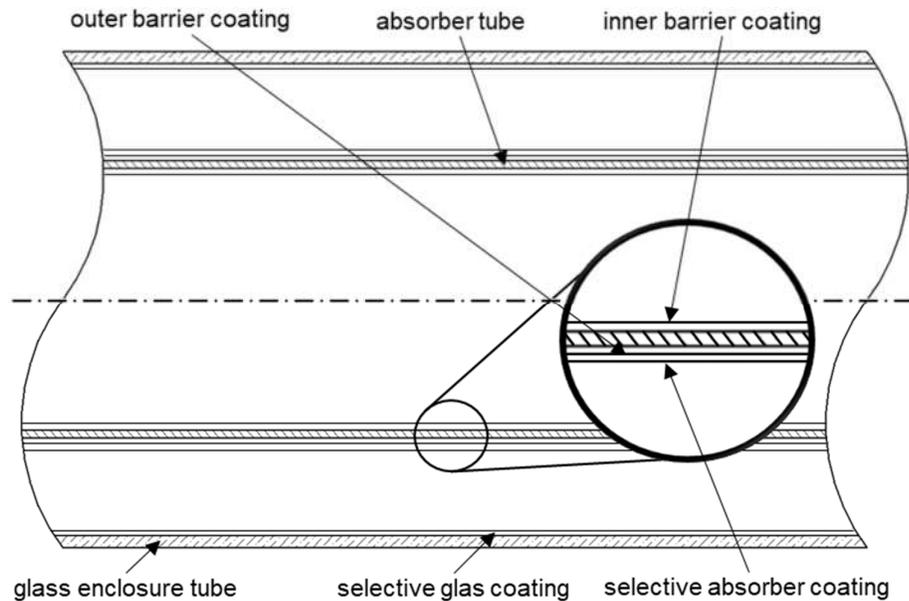


Abbildung 3.3, schematischer Aufbau der Beschichtungen eines HCEs

Für den am häufigsten verwendeten Edelstahl (Werkstoff Nr. 1.4541) [Wang19c, S.341], in Kombination mit einer spektralselektiven Beschichtung werden Absorptionsgrade zwischen 90 % und 96 % erreicht, sowie Emissionsgrade zwischen 5 % und 16 % bei jeweils 400 °C [Kalo12, S.305, PLKZ02, S.116, XDHM20, S.171–175]. Der in dieser Arbeit verwendete Absorber wurde von Caron [CaRö16, S.114], auf dessen Absorptions- und Emissionsgrad hin untersucht. Die dabei gemessenen Werte befinden sich in dem Wertebereich der genannten Literatur. Unter der spektralselektiven Schicht und direkt auf dem Stahlrohr kann optional ein Barrierschicht ($<0,1 \mu\text{m}$) zur Reduktion von Diffusionsprozessen aufgebracht werden (siehe Abbildung 3.3), die zum Beispiel aus Al_2O_3 oder aus Chromoxid besteht [CAVG15, S.300–301, KuBe10, S.4–5].

An der inneren Mantelfläche des Absorberrohrs kann beispielsweise eine Aluminiumoxid-Beschichtung verwendet werden, um die H_2 -Permeation aus dem HTF durch das Absorberrohr in das Vakuum zu reduzieren. Hierbei wird eine Reduktion auf 10 % bis hin zu 1 % des Wertes für reinen (nicht beschichteten) Edelstahl erreicht, indem die Mantelfläche beispielsweise mittels eines Sputtering- und Ätzprozesses oder per Vaku-

umverdampfung in mehreren Verfahrensschritten und variierenden Prozessbedingungen mit Aluminiumoxid beschichtet wird [KuBe10, VaMM80, S.169]. Dieser Faktor ist abhängig davon, welche Zusammensetzung der Beschichtung dabei an der Oberfläche hergestellt wird. Wang [Wang19c, S.345] gibt den Faktor mit $\sim 2\%$ an, wobei die Schichtdicke demnach ausschlaggebend ist, sowie die Zusammensetzung des ebenfalls verwendbaren Chromoxides. Laut des patentierten Verfahrens von Kuckelkorn, bestätigt sich der Reduktionsfaktor $r_{\text{red}} = 2\%$ (Tabelle A.0.1, S.96) [KuBe10, S.2]. Bei dem hier zu untersuchenden HCE ist nicht bekannt, ob eine solche Beschichtung vorhanden ist, noch deren Aufbau, Zusammensetzung oder Wirksamkeit.

3.2.2 Vakuum

Während der Fertigung der HCE werden diese ausgeheizt und evakuiert, sodass Verunreinigungen auf den Oberflächen des Ringraums desorbieren und ein Hochvakuum [Din90] bei unter $1,33\text{E-}4$ mbar dauerhaft erhalten bleibt [PFWL08, S.1]. Dabei wird das HCE über den Evakuierungsanschluss mit einer Vakuumanlage verbunden, anschließend das Glas an dieser Stelle aufgeschmolzen und stoffschlüssig verschlossen (Abbildung 3.2, S.7). Der Unterdruck des Vakuums liegt in dem Bereich unter $1,33\text{E-}4$ mbar, so dass Konvektion und Konduktion minimiert werden und größtenteils Wärmestrahlung auftritt [SGTL14, WLYL14]. Der Übergangsbereich der Wärmeübertragung zwischen Wärmestrahlung und Konvektion, sowie Konduktion stellt der von Knudsen definierte Bereich dar (Abbildung 3.4) [GICN17a, S.6, PFWL08, S.3]. In Abbildung 3.4 sind diese Bereiche gekennzeichnet. Des Weiteren ist darin der Wärmeverlust eines Solel UVAC HCEs in Abhängigkeit des Drucks von H_2 , He und Luft aufgetragen. Die Strichlinien basieren hierbei nicht auf Messwerten, sondern auf einer Extrapolation. Der Bereich, in welchem größtenteils Wärmeenergie durch Strahlungsverluste ($\sim 99\%$) dissipiert, soll durch die im Folgenden beschriebenen NEG (Abschnitt 3.2.3) möglichst lange aufrechterhalten werden. Dabei sind geringe Verluste durch Konvektion und Konduktion zu erwarten. Im Bereich zwischen ungefähr $1\text{E-}2$ mbar und $1,0$ mbar tritt die nach Knudsen beschriebene molekulare Wärmeübertragung auf [Knud11, S.621–633]. Diese stellt einen Mischbereich zwischen dem Bereich der reinen Strahlungsverluste und der Konvektion dar, in welchen die Wärmeverluste von HCE zunehmen.

Die gegebenenfalls in das Vakuum permeierenden H_2 -Moleküle steigern den Absolutdruck auf bis zu 3 mbar, bis hin zum Gleichgewichtszustand zwischen dem H_2 -Partialdruck im HTF und dem H_2 -Partialdruck im Ringraum [KuBe10, S.2]. H_2 ist auf Grund seiner geringen Masse und der damit verbundenen hohen Geschwindigkeit der Moleküle ein sehr guter Wärmeübertrager [Iaea08, S.6], weshalb der Anstiege des H_2 -Drucks auf

1,33 mbar im Ringraum zu bis zu vier Mal höheren Wärmeverlusten führt von 220 W/m bis hin zu 880 W/m [PFWL08, S.3].

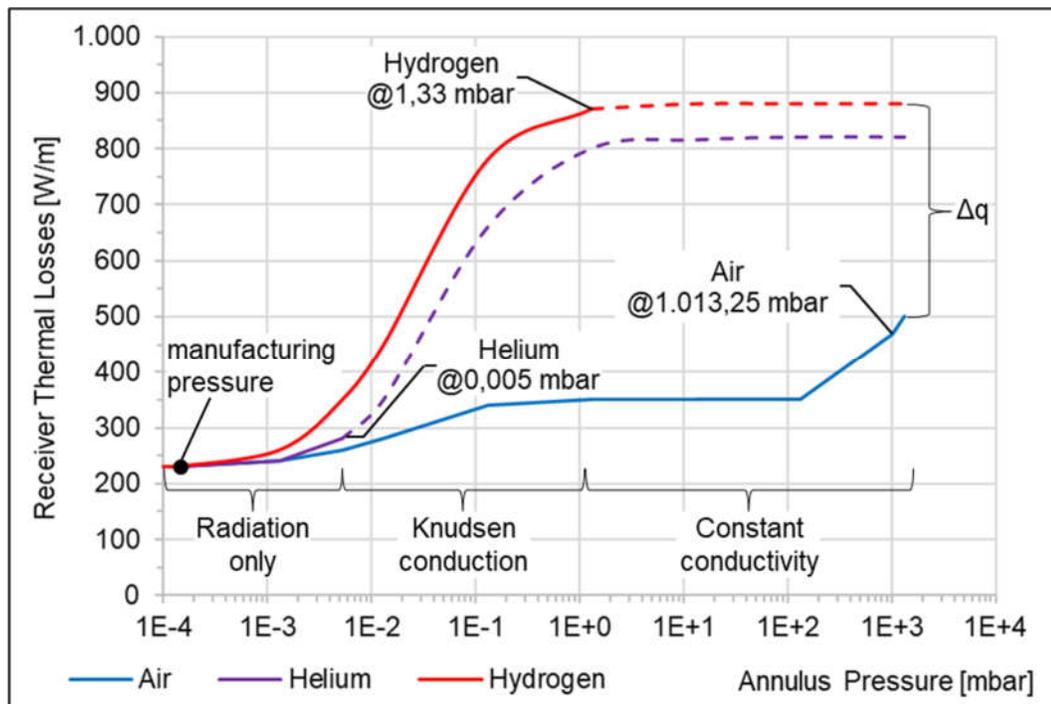


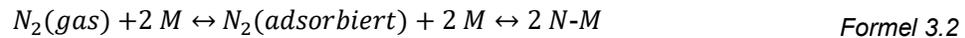
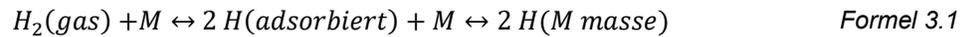
Abbildung 3.4, Einfluss des Drucks im Ringraum auf die thermischen Verluste am Beispiel eines Solel UVAC cermet Receivers, bei 350 °C des Absorberrohrs

Quelle: [PFWL08, S.3]

Die numerischen Untersuchungen von Cheng bestätigen den in Abbildung 3.4 dargestellten Zusammenhang und beschreiben weiterhin, dass der Unterschied der Wärmeverluste zwischen einem intakten Vakuum und einem mit H₂ kontaminierten Ringraum mit zunehmender Einlasstemperatur des HTFs proportional zwischen 90 °C und 290 °C, von 60 W/m auf 210 W/m, zunimmt [CHCX12, S.1782–1783].

3.2.3 Getter

Die NEG dienen dazu das bei der Fertigung des HCEs durch den Evakuierungsanschluss hergestellte Vakuum über eine möglichst lange Laufzeit aufrecht zu erhalten. Dazu nehmen die NEG beispielsweise den durch Permeation in das Vakuum eingetragenen H₂ mittels chemischer Bindung auf. Bei der Aufnahme des H₂ durch die NEG dissoziiert dieser an dessen Oberfläche, diffundiert in den Werkstoff hinein und bindet sich innerhalb des Atomgitters an die Metallkörner. Dabei findet folgende chemische Reaktion statt, wobei M für den Werkstoff (Zirkoniumlegierung) der NEG steht [Raje04, S.6]:



Im Vergleich beispielsweise zu Stickstoff (N_2) (Formel 3.2) belegt ein H_2 -Molekül ein Bestandteil der Zirconiumlegierung anstatt zwei oder mehr [Raje04, S.6]. Daraus resultiert, dass NEG viel H_2 aufnehmen im Vergleich mit anderen Gasen. In direkter Konsequenz sind die NEG deshalb gut geeignet, um den H_2 -Partialdruck im Vakuum lange gering zu halten. Zudem stellt H_2 in diesem vorliegenden Stoffsystem eine Besonderheit dar, da der Diffusions- und Bindungsprozess teilweise reversibel ist [Raje04, S.7]. Dazu muss die NEG-Temperatur eines bereits mit H_2 beladenem NEG erhöht werden, auf Temperaturen oberhalb der während der Sorption des H_2 in den NEG vorherrschenden Temperatur. Zudem muss der freiwerdende H_2 abtransportiert werden, sodass der H_2 -Partialdruck im NEG höher ist, als der H_2 -Partialdruck in der Umgebung des NEGs [Saes21, S.5].

Untersuchungen von Glatzmaier [GICN17a, S.2], an HCE mit einem erhöhten Wärmeverlust aus kommerziellen CSP-Anlagen, zeigten eine Reduktion des Wärmeverlustes durch das Beheizen der HCE auf bis zu 380°C über bis zu 100 Tage ohne dass HTF und somit eventuell H_2 im inneren des HCEs anlag. Die dabei verwendeten HCE enthielten vollständig gesättigte NEG und einen Druck im Ringraum von ca. 9 mbar. Durch das Beheizen der HCE reduzierte sich der Wärmeverlust und der Druck im Ringraum. Dies wurde auf eine signifikante Rückpermeation des H_2 -Gehalts aus dem Ringraum, in die Umgebung zurückgeführt. Die Bewertung der möglichen Reduktion des H_2 -Gehalts der NEG bleibt unbeantwortet.

Ein weiterer Aspekt, welcher bei der Verwendung der NEG berücksichtigt wird, ist dessen Betriebstemperatur. Da im Vergleich zu geringeren Temperaturen der Gleichgewichtsdruck zwischen dem H_2 -Partialdruck im NEG und dem des Vakuums, bei gleicher aufgenommener Anzahl an H-Atomen, exponentiell mit der Temperatur zunimmt [Saes21]. Daraus resultiert eine niedrige optimale Betriebstemperatur von 25°C , damit möglichst viel H_2 absorbiert werden kann [Saes21, S.3]. Diese variiert abhängig von der Zusammensetzung des NEG Materials. Dies wiederum bedeutet auch, dass sobald das Absorptionsvermögen nahezu ausgeschöpft ist, zunächst der Druck und dann die Temperatur im Ringraum ansteigt. Zugleich steigt dabei auch die Temperatur der NEG und somit sinkt die Aufnahmefähigkeit von H_2 , die Resorption beginnt und ein noch schnellerer Temperaturanstieg ist die Folge.

3.2.4 Glashüllrohr

Das Glashüllrohr umgibt das Absorberrohr und schließt über die Faltenbalgkupplungen das Vakuum ein. Üblicherweise wird Borosilikatglas auf Grund dessen thermischen Ausdehnungskoeffizienten von $5,5 \cdot 10^{-6} \text{ 1/K}$ als Werkstoff für das Glashüllrohr verwendet. Dieser Ausdehnungskoeffizient entspricht dem eines Zwischenstücks, zwischen Glashüllrohr und Faltenbalgkupplung [Scho13].

Die antireflektiven Eigenschaften der äußeren Glasoberfläche werden mit einer Antireflexionsbeschichtung aus einer porösen Silikatbasis erzeugt. Diese wird in einem Tauchverfahren auf das Glas aufgebracht [BeKu04, S.886–887]. Das hier verwendete Glashüllrohr wurde, wie die spektralselektive Beschichtung des Absorbers, im Zuge der Arbeit von Caron auf dessen Transmissionsgrad von $T = 97,07 \%$ hin untersucht (Tabelle A.0.1, S. 96) [CaRö16, S.114].

3.2.5 Wärmeträgermedium

Das HTF strömt innenseitig durch das Absorberrohr und transportiert die aufgenommene Wärmeenergie hin zum Kraftwerksblock oder dem thermischen Speicher der CSP-Anlage. Aktuell werden als HTF synthetische Öle (74 % Biphenyl und 26 % Diphenylether) eingesetzt, da diese unterhalb der herstellereitig definierten maximalen Betriebstemperatur von 393 °C [LBKD17, S.2], eine gute Haltbarkeit aufweisen und gute Fließeigenschaften zeigen [LoSt20, S.257–258].

Alternative Medien wie geschmolzenes Salz, unter Druck stehende Gase oder überhitzter Wasserdampf werden ebenfalls erforscht [LoSt20, S.260]. Außerdem wurde der Einfluss von Verunreinigung unterschiedlich reiner synthetischer Öle untersucht [LaLe15, S.672–674].

Ein technologischer Vorteil von geschmolzenen Salzen ist die höhere maximale Betriebstemperatur von 550 °C und Drücken wie bei synthetischen Ölen bis 50 bar. Überhitzter Wasserdampf dahingegen wird bei maximal 480 °C und Drücken von bis zu 120 bar betrieben und kann beispielsweise eingesetzt werden, wenn als Arbeitsmedium des Kraftwerksblocks überhitzter Wasserdampf verwendet wird [LoSt20, S.516].

Ein Grund für die Forschung an anderen Wärmeträgermedien ist die limitierte chemische Stabilität des HTFs aus Biphenyl und Diphenylether, welche dessen maximale Betriebstemperatur einschränkt, denn bei Betriebstemperaturen über 393 °C setzen thermische Zersetzungsprozesse ein [CGAL15, S.163]. Da die thermodynamische Effizienz des für

die Umwandlung der Wärmeenergie in elektrische Energie verwendeten Rankine-Prozesses, direkt mit der Temperatur des dabei verwendeten überhitzten Wasserdampfs korreliert, sind höhere Betriebstemperaturen jedoch erstrebenswert (Abbildung 3.5) [LoSt20, S.53–54].

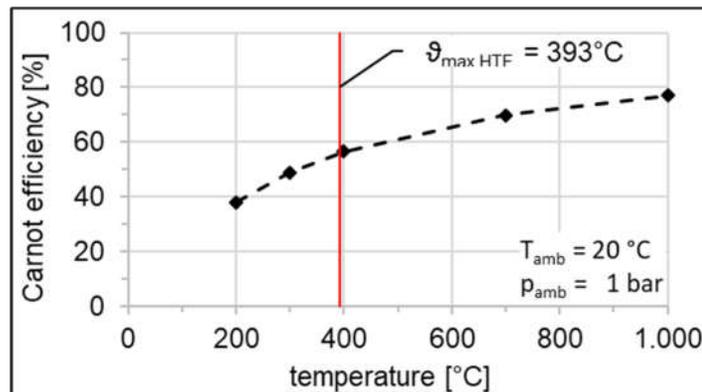


Abbildung 3.5, Beispiel für den thermodynamischen Wirkungsgrad eines Rankine-Kreislaufs zur Energieerzeugung mit überhitztem Dampf

Quelle: [LoSt20, S.53]

Zudem entsteht H_2 als Nebenprodukt der thermischen Zersetzung von Biphenyl und Diphenylether. Nach dem aktuellen Stand der Forschung nimmt die Degradation mit zunehmender Temperatur exponentiell zu. Der Prozess beginnt bei Temperaturen nahe der maximalen Betriebstemperatur von 393 °C. Die thermische Zersetzung nimmt bei Temperaturen oberhalb von 393 °C, sowie bei Unreinheiten im Öl erheblich zu [CGAL15, KJGL16, LaLe15, MoBI08, PFSG17].

Die Steigerung der HTF Temperatur durch andere Medien erhöht jedoch nicht nur die Effizienz des Rankine-Prozess, sondern ebenfalls die Wärmeverluste des HCEs, weshalb die Effizienz der gesamten Anlage betrachtet werden muss, um einen möglichst geringe LCOE zu erhalten [LoSt20, S.54–56].

3.2.6 Glas-Metall-Verbindung

Das Absorberrohr ist beidseitig stoffschlüssig über eine umlaufende Schweißnaht mit den Faltenbälgen verbunden. Ein Schlüsselement und Hauptunterscheidungsmerkmal der unterschiedlichen Hersteller von HCE ist der Glas-Metall-Übergang, da die hier auftretenden thermisch induzierten mechanischen Spannungen kritisch für das Glas sein können und so direkt die Lebensdauer, sowie die Zuverlässigkeit des gesamten HCE beeinflusst wird. Der HCE Hersteller SCHOTT verwendet hierbei ein speziell für die Anwendung in CSP-Anlagen entwickeltes Glas aus Borosilikat, welches über ein Verbindungsstück aus einer Kovar-Legierung mit der Faltenbalgkupplung verbunden wird

[Wang19c, S.339–341]. Das Glashüllrohr und das Kovar-Verbindungsstück sind aufeinander abgestimmt, sodass der thermische Ausdehnungskoeffizient nahezu identisch ist. Dadurch werden thermisch induzierte mechanische Spannungen am Glas-Metall-Übergang minimiert. Die Längenausdehnungs-Unterschiede in axialer Richtung zwischen Glashüllrohr und Absorberrohr werden als mechanische Belastung auf den Übergang Faltenbalg zu Kovar-Verbindungsstück verlagert [YWHL18, S.207].

3.3 Permeationsprozesse im Rohrreceiver

Der Chemisch-Physikalische-Prozess der H_2 -Permeation kann in sieben Abschnitte unterteilt werden [GDTM07, S.1]:

1. Adsorption der H_2 -Moleküle an der Oberfläche auf der Permeatseite
2. Dissoziation der H_2 -Moleküle an der Oberfläche
3. Dissoziation des chemisorbierten H_2 -Moleküls in die atomare Form H
4. Lösen der H_2 -Atome in das Gitter des Metalls
5. Diffusion der gelösten H_2 -Atome von der Permeatseite zum Ringraum
6. Reassoziaton der H_2 -Atome zu H_2 -Molekülen
7. Desorption der H_2 -Moleküle von der Oberfläche des Absorbers

Als Adsorption wird die Bindung von Gasen an feste Oberflächen bezeichnet. Die Dissoziation folgt der Adsorption. Dabei trennen sich die Moleküle in einzelne Atome. Die Umkehr dieser Prozesse bildet die Reassoziaton, gefolgt von der Desorption. Diese beschreiben die Kombination der Atome, hin zu Molekülen und dem anschließenden Lösen von Molekülen an der Festkörperoberfläche und deren Übergang in die Gasphase [Schö05, S.50,62-63].

Gemäß des zweiten Fick'schen Gesetzes werden Diffusionsströme durch Konzentrationsgradienten hervorgerufen, dabei werden Konzentrationsspitzen und -mulden ausgeglichen [IISi16, S.125]. Der sich eventuell im HTF anreichernde H_2 stellt hierbei eine Konzentrationsspitze und der evakuierte Ringraum eine Konzentrationsmulde dar. Deshalb kann es zu einem Stoffstrom zwischen der Innenseite des Absorberrohrs und dessen Außenseite, dem evakuierten Ringraum kommen. Die Permeation des H_2 aus dem HTF in den evakuierten Ringraum des HCEs, kann nach Sohr [SoMK14, S.525] zu einem gesteigerten Wärmeverlust um den Faktor 5-8 führen. Der thermische Energieeintrag in den Kraftwerksblock bei einer HCE Temperatur von 350 °C, reduziert sich nach Burkholder [BBKW08, S.8] um 20 %, sofern der Ringraum der HCE ausschließlich mit H_2 bei 1,33 mbar kontaminiert ist.

Im Rahmen dieser Arbeit wird die Diffusion durch das Stahlrohr hindurch und der Permeationsprozess im Gesamten rechnerisch betrachtet. Die restlichen Prozessschritte werden nicht analytisch betrachtet, da die Diffusion bei Membranen $>100 \mu\text{m}$ als Engpassstelle und somit als dominant für den Permeationsprozesses definiert ist [MCEM03, S.89].

Zusätzlich zu der Permeation von der Innenseite des Absorbers in den Ringraum, permeiert von der Außenseite des Glashüllrohrs stetig Helium aus der Atmosphäre in den Ringraum. Der Partialdruck von Helium in der Luft ist allerdings bei Normdruck so gering (Formel 3.3) [Seid17, S.42], dass selbst bei einem vollständigen Druckausgleich zwischen der Atmosphäre und dem Ringraum die Effektivität um weniger als 2% sinkt [Hard81, S.147, Wang19c, S.368].

$$x_i = r_{He} = 5,24 \text{ ppm} = 5,24 E-6$$

$$p_{He} = r_{He} * p_N = 5,24 E-6 * 1,01325 \text{ bar} = 5,30943 E-3 \text{ mbar} \quad \text{Formel 3.3}$$

Des Weiteren kann H_2 aus der Atmosphäre in den Ringraum permeieren, beziehungsweise bei einer erhöhten Konzentration von H_2 im Ringraum, kann dieser in die Atmosphäre permeieren. Bei diesen beiden Prozessen ist zu beachten, dass die Temperatur des Glashüllrohres bei einem intakten Vakuum bei unter 70°C liegt und die Permeabilitätskonstante um vier bis fünf Größenordnungen unter der von Edelstahl, weshalb diese Permeationsprozesse deutlich langsamer stattfinden, als die Permeation durch das Absorberrohr [PFWL08, S.6].

3.3.1 Wasserstoffabscheidung aus dem Rohrreceiver

Die in Abschnitt 3.2.3 beschriebenen NEG können eine begrenzte Menge an H_2 -Molekülen aufnehmen, weshalb die Ansammlung von H_2 im Ringraum durch zusätzliche Maßnahmen reduziert oder verhindert werden sollte, sodass die Soll-Lebenszeit eines HCEs von 25 Jahren erreicht werden kann. Der Hersteller SCHOTT definiert hierfür einen maximalen H_2 -Partialdruck von $<3E-1 \text{ mbar}$ im HTF [Scho13, S.6]. Es gibt bereits diverse Ansätze zur Reduktion des H_2 -Gehalts im HTF, sowie zur Reduktion der Permeation oder der Reduktion der Auswirkung im Ringraum, durch die Verwendung von größeren Mengen an NEG.

Ein bereits sich in der Anwendung befindlicher Ansatz ist die periodische oder kontinuierliche Zuführung von Stickstoff in den Ausgleichbehälter des HTFs, dessen Gasphase nach dem Henry-Gesetz im Konzentrationsgleichgewicht mit dem HTF steht. Dieses Gemisch wird abgeführt und über ein Ullage System können die Leichtsieder (darunter H_2)

abgeschieden werden. Anschließend kann das Gasgemisch mit geringerem H_2 -Partialdruck wieder dem HTF zugeführt werden, womit der H_2 -Partialdruck der Gasphase und somit der H_2 -Gehalt in dem Ausgleichsbehälter gesenkt werden kann. Durch konstantes durchspülen des Behälters mit HTF entsteht ein stetiger Prozess. Lang weist auf diverse Nachteile des Systems hin, wie beispielweise die Kosten der konstanten Stickstoffzufuhr in den Tank, sowie der Senkung der HTF-Temperatur durch den stetigen Strom an kaltem Stickstoff in den heißen Tank [LBKD17, S.2–3].

Entwicklungen von Glatzmaier führten zu einer Baugruppe, welche in den Tanks des HTFs verbaut wird und verspricht, sowohl den H_2 -Gehalt messen als auch reduzieren zu können. Dieser Ansatz zur zentralen Entfernung von H_2 aus dem HTF separiert den H_2 aus der Gasphase des HTFs und führt diesen anschließend ab. Dabei wird das Gas im HTF-Tank in das entwickelte Modul geleitet, in welchem der H_2 selektiv durch eine Membran permeiert und somit abgetrennt wird. Auf Grund des auf der Permeatseite steigenden Drucks kann auf den H_2 -Gehalt im HTF geschlossen werden. Dabei wird eine Messgenauigkeit von $\pm 10\%$ erreicht. Messdaten aus dem eingebauten Zustand der CSP-Anlage in Acciona stehen noch aus [BeGl18, Glat19, Glat20].

Lang stellt die Simulation eines Verfahrens zur zweistufigen Reinigung des HTFs vor, wobei aus einer auf Stickstoff basierten Gasphase eine katalytische Umwandlung mit Hilfe von Sauerstoff, den H_2 aus dem Gasgemisch entfernt. Anschließend kann das gereinigte Gasgemisch wieder zugeführt werden. Diesem Simulationsansatz entsprechend, können bis zu einem Drittel der Kosten eingespart werden, welche durch einen Tausch von mit H_2 kontaminierten HCE entstehen würden [BeGl18, LBKD17].

Eine weitere Methode zur Reduktion der Auswirkung von freiem H_2 im Ringraum, ist diesen zu immobilisieren. Dies erfolgt durch die einmalige Freisetzung von Edelgas im Ringraum aus einer vorher eingebrachten Kapsel. Laut Herstellerangaben wird die Laufzeit um bis zu 10 % verlängert [Scho13, S.7]. Die Freisetzung des Gases erfolgt mit einem Laser, welcher ein Loch in die Kapsel schmilzt und dadurch das Edelgas (bspw. Xenon) freisetzt [SoMK14, S.525]. Dieser Prozess reduziert die Auswirkung der H_2 -Ansammlung im Ringraum durch die Minderung der Bewegung der H_2 -Moleküle und verzögert so den Austausch des HCEs. Jedoch ist diese Methode ohne zusätzliche Maßnahmen nicht ausreichend, um die Soll-Lebenszeit zu erreichen.

3.3.2 Mathematische Beschreibung der Permeation

Ein Stoffstrom kann in Form des absoluten Stoffstroms J_{H_2} ausgedrückt werden (Formel 3.4).

$$J_{H_2} = \frac{\partial n_{H_2}}{\partial \tau} \left[\frac{\text{mol}}{\text{s}} \right] \quad \text{Formel 3.4}$$

Die Stoffstromdichte j_H für atomaren H_2 (Formel 3.5) und die Stoffstromdichte j_{H_2} für molekularen H_2 (Formel 3.6) kann im stationären Zustand mit dem ersten Fick'schen Gesetz berechnet werden.

$$j_H = 2 * j_{H_2} = \frac{2 * J_{H_2}}{A} = -D \frac{\partial C_H}{\partial X_M} \left[\frac{\text{mol}}{\text{m}^2 * \text{s}} \right] \quad \text{Formel 3.5}$$

$$j_{H_2} = \frac{J_{H_2}}{A} = -\frac{1}{2} * D \frac{\partial C_H}{\partial X_M} \left[\frac{\text{mol}}{\text{m}^2 * \text{s}} \right] \quad \text{Formel 3.6}$$

Hierbei kann der Differentialquotient bei annähernd linearem Verlauf durch den Differenzenquotienten ersetzt werden (Formel 3.7) [Loth14, S.325]. Für die vorliegende dicke Membran ($X_M > 100 \mu\text{m}$) wird angenommen, dass der Transport des H_2 durch die Membran der regulierende Faktor ist. Folglich sind die Oberflächenreaktionen vergleichsweise schnell, sodass der jeweilige Partialdruck des H_2 auf beiden Seiten des Rohrs im Gleichgewicht mit den gelösten Atomen an dessen Oberflächen steht [MCEM03, S.89]. Gemäß dieser Annahme wird das Sievert'sche Gesetz (Formel 3.8) für zweiatomige Gase einer idealen Lösung verwendet und in Formel 3.6 eingesetzt. Daraus folgt die Formel 3.9 der Stoffstromdichte j_{H_2} für H_2 -Atome.

$$\frac{\partial C_{H_2}}{\partial X_M} = \frac{\Delta C_{H_2}}{\Delta X_M} \quad \text{Formel 3.7}$$

$$\Delta C_{H_2} = S_S * \Delta p_{H_2}^n \left[\frac{\text{mol}}{\text{m}^3} \right] \quad \text{Formel 3.8}$$

$$j_{H_2} = -\frac{1}{2} * D * S_S * \frac{(p_{H_2,per}^n - p_{H_2,Ring}^n)}{\Delta X_M} \left[\frac{\text{mol}}{\text{m}^2 * \text{s}} \right] \quad \text{Formel 3.9}$$

Der Permeatdruck im Absorberrohr wird als $p_{H_2,per}$ und der Unterdruckdruck im Ringraum als $p_{H_2,Ring}$ bezeichnet. Reduziert sich das Oberflächen-Adsorptionsvermögen oder die Diffusionsgeschwindigkeit, so ändert sich der Exponent n des Drucks $p_{H_2,per}$ und des Drucks $p_{H_2,Ring}$. Der Wert kann zwischen 0,5 und 1 variieren, wobei die untere Grenze von der Regulierung des Permeationsstroms durch die Diffusion ausgeht und die obere Grenze von komplexeren Mechanismen an der Oberfläche des Feststoffs. Durch die

Annahme der Gültigkeit des Sievert'schen Gesetzes wird n mit 0,5 definiert, die Diffusion ist somit maßgebend für die Permeationsvorgänge [MCEM03, S.89, Schä08, S.50].

Die Löslichkeit D und der Diffusionskoeffizient S_S werden in Form der Arrhenius-Gleichung berechnet (Formel 3.10 und Formel 3.11) und berücksichtigen die Diffusions- und Löslichkeitskonstanten D_0 und S_0 [MaVa79, S.258, MCEM03, S.88].

$$D = D_0 * \exp\left(-\frac{E_{A,D}}{R_M * T}\right) \left[\frac{m^2}{s}\right] \quad \text{Formel 3.10}$$

$$S_S = S_0 * \exp\left(-\frac{E_{A,S}}{R_M * T}\right) \left[\frac{mol}{m^3 * \sqrt{Pa}}\right] \quad \text{Formel 3.11}$$

Die Universelle Gaskonstante R_M ergibt sich aus der Boltzmann-Konstante und der Avogadro-Konstante [Seid17, S.34]:

$$R_M = k_B * N_A = 1,3806488 E-23 \frac{J}{K} * 6,0221429 E23 \frac{1}{mol} \quad \text{Formel 3.12}$$

$$R_M = 8,3144621 \pm 0,0000075 \frac{J}{mol K}$$

Das Produkt aus dem Faktor $\frac{1}{2}$, der Diffusionskonstante und der Löslichkeitskonstante bildet die Permeabilitätskonstante Φ_0 (Formel 3.13) [MCEM03, S.89]. Wobei der Faktor $\frac{1}{2}$ den Übergang der H_2 -Moleküle in Atome bei der Dissoziation berücksichtigt. Aus der Formel 3.6 mit Formel 3.9 und Formel 3.14 folgt der absolute Stoffstrom von H_2 durch die Absorberwand (Formel 3.15). Im Folgenden wird der Betrag des absoluten Stoffstroms betrachtet, wodurch das negative Vorzeichen entfällt.

$$\Phi_{0,H_2} = \frac{1}{2} * D_0 * S_0 \quad \text{Formel 3.13}$$

$$\Phi_{H_2} = \Phi_{0,H_2} * \exp\left(-\frac{E_{A,P}}{R_M * T}\right) \left[\frac{mol}{m * s * \sqrt{Pa}}\right] \quad \text{Formel 3.14}$$

$$J_{H_2} = \Phi_{H_2} * A * \frac{(\sqrt{P_{H_2,per}} - \sqrt{P_{H_2,ring}})}{\Delta X_M} \left[\frac{mol}{s}\right] \quad \text{Formel 3.15}$$

Zur Berücksichtigung einer möglichen Barrierschicht des Absorbers (Abschnitt 3.2.1), wird die Formel 3.15 mit dem Reduktionsfaktor r_{red} multipliziert. Somit entsteht die für die Berechnung des Stoffstroms des HCEs zu verwendende Formel 3.16.

$$J_{H_2,HCE} = r_{red} * \Phi_{H_2} * A * \frac{(\sqrt{p_{H_2,per}} - \sqrt{p_{H_2,ring}})}{\Delta X_M} \left[\frac{mol}{s} \right] \quad \text{Formel 3.16}$$

Um den zu erwartenden Permeationsstrom analytisch abzubilden, werden die Permeabilitätskonstante Φ_0 und die Aktivierungsenergien der Permeation $E_{A,P}$ der Literatur entnommen (Tabelle A.0.2, S.96). Xiukui [XiJY89, S.183] liefert die für den hier zu untersuchenden Permeationsprozess geeignetsten Werte von $2,44E-7 \text{ mol}/(\text{m}\cdot\text{s}\cdot\text{Pa})$ der Permeabilitätskonstante bei einer Aktivierungsenergie der Permeation von 62.700 J/mol . Die Druckdifferenzen, der Temperaturbereich und die Werkstoffzusammensetzung dieser Werte bilden das hier zu untersuchende System gut ab.

Die Untersuchungen von Reiter [RACS93, S.696] an dem Edelstahl 1.4914 MANET, bestätigen die Größenordnung der Messungen von Xiukui [XiJY89, S.183]. Dabei wurde für den martensitischen Edelstahl eine Diffusionskonstante von $8,24E-7 \text{ m}^2/\text{s}$ bestimmt. Der Bericht von Marchi [MaSR07, S.112] und Xu [XYSW93, S.926] über den hier verwendeten 1.4541 Stahl bestätigt die Kennwerte von Xiukui ebenfalls und widerspricht dem Permeationskoeffizienten von Deventer [VaMa80, S.110]. Auf Grund der geringeren Abweichung des Druckunterschieds, während der Permeation und der besseren Abdeckung der untersuchten Temperaturen, in Bezug auf die hier zu untersuchenden Randbedingungen, werden im Folgenden die Werte von Xiukui verwendet.

Die Kennwerte für die Diffusions- und Permeationsvorgänge im Glashüllrohr variieren stark in Abhängigkeit der Zusammensetzung des Borosilikatglases. So wird die Permeabilitätskonstante Φ_0 zwischen $4E-14$ und $4E-11 \text{ mol}/(\text{m}\cdot\text{s}\cdot\text{Pa})$, bei Aktivierungsenergien der Permeation $E_{A,P}$ zwischen 32.635 und 43.235 J/mol angegeben [KFOO02, S.110, RGMD14, S.47, TMRS87, S.1992, WMDM20, S.3–5]. Da die Zusammensetzung des Glases und dessen Porosität nicht bekannt sind, werden die Forschungsergebnisse von Kurita verwendet. Durch diese wird der schlechteste anzunehmende Fall abgebildet und somit der größte anzunehmende Permeationsstrom durch das Glashüllrohr [KFOO02, S.110].

3.3.3 Messmethoden

Das Absorberrohr wird im Folgenden als Membran betrachtet, durch welche ein Massenstrom hindurch dringt, welcher als Leckstrom in den Ringraum betrachtet werden kann. Zur quantitativen Erfassung einer geringen H_2 -Leckrate durch die Permeation müssen geeignete Messmethoden mit den gegebenen Randbedingung und deren

Machbarkeit abgeglichen werden. Die erste Randbedingung ist dabei, dass zerstörungsfreie Prüfmethoden verwendet werden müssen. Des Weiteren soll die Messung der Permeationsrate in einem den Einsatzbedingungen entsprechenden Prüffeld erfolgen, wobei die Verwendung einer Vakuum-Methode mit einem Anschluss an den Ringraum optimal wäre.

Nach DIN EN 1779 können unter Vakuum stehende Prüfobjekte, in welchen eine zu quantifizierende Leckage auftritt, mittels dem Druckanstieg in den Objekten erfasst werden, sowie mittels massenspektrometrischer Leckdetektoren oder Massenspektrometer zur Restgasanalyse [Dine99, S.7–11].

Der Hersteller Pfeiffer Vacuum bietet zwei verschiedene Arten der massenspektrometrischen Erfassung von Leckraten in Form von zwei unterschiedlichen Messprinzipien an. Einerseits ist es möglich eine Vielzahl an unterschiedlichen Gasen mittels einem Quadrupol-Massenspektrometer zu erfassen. Dabei wird mittels vier zylindrischer Stäbe ein variabler Massenfilter erzeugt, mit welchen das ionisierte Prüfgas analysiert werden kann. Dadurch ist die quantitative Analyse des Prüfgases im Hochvakuum möglich. Einschränkungen des Messprinzips sind die schwierige Kalibrierung, die aufwändige Auswertung des Messsignals und hohe Anschaffungskosten [Pfei14, S.36–43].

Andererseits kann ein Sektorfeld-Massenspektrometer verwendet werden, welches das zu analysierende Prüfgas ionisiert, über einen Permanentmagneten ablenkt und über einen definierten Weg durch eine Blende lenkt. Auf Grund des unterschiedlichen Massen-/Ladungs-Verhältnisses entstehen mehrere Ionenstrahlen der verschiedenen Gasbestandteile. Die Blende ist dabei so ausgelegt, dass mit diesem Messgerät die Heliumisotope ^3He mit der Masse 3 u und ^4He mit der Masse 4 u, sowie H_2 -Moleküle mit der Masse 2 u detektiert werden können. Durch diesen Aufbau ist das Messgerät unempfindlicher gegenüber Verschmutzungen und kostengünstiger im Vergleich zu einem Quadrupol-Massenspektrometer. Zudem ist die Messwertauswertung einfacher [Pfei14, S.31–35].

Die Analyse der Leckrate über den Druckanstieg im Ringraum des HCEs müsste in zwei Schritten erfolgen, wobei zunächst die Leckage des Systems ohne Formiergas im Inneren des Absorbers erfasst werden muss und nachfolgend der Druckanstieg währenddessen H_2 in den Ringraum permeiert. Der Vorteil dieser Messmethode ist der geringe versuchstechnische Aufwand mit einer geeigneten Pumpe und einem Drucksensor. Der Drucksensor muss dabei für die Messung von H_2 geeignet sein. Zudem ist die Erfassung von Drücken im Hochvakuum mit hohen Unsicherheiten behaftet [Pfei21a, Pfei21b,

Wika04]. Problematisch könnte hierbei die Kalibrierung des Messsystems, sowie die Erfassung der Gastemperatur im Ringraum sein.

Analog kann die Druckanstiegsmessung mit einem zusätzlichen, externen Ausgleichstank durchgeführt werden. Der Vorteil liegt dabei in der besser bekannten Temperatur des Gases. Nachteilig ist dabei das mit dem zusätzlichen Volumen des Vakuums längere Messzeiten erforderlich sind.

Eine weitere Messmethoden zur Quantifizierung einer Leckrate, welche nicht in der DIN EN 1779 enthalten ist, ist die Messung mittels eines Quartzfenstersensors. Dieser erfasst Leckraten bis hin zu $1\text{E-}8$ mbar·l/s. Wobei hier eine Erfassung von Permeationsraten nicht empfohlen wird, da das Messprinzip selbst auf der Permeation der Prüfgase He und H_2 basiert [Pfei14].

Eine weitere Möglichkeit zur Erfassung der Permeationsrate ist die Analyse der Getterbeladung. Dabei wird Gettermaterial in dem Ringraum platziert, der Ringraum evakuiert, das Gettermaterial aktiviert, der Permeationsprozess auf ein statisches Niveau eingestellt, die Pumpe über ein Ventil abgeriegelt und anschließend wird gewartet, bis der Druck im Vakuum oder die Glashüllrohrtemperatur signifikant ansteigt. Anschließend kann das Gettermaterial entnommen werden und auf dessen H_2 -Gehalt hin untersucht werden. Da damit der in dem Messzeitraum permeiert H_2 quantifiziert wird, kann darüber die mittlere Permeationsrate berechnet werden [Raje04, S.25]. Dieses Verfahren ist jedoch aufwändig und teuer, da die Getter im Ringraum platziert und anschließend bei Temperaturen >500 °C aktiviert werden müssen. Zudem sind vollständig beladene Getter porös und müssen extern analysiert werden.

3.3.4 Referenzen der Literatur

Es wurden bereits vergleichbare Arbeiten durchgeführt, um den Permeationskoeffizienten für H_2 in HCE zu bestimmen, diese unterscheiden sich jedoch von den hier angestrebten Rahmenbedingungen. In den Versuchen von Orvalho [Orva09] wurde mit Proben aus nicht näher definiertem austenitischem Stahl gearbeitet. Diese bilden nicht den gesamten Verlauf eines HCEs ab. Zudem ist nicht ersichtlich ob mit einer dem Stand der Technik entsprechenden Barrierschicht gearbeitet wurde, welche ähnliche Reduktionseigenschaften wie die der HCE im Feld aufweist. Des Weiteren konnten die Messergebnisse nicht validiert werden, da die Wiederholbarkeit bei der Messung mittels eines Quadrupol-Massenspektrometers nicht hergestellt werden konnte. Ebenfalls konnte die Druckmessung im Vakuum nicht validiert werden, auf Grund der fehlenden Quantifizierung der Temperaturabweichung zwischen Messgerät und Probenkörper.

Die Arbeit von Li [LWLL12] umfassen eine detaillierte Betrachtung der H₂-Permeation in den evakuierten Ringraum. Bei dieser Arbeit werden die chemischen Eigenschaften des im HTF gelösten H₂ mit einem hohen Detaillierungsgrad betrachtet und die H₂-Permeation aus dem Ringraum, über die Faltenbalgkupplung, in die atmosphärische Luft wird berücksichtigt. Dadurch entsteht ein detailliertes Modell der H₂-Bildung im HCE. Die verwendeten Parameter stützen sich auf Werte der Literatur und versuchstechnischer Untersuchungen an Proben aus austenitischem Stahl der Sorte DIN EN 1.4301 (304SS) mit einem Durchmesser von 20 mm und einer Dicke von 2,5 mm bei Temperaturen von 450 °C, 500 °C und 550 °C. Diese Proben sind somit für HCE geeignet, welche mit geschmolzenen Salzen arbeiten, anstatt von Ölen.

Aktuelle Forschungen des Instituts für Future Fuels des DLRs untersuchen die H₂-Permeation an einem 45 cm langen Test-Rohrreceiver von SCHOTT Solar. Dieser vertikal ausgerichtete HCE wird mit einer Impedanz Heizung beheizt. Die Innenseite des kurzen Absorberrohrs kann alternativ mit Gasmischungen oder mit unter Druck stehenden Wärmeträgermedien beaufschlagt werden. Die Forschungsergebnisse dieses Aufbaus liegen noch nicht abschließend vor, da sich dieser noch in der Aufbauphase befindet.

Glatzmaier [GICN17b] entwickelte ein Modell der CSP-Anlage „Nevada Solar One“. Darin wurde der H₂-Permeationsprozess der gesamten Anlage simuliert. Die Permeation wurde hierbei im HCE, den Verbindungen der HCE und in beiden HTF Tanks betrachtet. Die Arbeit basiert auf Koeffizienten aus der Literatur und zielte auf die effiziente Reduktion des H₂ im HTF ab. Dafür wurde das bereits in Abschnitt 3.3.1 beschriebene und patentierte System zur Messung und Reduktion von H₂ im HTF implementiert [Glat19, Glat20].

Andere Arbeiten untersuchten bereits die H₂-Permeationsrate des verwendeten Edelstahls weitreichend [MaSR07, RACS93, VaMa80, XiJY89]. Des Weiteren sind Koeffizienten zur Berücksichtigung der Beschichtung auf der Innenseite des Absorbers bekannt [KuBe10, VaMM80, Wang19c, S.345].

4 Zielsetzung

Bestandteil dieser Arbeit ist die versuchstechnische Untersuchung der H₂-Permeationsrate zwischen der Innenseite des Absorberrohrs eines HCEs und dessen evakuiertem Ringraum. Die Untersuchungen sollen unter Verwendung des PermREC-Prüfstandes des FFs erfolgen. Es wird ein modifizierter Rohrreceiver von Archimede Solar Energy verwendet, welcher im Vergleich zu einem Standard-Rohrreceiver des Herstellers mit einem Vakuumanschluss versehen wurde. Zudem können Messwerte eines Modellprüfstands zum Vergleich herangezogen werden. Im Detail sind die folgenden Aspekte zu bearbeiten.

Zwei unabhängige Messmethoden kommen zum Einsatz. Die direkte Messung der Permeationsrate mittels eines Sektorfeld-Massenspektrometers und die indirekte Messung, über den Druckanstieg, mit einem kapazitiv messenden Drucksensor. Zunächst soll die durchschnittliche H₂-Permeationsrate als Stoffstrom in $\mu\text{mol/h}$ mittels einer indirekten Messung quantifiziert werden. Hierbei wird der Druckanstieg im Ringraum des Parabolrinnenreceivers aufgenommen. Dazu wird das System für ca. 1-2 h von der mit dem Ringraum verbundenen Turbomolekularpumpe abgeriegelt. Es soll zunächst mehrfach der Druckanstieg ohne anliegenden H₂ auf der Innenseite des Rohrs aufgenommen werden, daraus ergeben sich Kurvenscharen. Die Aufnahme dieser Scharen dient der statistischen Absicherung. Im Anschluss daran soll vor und während des gesamten Druckanstiegs die Innenseite des Rohrs mit Formiergas aus 97 % Argon und 3 % H₂ geflutet werden. Der daraus resultierende H₂-Differenzdruck zwischen den Messreihen lässt auf die durchschnittliche H₂-Permeationsrate schließen.

Des Weiteren soll die H₂-Permeationsrate in $\mu\text{mol/h}$ mittels einer direkten Messung quantifiziert werden. Hierfür soll ein Lecksucher eingesetzt werden, welcher über ein magnetisches Sektorfeld-Massenspektrometer und eine interne Vakuumpumpe verfügt. Damit kann die H₂-Leckrate zeitaufgelöst bestimmt werden.

Für beide Messmethoden soll die H₂-Permeationsrate bei verschiedenen HCE Temperaturen bestimmt werden. Beginnend mit der maximalen Betriebstemperatur des Parabolrinnenreceivers (Tabelle A.0.1, S. 96), werden niedrigere Absorberrohr-Temperaturen in Abhängigkeit der erwarteten halbierten Permeationsrate angefahren.

Im Anschluss sollen diese Ergebnisse mit den Zwischenergebnissen des Referenzprüfstandes (siehe Abschnitt 3.3.4) verglichen werden. Zum Vergleich mit dieser Arbeit werden dort Messwerte mit Formiergas an der Innenseite des Absorberrohrs aufgenommen.

Als Zwischenziel der Arbeit wird die Inbetriebnahme des hier zugrundeliegenden Messaufbaus des PermRECs festgehalten. Es soll ein sicherer und zuverlässiger Dauerbetrieb über mehrere Wochen ermöglicht werden. Dazu gehören die Anpassung und Optimierung des vorhandenen Prüfstandes, sowie die Programmierung der mitlaufenden Datenerfassung und nachgelagerten Datenauswertung.

Mit Hilfe der ermittelten Permeationsraten soll der effektive Permeationskoeffizient und die Aktivierungsenergie der Permeation des HCEs bestimmt werden, um gegebenenfalls die die H₂-Permeation beeinträchtigende Laufzeit der HCEs bewerten zu können und Maßnahmen zur Reduktion des H₂-Partialdrucks im Wärmeträgermedium zielgerichteter einzusetzen. Die Untersuchung der Permeationsrate an einem zwecks der Permeationsmessung veränderten „Serien HCE“ wurde nach dem aktuellen Wissensstand noch nicht untersucht und zeigt daher das Forschungspotenzial auf. Die Bestimmung der Permeationsrate an Proben, welche ähnlich gearbeitet sind wie die HCE, bilden nicht das Gesamtsystem ab und zeigen somit kein vollständiges Bild des Forschungsobjektes. Der Nutzen der Forschungsergebnisse besteht in dem Verständnis der H₂-Permeation in Abhängigkeit der Temperatur und der Partialdruckdifferenz. Basierend darauf können zielgerichtet Maßnahmen zum Beispiel zur Reduktion von H₂ im Wärmeträgerkreislauf oder der Verringerung der Permeation im HCE getroffen werden.

5 Versuchsaufbau und Vorbereitung

Im Folgenden wird zunächst der Aufbau des Permeations-Prüfstandes PermREC beschrieben gefolgt von der Beschreibung des Messablaufs und der für die Inbetriebnahme nötigen Anpassungen. Der Versuchsaufbau war zu Beginn der Arbeit bereits weitestgehend vorhanden und in weiten Teilen funktionsfähig. Es traten jedoch unterschiedliche Probleme bei der Inbetriebnahme auf, sodass diese vor den Langzeit-Messreihen beseitigt werden mussten, um einen zuverlässigen Betrieb zu ermöglichen. Diese werden ebenfalls beschrieben und deren Beseitigung erläutert.

5.1 Versuchsaufbau

Der PermREC Prüfstand ermöglicht die Untersuchung der Permeation eines einzelnen HCEs. Im hier vorliegenden Versuch wird ein HCE der Firma Archimede Solar Energy verwendet, welches aus einem 4.060 mm langen Absorberrohr aus Edelstahl mit der Werkstoff Nr. 1.4541 besteht (Tabelle A.0.1, S.96). Für die Permeationsmessung muss das HCE angepasst werden. Die Getter müssen entfernt sein, der Ringraum muss über einen Vakuumzugang verfügen, die Rohrenden müssen relativ zu den Messungen geringe Undichtigkeiten aufweisen und für den Anschluss von Stromkabeln vorbereitet sein.

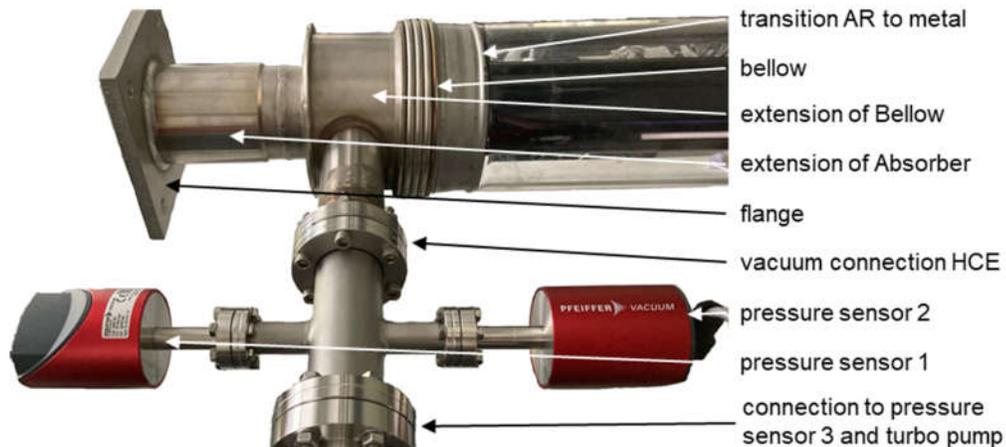


Abbildung 5.1, Ende des HCEs mit angeschweißter Verlängerung und Flansch, CF 40 Anschluss, Kreuzstück mit zwei kapazitiven Druckaufnehmern und Anschluss für weitere Messmittel

Die dazu notwendige Modifikation des zu untersuchenden HCEs besteht darin, dass die Getter nicht eingebaut wurden und an beiden Stirnseiten jeweils eine Verlängerung mit einem Anschlussflansch an das Absorberrohr angeschweißt wurde. Die Verlängerung

besteht aus einem Edelstahlrohr und einer daran angeschweißten Flanschplatte (Abbildung 5.1). Zudem ist an einer Seite ein CF 40 Vakuumananschluss angeschweißt. An den Vakuumananschluss wird der in diesem Abschnitt beschriebene Aufbau angeschlossen.

Die Verlängerung wird mit einer Flanschplatte erweitert, welche eine Bohrung mit demselben Innendurchmesser wie der des Absorberrohrs aufweist. An diesen Flanschen ist beidseitig jeweils eine weitere Platte mit denselben Abmaßen angeschraubt und mit einer Graphit-Dichtung abgedichtet. Diese Platte fasst vier Verschraubungen für die Durchführung von Mantel-Thermoelementen (MTE) und einen Einlass beziehungsweise Auslass für das Formiergas, welches den Absorber durchströmt. Zusätzlich werden an die Platten vier Kupferleitungen mit 70 mm² Kabelquerschnitt angeschraubt.

Das HCE liegt beidseitig jeweils in einem Prisma auf, so dass es um seine Symmetrieachse rotiert werden kann. Der gesamte Aufbau weist kein Festlager auf, sodass die thermische Dehnung bei der Erwärmung des Systems nicht zu zusätzlichen thermisch induzierten mechanischen Spannungen relativ zur Versuchsvorrichtung führt.

Erwärmt wird das Absorberrohr durch eine Impedanz-Heizung. Dazu werden an beiden Seiten des HCEs Leitungen angeschlossen, sodass das HCE als elektrischer Widerstand erwärmt wird. Die Heizleistung erreicht bei voller Last 10 kVA (10 Volt und 1.000 Ampere), welche größtenteils im HCE umgesetzt werden. Es ist beabsichtigt dass im HCE eine homogene Temperaturverteilung erzielt wird. Die Regelung der Heizleistung erfolgt über einen Stelltransformator, welcher über eine SPS angesteuert wird. Die Sollwertvorgabe beträgt 0-10 VDC.

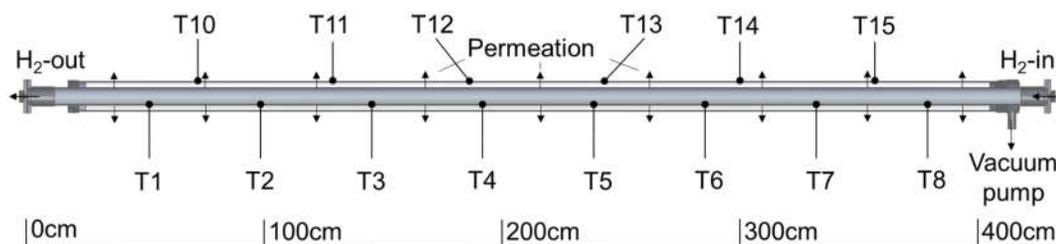


Abbildung 5.2, proportionale Darstellung des HCEs mit angeschweißten Verlängerungen und Flanschen, eingezeichneter Lage der Temperaturmessstellen, Vakuumananschluss nach unten verdreht zwecks der besseren Sichtbarkeit, Pfeile veranschaulichen die Permeationsrichtung

Acht MTE (T₁-T₈) liegen an der Innenseite des Absorberrohrs nach unten gerichtet an (Abbildung 5.2). Der Abstand der Messpunkte ist gleichmäßig verteilt, im Abstand von ~48 cm zueinander. Es werden Thermoelemente des Typs K mit relativ zum Mantelrohr elektrisch isolierter Messspitzen verwendet. Außerdem sind sechs Thermoelemente (T₁₀-T₁₅) auf dem Glashüllrohr angebracht. Zusätzlich wird die Raumtemperatur, die Temperatur der Verrohrung am Drucksensor PI-02 und die Schaltschranktemperatur

über Thermoelemente des Typs K erfasst, um mögliche Schwankungen der Umgebungsbedingungen zu erfassen. Eine SPS erfasst die durch die Thermoelemente aufgenommenen Temperaturen als Differenzspannung.

Zur Aufnahme des Unterdrucks sind drei Drucksensoren verbaut. Zwei der Sensoren der Baureihe CMR basieren auf einem kapazitive Messprinzip, sowie ein Messgerät für den gesamten zu erwartenden Druckbereich (Tabelle 5.1).

Tabelle 5.1, technische Daten der Drucksensoren

	CMR363 ^{a)}	CMR365 ^{b)}	PKR251-FullRange ^{c)}
measurement range [mbar]	1E-3 – 1,1E1	1E-5 – 1,1E-1	5E-9 – 1E3
relative uncertainty	0,2 %	0,5 %	30 %
resolution accuracy	0,003 % FS	0,003 % FS	-
Full Scale [mbar]	10	0,1	1.000

^{a)} [Pfei21c], ^{b)} [Pfei21b], ^{c)} [Pfei21a]

Die beiden CMR Sensoren sind kapazitive Membrandruckaufnehmer, bei denen Al₂O₃-Membranen als Kondensatoren fungieren. Der anliegende Druck variiert dabei den Abstand der Membranen zueinander und ändert somit die Kapazität des aus ihnen bestehenden Kondensators. Diese Auswahl wurde getroffen, da die H₂-Permeation in oder durch die Membran einen Einfluss auf die Messung haben kann. Al₂O₃-Keramik Membranen weisen jedoch eine sehr niedrige H₂-Permeation auf. Laut Herstellerangaben sind bislang keine zusätzlichen Messunsicherheiten aufgrund von H₂-Permeation im Sensor bekannt, was durch die Forschung von Zhang [ZWXS13] bestätigt wird.

Das FullRange Messgerät enthält zwei Messkreise, welche in dem Übergangsbereich zwischen 1E-4 mbar und 1E-2 mbar teilweise beide messen. Der Hochvakuum- bis Ultrahochvakuumbereich wird durch eine Kaltkatode erfasst und der Fein- bis Grobvakuumbereich [Din90] von einem Pirani-Messkreis [Pfei21a]. Das Messgerät ist auf die Messung von Luft kalibriert und muss deshalb bei der Messung von H₂ kontaminierten Vakua unter 1E-5 mbar mit einem linearen Kalibrierfaktor von 2,4 berichtigt werden. Da das Messgerät eine Unsicherheit von ±30 % aufweist, wird dieses als Orientierung und nicht zur Auswertung des Unterdrucks verwendet. Dadurch soll die Messunsicherheit minimiert werden.

Die Sensoren sind über einen zweikanaligen Messwertaufnehmer (Pfeiffer-TPG262) und einer COM zu USB-Hub Schnittstelle an einen Desktop Computer angeschlossen. Dort werden die Mess- und Statuswerte der Drucksensoren, des Transformators und die der

Temperatursensorik über eine SPS mit der Software LabVIEW verarbeitet und in Form einer Datenmatrix mit der gewünschten zeitlichen Diskretisierung ausgegeben.

An dem Vakuumpumpenanschluss des HCEs kann über das Ventil V2 und V8 ein Turbo-Pumpstand mit einer Turbomolekularpumpe (TMP) und einer Vorpumpe angeschlossen werden (Pfeiffer-TSU 071) [Pfei08]. Zudem kann über das Ventil V1 ein Lecksuchgerät (Pfeiffer-ASM340 Wet) mit integrierter TMP und Sektorfeld-Massenspektrometer angeschlossen werden (siehe Abbildung 5.3). Der Lecksucher verwendet das Messprinzip der Massenspektrometrie, um die Masse der im Prüfgas enthaltenen Moleküle oder Atome zu erfassen. Durch die Festlegung des Analyten kann der Massenstrom des Gases bestimmt werden, der durch die integrierte TMP dem System entnommen wird. Der Untergrund der Leckrate für H_2 wird für den Lecksucher mit $\pm 1E-6$ mbar·l/s angegeben und basiert auf der mittleren H_2 -Konzentration atmosphärischer Luft [Pfei21d, S.55].

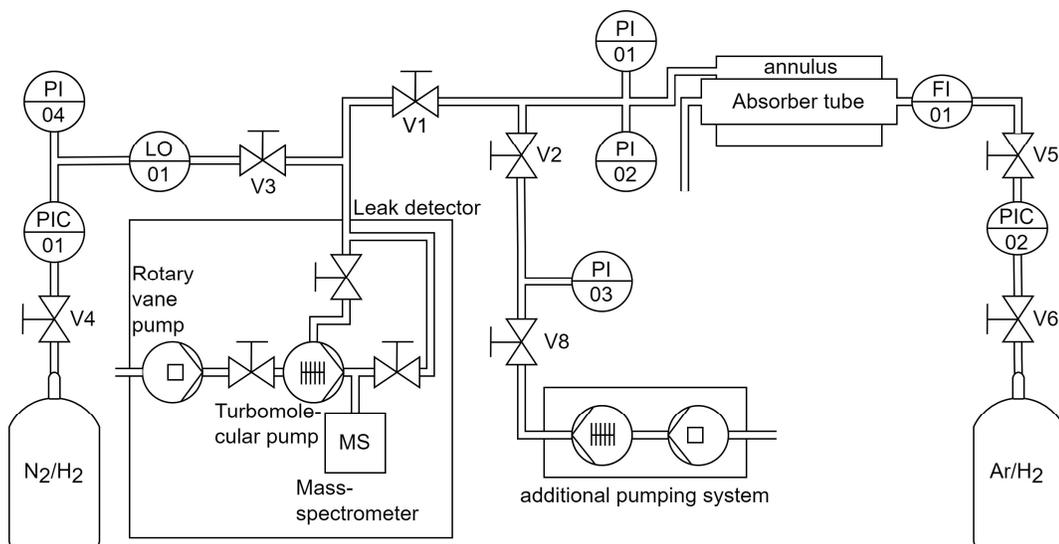


Abbildung 5.3, Rohrleitungs- und Instrumentenflussdiagramm des Messaufbaus, der H_2 -Einspeisung in den Absorber und des Vakuumsystems mit Lecksucher, Druckmesstechnik, Testleck, sowie dessen Prüfgasversorgung und dem zusätzlichen Turbo-Pumpstand für die indirekte Referenzmessung

FI = Volumenstromsensor (Flow Indicator), LO = Testleck (Leakage orifice), PI = Druckmessgerät (Pressure Indicator), PIC = Druckminderer (Pressure Indicator and Controller), MS = Lecksucher, enthält weitere hier nicht dargestellte Komponenten wie ein Helium-Testleck, Ventile, etc.

Die H_2 -Zufuhr erfolgt mit Formiergas aus 97 % Argon und 3 % H_2 . Dieses wird über einen Druckminderer (PIC-02) und einen analogen Schwebkörper Volumenstromsensor (FI-01) mittels eines Kapillarrohrs in das Absorberrohr geleitet (siehe Abbildung 5.3). Der Innendurchmesser der Zuleitung beträgt 2,0 mm. Der Anschluss an den HCE befindet sich an der Flanschplatte an der Stirnseite. Dort ist das Kapillarrohr mit einer Schneidringverschraubung montiert. Entweichen kann das Formiergas auf der anderen Seite

des HCEs durch ein Kapillarrohr mit einem Innendurchmesser von 3,0 mm von 100 mm Länge, mit dem Ziel Rückströmung von Umgebungsluft zu verhindern. Es wird ein Volumenstrom von ca. 0,1 Lpm eingestellt, wonach alle 3 h das Volumen des Absorberrohrs an Gas nachströmt. Unter Berücksichtigung der Tatsache, dass es nicht zu Rückströmung kommt und der permeierende Stoffstrom 40.000-mal kleiner ist als der nachgeführte Stoffstrom mit dem Permeat, ist sichergestellt, dass im Absorberrohr Formiergas und ein weitgehend stationärer H₂-Partialdruck anliegt. Die atmosphärische Luftdruckschwankung soll hierbei berücksichtigt werden. Zu Beginn wird zudem das Absorberrohr mit der vierfachen Menge seines Volumens an Formiergas längs gespült, bevor der niedrigere Volumenstrom eingestellt wird.

5.2 Versuchsplanung

Im Rahmen dieser Arbeit sollen die in Kapitel 4 beschriebenen Ziele mit mehreren Messreihen erarbeitet, anschließend analysiert und interpretiert werden, wie im Versuchsplan in Tabelle 5.2 definiert. Die Berechnung der Stützstellenabstände der Temperaturen ist abhängig von der H₂-Permeationsrate und berechnet sich durch einsetzen der Formel 3.14 in Formel 5.1. Die Ausgangspermeabilität $\Phi_{H_2,393^\circ C}$ wird dabei mit dem Faktor $\frac{1}{2}$ versehen. Anschließend wird nach der Temperatur T_2 aufgelöst und die Daten aus Tabelle A.0.2 (S.96) verwendet. Daraus folgen die Temperaturen des Versuchsplans in Tabelle 5.2. Die Berechnung wird beispielhaft an der Temperatur der zweiten Messreihe gezeigt. Der Unterdruck im Ringraum soll während der Messungen bei maximal 1,33E-4 mbar liegen und wird hierfür die variierenden Absorber Temperaturen als konstant betrachtet [PFWL08, S.1].

$$\Phi_{H_2, T_2} = \frac{\Phi_{H_2, 393^\circ C}}{2} \quad \text{Formel 5.1}$$

$$T_2 = \frac{-E_{A,P}}{R_M * \ln\left(\frac{1}{2} * \exp\left(-\frac{E_{A,P}}{R_M * T_1}\right)\right)} = \frac{E_{A,P} * T_1}{E_{A,P} + R_M * T_1 * \ln(2)}$$

$$T_2 = \frac{62.700 \frac{J}{mol} * 666,15K}{62.700 \frac{J}{mol} + 8,3144621 \frac{J}{mol * K} * 666,15K * \ln(2)}$$

$$T_2 = 627,715 K \quad \rightarrow \quad \vartheta_2 = 354,565 ^\circ C$$

Die Messreihen eins bis vier umfassen die Referenzwerte der indirekten und der direkten Messungen ohne H₂ im Absorberrohr (Tabelle 5.2). Wobei zunächst die H₂-Leckrate mit dem Lecksucher erfasst wird, bis sich ein konstanter Messwert einstellt. Im Anschluss

werden die Druckanstiegskurven erfasst. Dazu wird die Vakuumpumpe vom Ringraum getrennt (V1 und V2 geschlossen, Abbildung 5.3, S.28) und der Druckanstieg über die kapazitiven Sensoren erfasst. Diese Messwerte dienen als Referenzwerte der Messreihen fünf bis acht, mit H₂ im Inneren des Absorberrohrs. Dadurch wird die Leckrate des gesamten Systems, in Kombination mit der H₂-Permeationsrate aus der Atmosphäre in den Ringraum erfasst. Bei der indirekten Bestimmung der Leckrate, wird mittels der Differenz des mittleren Druckanstiegs der Messreihen mit und ohne H₂ im Absorberrohr die mittlere H₂-Permeationsrate berechnet. Um die Messwerte statistisch abzusichern werden die Druckanstiegskurven für die Temperaturen 355 °C und 393 °C jeweils 10-mal erfasst und darüber der Mittelwert gebildet. Die Temperaturen am unteren Arbeitsbereich des HCEs, 320 °C und 290 °C, werden zur Überprüfung des Messsystems erfasst und sind absehbar weniger relevant. Da die Leck- und Permeationsrate des Systems temperaturabhängig ist, ist der Druckanstieg bei diesen Temperaturen deutlich geringer, als der bei maximaler Betriebstemperatur. Damit einher gehen Messreihen mit langen Messzeiten, weshalb bei diesen Temperaturen weniger Versuchsreihen erfasst werden. Die statistische Absicherung wird damit reduziert.

Tabelle 5.2, Versuchsplan in chronologischer Abfolge

ϑ [°C]		393,0	354,6	320,3	289,6
without H ₂	test series no.	1	2	3	4
	duration direct [d]	3	3	3	3
with H ₂	test series no.	5	6	7	8
	duration direct [d]	3	5	10	14
repetitions indirect		10	10	5	5
duration per repetition indirect [h]		2	2	4	8

Im Anschluss an die Aufnahme der Referenzwerte, wird H₂ in den Innendurchmesser des Absorbers geleitet. Nachdem die Sättigung des Absorberrohrs erreicht ist und die Leckrate konstant ist, werden wechselnd die indirekten Messreihen erfasst und im Anschluss mit der direkten Methode weiter gemessen. Die Abfolge von direkter und indirekter Messung innerhalb einer Messreihe bei anliegendem H₂ und gleicher Temperatur, ist mit der Zeitverzögerung beziehungsweise der Trägheit der Permeation begründet. Denn die indirekte Messung soll stets bei dem maximalen, stationären Zustand erfolgen. Überschlägig berechnet werden kann die Zeitverzögerung der Diffusion θ nach Frisch [Fris57, S.94] mit der Formel 5.2. Dabei steigt der durch das Metall aufgenommene Stoffstrom so lange, bis das Absorberrohr gesättigt ist. Dargestellt ist dieser Zusammenhang in Abbildung 5.4, wobei die Permeationszeit τ_6 der Zeitverzögerung nach Formel 5.2

entspricht. Das Diagramm in Abbildung 5.4 zeigt dabei die Konzentration von H_2 in Abhängigkeit von dem Verhältnis der Permeationsdistanz zu der Membrandicke. Analytisch beschrieben wird die Sättigung in der Arbeit von Wu [Wu20, S.17–20], unter Zuhilfenahme des zweiten Fick'schen Gesetzes und der idealisierten Annahme, dass die Drücke auf der Permeatseite im evakuierten Ringraum stationär sind. Daraus ergibt sich die Formel 5.4, welche die Konzentration des Permeats in Abhängigkeit des Ortes und der Zeit beschreibt und somit ein Konzentrationsprofil der Membran abbildet (dargestellt in Abbildung 5.4).

Die gesamte Messdauer der direkten Messung basiert auf der jeweiligen erwarteten Zeitverzögerung der Permeation. Dabei soll mindestens die dreifache berechnete Dauer der Zeitverzögerung erfasst werden.

$$\theta_{393^\circ\text{C}} = \frac{X_M^2}{3 * D_{393^\circ\text{C}}} \quad \text{Formel 5.2}$$

$$\theta_{393^\circ\text{C}} = \frac{(0,00240167\text{m})^2}{3 * 2,79\text{E-}11 \frac{\text{m}^2}{\text{s}}} = 68,856\text{s} = 19,13\text{h}$$

$$D_T = D_0 * \exp\left(\frac{-E_{A,D,SS321}}{R_M * T}\right) \quad \text{Formel 5.3}$$

mit $D_{393^\circ\text{C}} = 4,61\text{E-}7 \frac{\text{m}^2}{\text{s}} * \exp\left(\frac{-53.790 \frac{\text{J}}{\text{mol}}}{8,3144621 \frac{\text{J}}{\text{mol}\cdot\text{K}} * 666,15\text{K}}\right) = 2,79\text{E-}11 \frac{\text{m}^2}{\text{s}}$

$$C_{(x,t)} = p_0 S_S \left(1 - \frac{x}{X_M}\right) - \frac{2 p_0 S_S}{\pi} \times \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n} * \sin\left(\frac{n\pi x}{X_M}\right) * \exp\left(-\frac{D n^2 \pi^2 t}{X_M^2}\right) \quad \text{Formel 5.4}$$

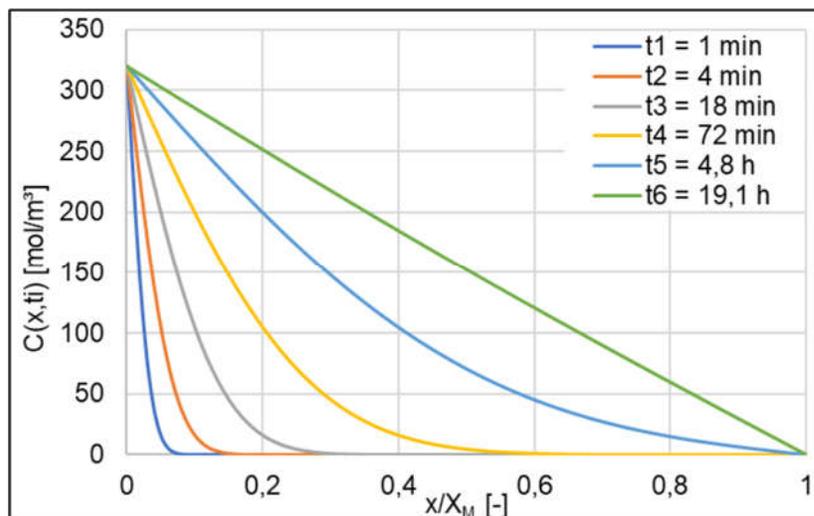


Abbildung 5.4, zeitlicher Verlauf der Konzentrationsprofile des Permeationsprozesses über die normierte Wand (Verhältnis der Permeationsdistanz zu der Membrandicke) bei 393 °C

Die Formel 5.4 dient der Berechnung einer idealisierten Membran aus einem Material, ohne möglicherweise vorhandene Beschichtungen auf dessen Oberfläche, welche die Permeation beeinflussen könnten. Auf Grund dessen ist die Berechnung der Zeitverzögerung ein Anhaltswert zur Auslegung des Versuchsplans, da die detaillierte Berechnung von beschichteten Materialien nur mittels numerischer Modelle und detaillierten Angaben zur Zusammensetzung der Barrierschicht möglich ist. Die Messdauer soll deshalb während der Erfassung der Messreihen auf die gemessenen Zeitverzögerungen angepasst werden.

Tabelle 5.3, Erwartungswerte der Permeation

test series number	1.:	2.:	3.:	4.:
temperature ^{a)}	393 °C	354,6 °C	320,3 °C	289,6 °C
Permeation rate with barrier coating [$\mu\text{mol/h}$] ^{b)}	4,05	2,02	1,01	0,51
Permeation rate without barrier coating [$\mu\text{mol/h}$] ^{c)}	202,4	101,2	50,6	25,3
Time lag of diffusion [hh:mm] ^{d)}	19:08	34:40	62:50	113:52

^{a)} Formel 5.1, ^{b)} Formel 3.16, ^{c)} Formel 3.15, ^{d)} Formel 5.2

Im Rahmen der Versuchsvorbereitung werden die zu erwartenden Permeationsströme und Zeitverzögerungen der H₂-Permeation nach Formel 3.15, Formel 3.16 und Formel 5.2 berechnet und in Tabelle 5.3 aufgelistet. Die dazu verwendeten Kennwerte werden den Tabellen A.0.1 (S. 96) und A.0.2 (S.96) entnommen. Als Permeatdruck des Formiergases 3 % H₂, 97 % Ar wird der Normdruck angenommen. Der absolute Druck im Ringraum wird mit 1E-5 mbar und einer 100 %igen H₂-Konzentration angenommen. Zudem wird davon ausgegangen, dass Desorptionsvorgänge im Ringraum und den Vakuumleitungen, zum Beispiel durch Verunreinigungen beim Aufbau des evakuierten Systems, einen vernachlässigbaren Einfluss auf die Messwerte haben. Diese Annahme wird als zulässig betrachtet, da das System mehrere Wochen bei Temperaturen zwischen 300 °C und 400 °C ohne Formiergas im Inneren des Absorbers evakuiert wurde.

5.3 Technische Anpassungen

Im Folgenden werden die für die Langezeitmessungen benötigten Anpassungen des Prüfstandes PermREC beschrieben. Es wird die Relevanz der Modifikation, die Ursache des Störeinflusses und die Umsetzung der Maßnahmen zur Beseitigung der Einschränkungen erläutert.

5.3.1 Einschaltvorgang des Transformators

Der für die Impedanz-Heizung verwendete Transformator wandelt den Strom hin zu höheren Stromstärken. Dabei löste dieser den Leitungsschutzschalter bei dessen Einschaltvorgang aus. Dies kann den Messablauf stören, da eine Unterbrechung des Heizvorgangs einen unmittelbaren Abfall der Absorberrohrtemperatur und somit der Permeationsrate hervorruft. Deshalb wird ein Transformatorschaltrelais (TRSD430000) verbaut [Fsma19]. Damit werden die beim Einschaltvorgang des Transformators kurzzeitig entstehenden hohen Ströme mit einem Sanft-Einschalt-Verfahren mittels Thyristoren vermieden (siehe Stromlaufplan im Anhang D, S.96).

5.3.2 Streuung der Temperaturmessung

Auf der Sekundärseite des Transformators werden bis zu 1.000 A mit den vier Leitungen über das Absorberrohr geleitet. Der dabei entstehende elektrische Stromfluss kann teilweise über die MTE fließen, da diese auf der Innenseite des Absorberrohrs an mehreren Stellen anliegen und somit eine elektrische Brücke bilden. Bei der Inbetriebnahme kam es zu deutlichen Abweichungen zwischen den Sensoren untereinander, im Speziellen bei der Verwendung von hohen Nennleistungen des Transformators. Der Zusammenhang des Stromflusses auf die Abweichungen ist an der Test-Messung in Abbildung 5.5 zu erkennen. Darin sind in den zwei gekennzeichneten Abschnitten die verwendeten Steuerspannungen eingetragen, welche direkt mit der Leistung des Transformators skalieren. Es ist zu erkennen, dass die sprunghaften Anstiege mit zunehmender Leistung zunehmen. Zudem ist zu erkennen, dass die Temperaturverläufe schwingen.

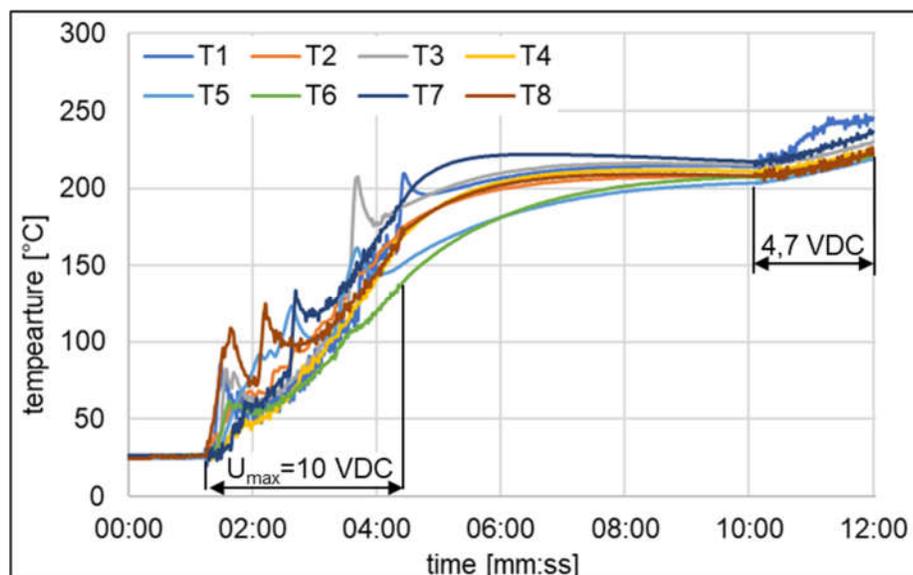


Abbildung 5.5, anfängliche Beeinflussung der Temperaturmessung durch die Heizleistung des Transformators, sowie durch EMV, gekennzeichnete Bereiche zeigen die Steuerspannungen des Stelltransformators

Hervorgerufen wird der Temperaturanstieg durch die Erwärmung des Mantels der MTE. Diese hatten mehrfachen Kontakt im Absorberrohr und an der Anschlussplatte, über die dort verwendeten Schneidringverschraubungen. Dadurch kann es zu einem elektrischen Stromfluss über die Mäntel und einer lokalen Erwärmung dieser kommen, die deutlich über die Temperatur des umgebenden Absorberrohrs hinausgehen kann. Da die MTE elektrisch zu ihrem Mantel hin isoliert sind, ist nicht davon auszugehen, dass die Störeinflüsse durch einen Stromfluss über die Messleitung entstehen.

Das Schwingen der Temperaturverläufe wird durch elektromagnetische Unverträglichkeiten (EMV) hervorgerufen. Dies konnte durch die Platzierung eines parallel zu den Leistungsleitungen liegendem MTE und dessen Leitung qualifiziert und identifiziert werden. Während des Versuchs zur Aufnahme der Ist-Situation (Abbildung 5.5), wurde mit diesem zusätzlichem MTE die Raumtemperatur und die Einflüsse des elektromagnetischen Feldes des Transformators und den Heizleitungen erfasst. Die dadurch hervorgerufene Schwankung betrug bei $20,8\text{ °C} \pm 15\%$, im Vergleich zu einer Referenzmessung von $20,8\text{ °C} \pm 1,9\%$, abseits des EMV-Einflusses.

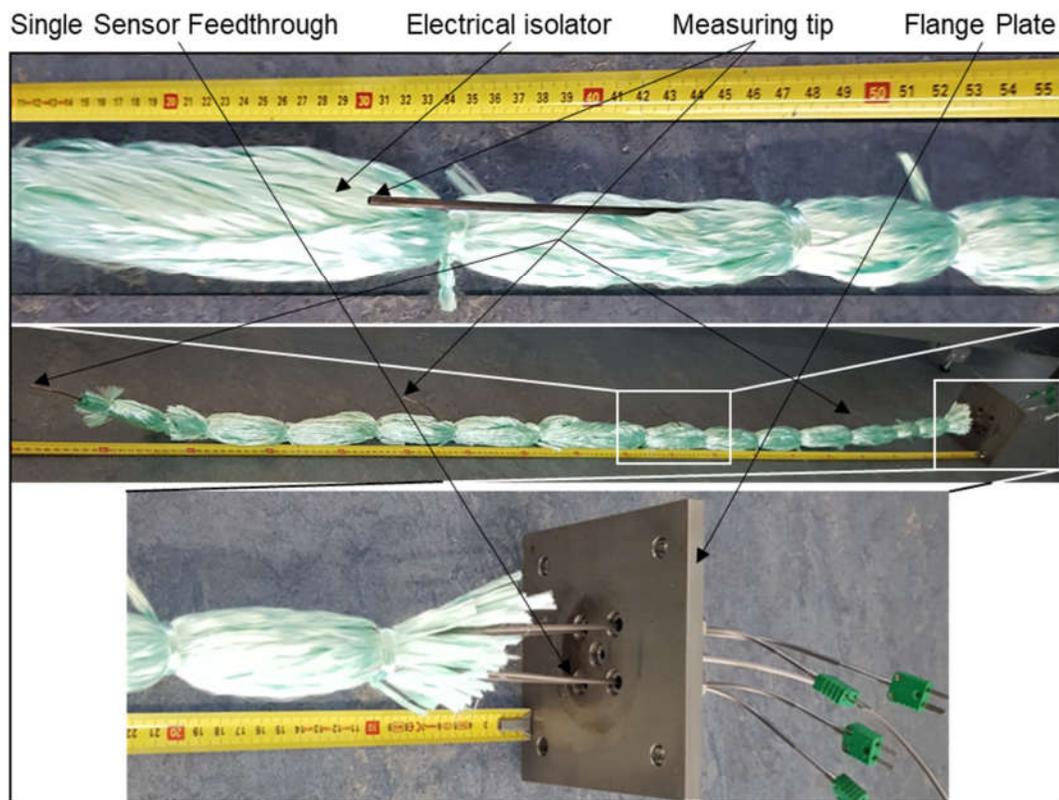


Abbildung 5.6, Oben: mittiger Ausschnitt - hervortretende Messspitze aus der elektrischen Isolierung. Mitte: mit Glasfaser isolierte Mantelthermoelemente, vor dem Einbau in das HCE, montiert an der Flanschplatte, Unten: Flanschplatte mit elektrisch isolierten Prozessdurchführungen

Durch die elektrische Isolierung aller MTE innerhalb des HCEs wurde der elektrische Kontakt im Absorberrohr auf eine Stelle (der Messspitze ~50-100 mm) reduziert (Abbildung 5.6). Dies wurde erreicht mittels des elektrisch isolierenden Glasfaser-Schlauchs „ISOTHERM®800“ [Fren20]. Dieser ist bis 750 °C hitzebeständig. Die MTE wurden in die Faser geschoben und anschließend gebündelt. Zudem wurden, anstatt elektrisch leitenden Schneidring-Verschraubungen, Prozessdurchführungen mit einer elektrisch isolierenden PTFE-Dichtung verwendet. Durch die beiden Maßnahmen fließt seither kein Strom mehr über die Mäntel der Thermoelemente. Dies wurde kontrolliert, indem vor der Montage in den Absorber der elektrische Widerstand, der isolierten und gebündelten Sensoren, zueinander gemessen wurde.

$$\sigma_i = \frac{1}{T_i} * \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (T_i - \bar{T})^2}{n - 1}} * 100\% \quad \text{Formel 5.5}$$

Tabelle 5.4, Standardabweichung der Messwerte der MTE vor und nach der Umsetzung der elektrischen Isolierung der MTE, sowie der veränderten Verlegung und Schirmung der Sensor-kabel

measuring point	unit	T ₁	T ₂	T ₃	T ₄	T ₅	T ₆	T ₇	T ₈
σ_{before}	[K]	0,80	2,20	4,10	5,70	5,80	3,00	0,90	2,80
σ_{after}	[K]	0,58	0,43	0,43	0,45	0,64	0,58	0,40	0,88
reduction	[%]	27,5	80,5	89,5	92,1	89,0	80,7	55,6	68,6

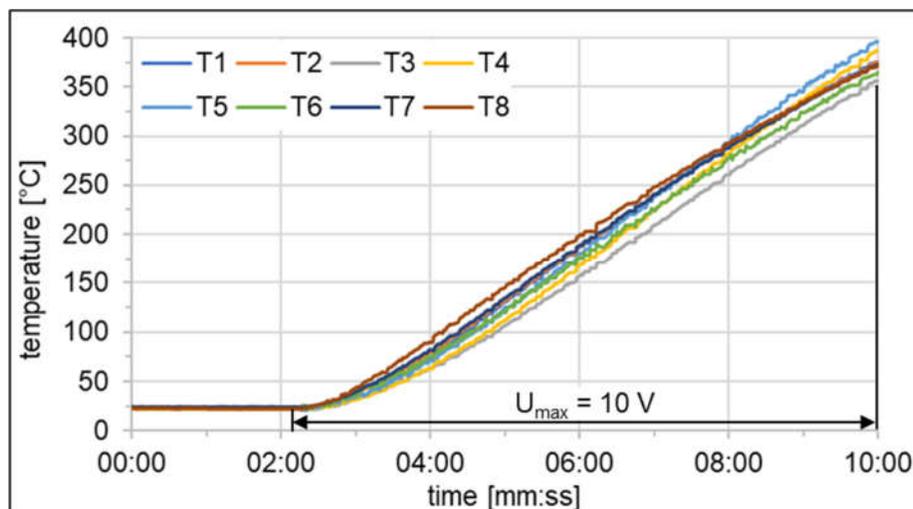


Abbildung 5.7, reduzierte Beeinflussung der Temperaturmessung nach den Optimierungen, gekennzeichnete Bereich zeigt die Steuerspannungen des Stelltransformators

Die EMV-Einflüsse werden einerseits durch die räumliche Entfernung der Heizleitungen von den Sensorleitungen reduziert, andererseits durch doppelt geschirmte Thermoleitungen. In Abbildung 5.7 ist der Einfluss der optimierten elektrischen Isolierung und der

Separierung der Heiz- von den Sensorleitungen dargestellt. Es ist kein Anstieg mehr bei maximaler Heizleistung zu erkennen. Die Standardabweichung σ (Formel 5.5) der Messwerte wurde signifikant durch die Minderung der EMV-Einflüsse, um durchschnittlich 72,9 %, reduziert (Tabelle 5.4).

5.3.3 Temperaturverlauf über das Absorberrohr

Nachdem die beschriebenen Verbesserungen implementiert waren, wird das axiale Temperaturprofil des Absorberrohrs analysiert. Das in Abbildung 5.8 dargestellte Temperaturprofil zeigt die mittleren Temperaturen der Messpunkte T_1 bis T_8 , sowie deren Mittelwert und den Mittelwert der Messpunkte T_2 bis T_7 . Die Zuordnung der Messpunkte ist analog zur Achsenbeschriftung, siehe hierfür Abbildung 5.2 (S.26).

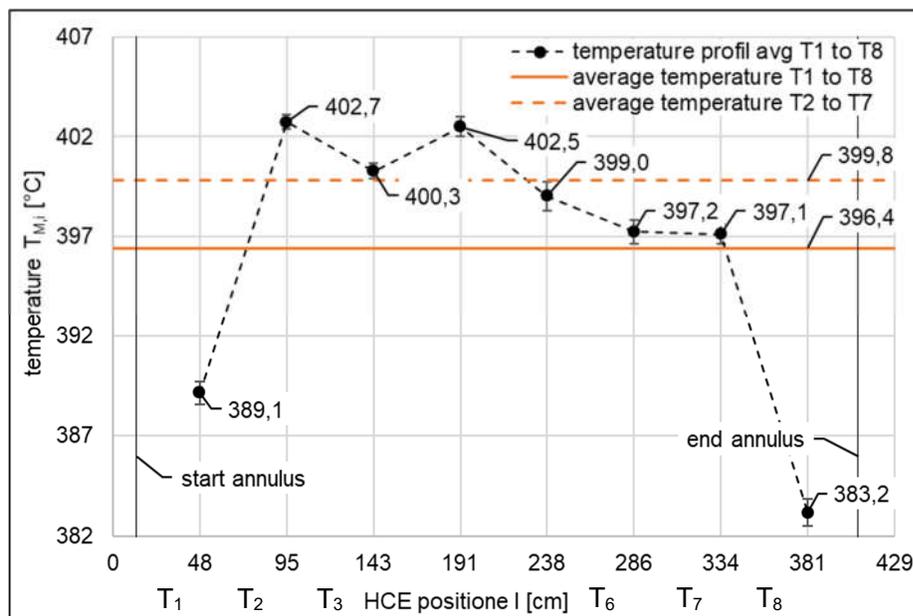


Abbildung 5.8, axiales Temperaturprofil des Absorberrohrs ohne Wärmedämmung

Die Unterschiede der gemessenen Temperaturen hin zu den Enden des HCEs ist auf die dortigen Konvektionsverluste und die axiale Wärmeleitung im Absorberrohr hin zu den HCE Enden zurückzuführen. Die axial lokalen Wärmeverluste steigen mit zunehmender Oberfläche und sind somit an den angeschweißten Flanschen, Sensoren und Rohrverlängerungen am höchsten. Des Weiteren ist die Wandstärke der Verlängerung des Absorbers größer, als die des Absorberrohrs, somit ist der elektrische Widerstand geringer und damit auch die Wärmeentwicklung. Ein Zusammenhang zwischen dem Temperaturabfall und den unterschiedlich großen Oberflächenerweiterungen an den Enden des HCEs ist dabei ebenfalls abzuleiten. Denn der Sensor T_8 zeigt einen größeren

Temperaturabfall an, als der Sensor T_1 , vermutlich weil an dessen Ende der Vakuumanchluss und die Druckmesstechnik montiert ist. Es wird davon ausgegangen, dass die dortige größere Oberfläche die Wärmeverluste hin zur Umgebungsluft steigert.

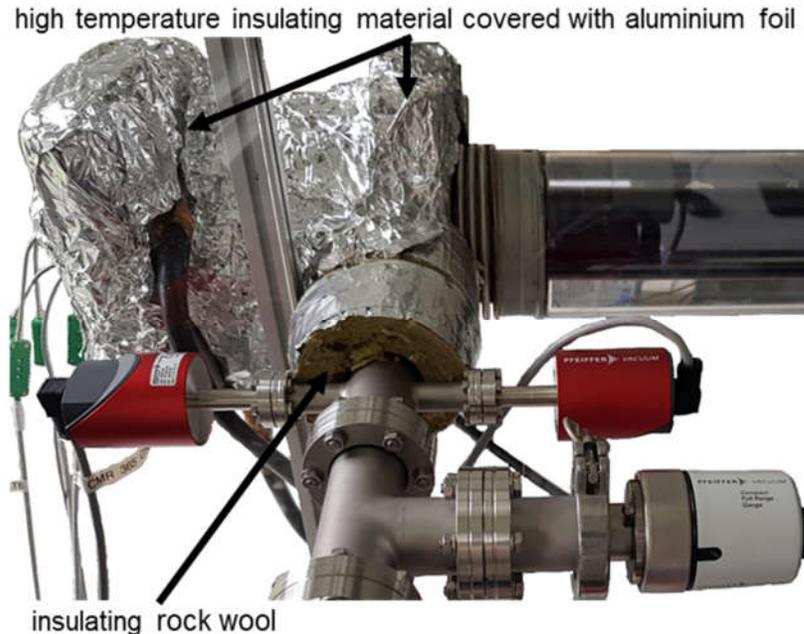


Abbildung 5.9, Thermisch isoliertes Ende des HCEs mit Vakuumanchluss und Druckmessensorik

Um die Wärmeverluste an den Rohrenden und Anschlüssen zu verringern, wurden die Rohrstücke, die Flansche und der Vakuumanchluss bis zum Flansch isoliert. Hierzu wurde das hitzebeständige mikroporöse thermische Dämmmaterial WDS Ultra verwendet [Morg21]. Dieses wurde an den Enden des HCEs mit Aluminiumfolie und hitzebeständigem Klebeband befestigt. Die zylindrischen Elemente wurden mit Rohrschalen aus Steinwolle isoliert [Deut20]. Laut dem HCE Hersteller Archimede Solar Energy ist die Isolierung der Faltenbalgkupplung und der Dichtung zwischen Metall und Glashüllrohr nicht zulässig, da dies zu unzulässig hohen thermisch induzierten mechanischen Spannungen in diesem Bereich führen kann. Deshalb wurde dieser Bereich nicht isoliert.

Eine Annäherung der Werte aneinander ist beim Vergleich der Abbildung 5.8 und Abbildung 5.10 zu erkennen. Der Temperaturunterschied von 13,2 K des Messwertes T_8 zum Mittelwert von T_1 bis T_8 wurde durch die Isolierung auf einen Unterschied von 8,9 K reduziert. Dies entspricht einer Minderung von ~33 %. Am Messpunkt T_1 erfolgte eine Reduktion von 7,3 K zu 4,2 K zum Mittelwert von T_1 bis T_8 , was einer Reduktion von ~42 % entspricht. Gemäß der Formel 3.15 entspricht die Abweichung von 8,9 K gegenüber dem Sollwert von 393 °C einem Unterschied von 14,2 % der Permeationsrate. Dies muss bei der Datenauswertung und Interpretation berücksichtigt werden.

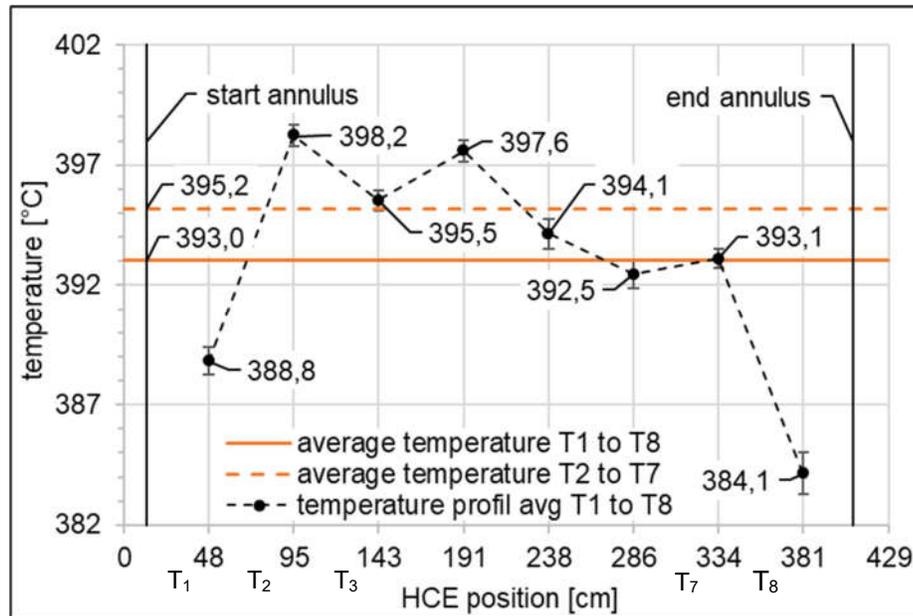


Abbildung 5.10, Axiales Temperaturprofil des HCEs mit Wärmedämmung an den beiden Enden

Um den axialen Temperaturverlauf über das HCE mit einer zweiten Messmethode zu erfassen, wurde dessen Oberflächentemperatur mittels einer Infrarotkamera untersucht. Die in Abbildung 5.11 markierten Positionen T₁ bis T₈ entsprechen den Messstellen der MTE im HCE. Zwischen den Positionen T₂ bis T₄ wird die Aufnahme des Absorberrohrs von einem metallenen Aufbau zwischen Infrarotkamera und Absorberrohr verdeckt.

Der verwendete Bandpassfilter (2,0 – 2,4 µm) beschränkt den Observationsbereich auf den transmittierenden Bereich des Glashüllrohrs. Somit zeigt die Aufnahme die Temperatur des Absorberrohrs, ohne den Einfluss des Glashüllrohrs. Der hoch emittierende Wellenlängenbereich des vorliegenden Absorbers liegt nach Angabe von Caron zwischen 2,0 und 2,6 µm [CaRö16, S.114].

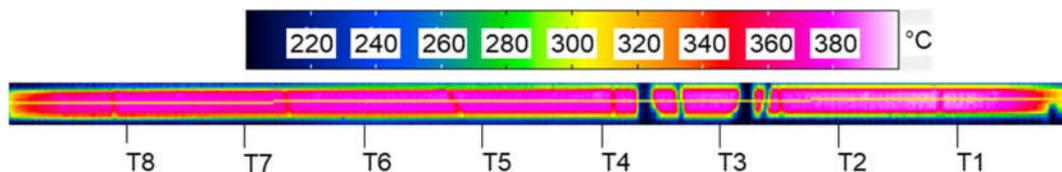


Abbildung 5.11, Referenzmessung mit Infrarotkamera ImageIR 8380, dunkel blaue Artefakte zwischen T₄ und T₂ stammen von einem kälteren Objekt in der Sichtlinie

Verwendete Einstellungen: Bandpassfilter 2,0 – 2,4 µm, 25 mm Objektiv, Temperaturbereich 200 – 500 °C, $\epsilon = 0,008$, Abstand Infrarotkamera zum Absorber: ca. 6,5 m

Auf Grund des optischen Messverfahrens, muss der Infrarotkamera ein Emissionsfaktor ϵ für die zu messende Oberfläche vorgegeben werden. Dieser sollte, nach Herding und

Caron [HCNS18, S.5] für die spektralselektive Absorberbeschichtung und dem hier verwendeten Wellenlängenbereich der Infrarotkamera, bei ca. 40 % liegen. Die durch die Infrarotkamera gemessenen Temperaturen ergeben mit diesem Emissionsfaktor Werte unter 100 °C. Deshalb wurde der Faktor empirisch ermittelt, auf Grundlage der Messwerte der MTE. Erklärt wird die Abweichung mit der fehlenden Kalibrierung der Infrarotkamera auf den hier verwendeten Wellenlängenbereich. Da die Messung des Temperaturverlaufes keinen absoluten Messwert liefern muss, sondern den axialen Verlauf der Temperatur über das HCE darstellen soll, wurde von einer herstellerseitigen Kalibrierung abgesehen, sowie einer Optimierung der weiteren Randbedingungen.

Wie in Abbildung 5.12 zu erkennen, entspricht der Verlauf des Profils der Infrarotkamera Messung in guter Näherung den lokalen Temperaturen der MTE und bestätigt somit die Temperaturerfassung der MTE. Der Temperaturabfall hin zu den Enden des HCEs soll wie der Verlauf der MTE zwischen T_1 und T_8 in der Datenauswertung und Interpretation berücksichtigt werden.

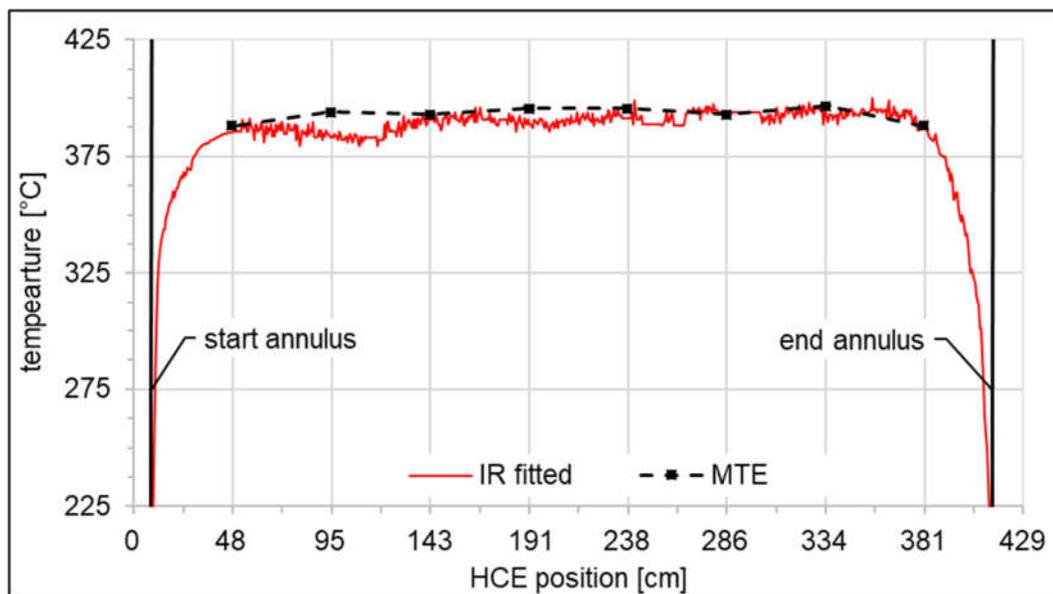


Abbildung 5.12, Vergleich der Temperaturprofile: Infrarotkamera und MTE

5.3.4 Leckage im System

Evakuierte Systeme weisen ohne den stetigen Einsatz eines Unterdruckerzeugers oder eines NEG stets einen Druckanstieg auf. Es ist nicht möglich ein absolut dichtes System zu erzeugen, da selbst in einem geringfügig mit Leckage behafteten System Permeations- und Desorptionsprozesse auftreten. Zudem ist die Beseitigung jeglicher Leckage,

durch undichte Fügstellen von Vakuumkomponenten oder kleinsten Lecks gegebenenfalls mit hohem Aufwand verbunden. Deshalb ist nach DIN EN 1779 die geforderte Dichtigkeit eines Objekts/Systems nie mit null anzugeben [Dine99, S.3].

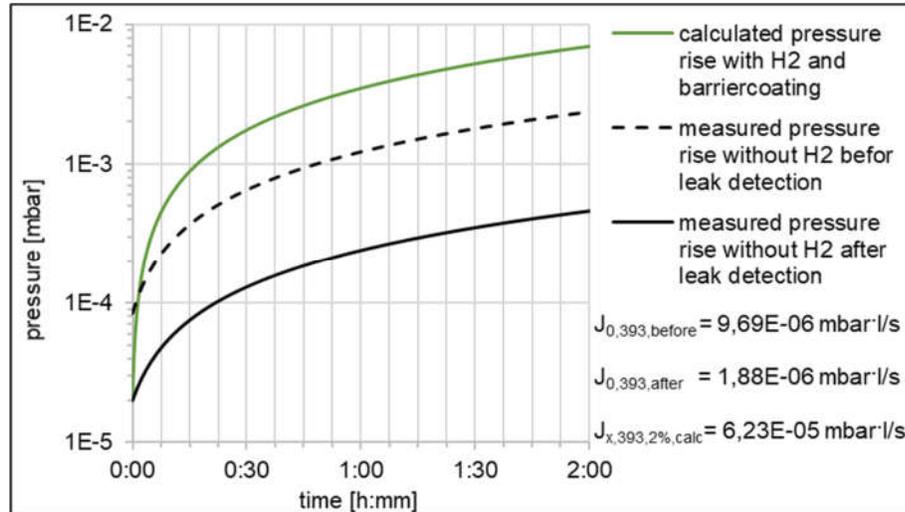


Abbildung 5.13, Druckanstieg vor und nach der Lecksuche bei 393 °C Absorberrohrtemperatur

Unbekannte oder nicht quantifizierte Leckagen in dem hier verwendeten Messaufbau stellen eine systematische Unsicherheitsquelle für die Druckanstiegsmessungen dar. Diese Unsicherheit kann erfasst und analytisch berücksichtigt werden. Dabei ist es erstrebenswert, dass diese um mehr als eine Größenordnung kleiner ist, als der zu erwartende Messwert (Druckanstieg). Dazu wurden vor den Messreihen zur Erfassung der H₂-Permeation des Absorberrohrs, Druckanstiegskurven des Messaufbaus ohne H₂ im Inneren des Absorberrohrs aufgenommen. Dabei wurde festgestellt, dass die erwartete Permeationsrate ungefähr dem 6,4-fachen Messwert der Leckage entspricht (Abbildung 5.13). Durch die Helium-Lecksuche mittels des in Abschnitt 5.1 beschriebenen Lecksuchers, konnte ein defektes Dichtelemente identifiziert werden, sowie die nicht ausreichend abschließende Dichtung des FullRange-Sensors. Da an diesem keine Ultrahochvakuum geeignete ISO-CF-Dichtung, sondern nur eine ISO-KF-Dichtung verwendet werden kann, wird seither dieser Sensor während Messungen mit einem Ventil vom Messaufbau getrennt (Abbildung 5.3, S.28). Bei der direkten Messung kann durch das Öffnen des Ventils (V2) der Druck in regelmäßigen Abständen aufgenommen werden, insofern dieser unter die untere Messgrenze des Drucksensors PI-02 fällt.

Durch den Tausch der defekten Dichtung und dem zusätzlichen Ventil V2, zwischen dem Ringraum und dem Drucksensor PI-03 konnte die Leckage um 81 % reduziert werden. Die berechnete H₂-Permeationsrate beträgt nun das 33-fache der gemessenen Leckage.

5.3.5 Abgleich des Massenspektrometers

Das Sektorfeld-Massenspektrometer des Lecksuchers muss bei Langzeitmessungen mindestens einmal täglich kalibriert werden [Pfei21d, S.68]. Dies kompensiert den Drift des Messwertes, auf Grund von Verunreinigungen, Änderungen der Temperatur, der Luftfeuchtigkeit, des Drucks und weiterer Störeinflüsse [Drca21]. Für diese Kalibrierung wird das Vergleichsmessverfahren angewendet, wobei einzig eine definierte Leckrate eines kalibrierten Referenznormals an das Messgerät angeschlossen und dieses mit dem Messwert abgeglichen wird [Jous18, S.841]. Die notierte Differenz des gemessenen und des bekannten Wertes des Testlecks wird nachfolgend mit dem Messwert verrechnet.

Der interne Abgleich des Messgeräts mit einem Referenzwert für die Lecksuche im Helium-Prüfgasverfahren, erfolgt durch eine 2-Punkt-Kalibrierung an einem definierten Messpunkt, bei welchem der Messwert des Messgeräts, mit dem Wert eines zertifizierten Testlecks abgeglichen wird. Als zweiter Messpunkt, wird der Nullpunkt erfasst und daraus eine Kalibriergerade bestimmt [Jous18, S.802]. Dazu schließt der Lecksucher das Einlassventil, wodurch die Spektrometerzelle kein Prüfgas mehr detektieren kann. Der dabei aufgenommen Wert entspricht dem Untergrund des Messgeräts. Basierend auf der Abweichung der beiden Messpunkte kann die Ablenkbahn des Sektorfeld-Massenspektrometers angepasst werden, sodass der durch das Testleck definierte Massenstrom detektiert wird [LeUm16, S.154]. Dadurch wird die Abweichung des Lecksuchers als linear angenommen. Für das Helium-Messverfahren wird in der Literatur eine Unsicherheit der Linearität des Messbereichs von maximal $\pm 20\%$ angenommen, weshalb empfohlen wird, dass die Kalibrierung in der gleichen Größenordnung des Messwerts erfolgen soll [Jous18, S.802].

Da der Lecksucher hauptsächlich für die Messung im Helium-Prüfgasverfahren verwendet wird, ist kein internes H_2 -Testleck im Lecksucher verbaut. Aus diesem Grund muss wie in Abbildung 5.3 (S.28) dargestellt, ein externes Testleck (LO-01) implementiert werden. Das dabei verwendete Testleck ist an ein Prüfgas und dem zur Prüfung verwendeten Überdruck angepasst. Das Testleck besteht aus einem Kapillarrohr, in welchem sich viskoslaminare Strömungsbedingungen einstellen. Um den Lecksucher mit dem Testleck abzugleichen wird das Ventil V1 geschlossen, das Ventil V3 geöffnet, über den Druckminderer PIC-01 der Nenndruck des Prüfgases von 5 bar (absolut) voreingestellt und über das Manometer (PI-04) abgestimmt (siehe Abbildung 5.3, S.28) [Wika04]. Vor jeder Messung muss das Testleck entlüftet werden, sodass das Gasgemisch, auf der Druck beaufschlagten Seite des Testlecks, dem des Prüfgases entspricht. Dies erfolgt über das Entlüftungsventil des Testlecks.

Das für die 1-Punkt-Kalibrierung (im Folgenden Justierung) verwendete Prüfgas ist ein Formiergas bestehend aus 95 % Raumanteil Stickstoff und 5 % H₂ (95 %-N₂/5 %-H₂). Die gesamte zertifizierte Leckrate des Testlecks beträgt für das Formiergas $q_{TL,Nenn} = 3E-3$ mbar·l/s, bei 5 bar Überdruck gegen Vakuum und einer Prüfgastemperatur von 23 °C [Infi21].

Der viskoslaminare Gasstrom innerhalb des Kapillarlecks variiert in Abhängigkeit der Gastemperatur, dem Differenzdruck vor und hinter dem Leck, sowie der Art des Gases [Dine99, S.4–5]. Des Weiteren wird für die Justierung das N₂/H₂-Gasgemisch verwendet, weshalb dieser Gesamtstoffstrom (Formiergas) in den Teilstoffstrom (H₂) umgerechnet werden muss.

Der Lecksucher arbeitet bei geringen Einlassdrücken <1E-3 mbar in der Hauptstrom-Betriebsart [Pfei14, S.46]. Dabei strömt der gesamte, aus dem Ringraum abgepumpte Gasstrom S_A^{TMP} , über die TMP und kann somit quantitativ durch das Sektorfeld-Massenspektrometer analysiert werden [Jous18, S.790]. Bei dieser Betriebsart gilt für den Partialdruck p_A des Analyten (A) und für die angezeigte Leckrate q_i des Lecksuchers, die folgende Proportionalität [Jous18, S.790]:

$$q_i \propto p_A = \frac{q_A}{S_A^{TMP}} \quad \text{Formel 5.6}$$

Daraus folgt, dass der Gesamtstoffstrom in den Teilstoffstrom, umgerechnet werden kann, um den zu erwartenden Teilstoffstrom des Testlecks zu erhalten. Unter Annahme der Gültigkeit des idealen Gasgesetzes, verhalten sich nach dem Dalton-Gesetz die Partialdrücke eines Gasgemisches wie dessen Raumanteile [Seid17, S.40]. Somit folgt für die Umrechnung des Gesamtstoffstroms in den Teilstoffstrom die Formel 5.7. Wobei der Index „TL“ das Testleck identifiziert.

$$q_{Jus,dx} = q_{TL,H2} = q_{TL,Nenn} * x_{H2} \quad \text{Formel 5.7}$$

Bei viskoslaminaren Strömungsbedingungen ist die Gasabhängigkeit nach DIN EN 1779 über die Formel 5.8 definiert [Dine99, S.5]. Die Formel gibt zu erkennen, dass die Leckrate des Testlecks, von der dynamischen Viskosität des verwendeten Gases abhängt. Da die Prüfbedingungen von den Bedingungen während der Justierung des Testlecks abweichen, muss dies im Folgenden berücksichtigt und kompensiert werden.

$$q_{Jus,d\eta} = q_{TL,Nenn} * \frac{\eta_{Zer}}{\eta_{Jus}} \quad \text{Formel 5.8}$$

Der Index „Zer“ steht hierbei für die herstellerseitigen zertifizier Bedingungen und der Index „Jus“ für die Prüfbedingungen und die Gaszusammensetzung während der Justierung am Messaufbau. Die Stoffwerte für die dynamische Viskosität und die Molare Masse des Gasgemisches werden mit Formel 5.9 und Formel 5.11 nach Wilke [Wilk50, S.519] berechnet [Vdie13, S.166].

$$\eta_{N_2/H_2} = \frac{\eta_{H_2}}{1 + \frac{x_{N_2}}{x_{H_2}} * F_{H_2,N_2}} + \frac{\eta_{N_2}}{1 + \frac{x_{H_2}}{x_{N_2}} * F_{N_2,H_2}} \quad \text{Formel 5.9}$$

mit $x_{H_2} = r_{H_2}$ Formel 5.10

mit $F_{H_2,N_2} = \frac{\left[1 + \sqrt{\frac{\eta_{H_2}^4 * M_{N_2}}{\eta_{N_2} * M_{H_2}}}\right]^2}{\sqrt{8 * \left(1 + \frac{M_{H_2}}{M_{N_2}}\right)}}$ und $F_{N_2,H_2} = \frac{\left[1 + \sqrt{\frac{\eta_{N_2}^4 * M_{H_2}}{\eta_{H_2} * M_{N_2}}}\right]^2}{\sqrt{8 * \left(1 + \frac{M_{N_2}}{M_{H_2}}\right)}}$ Formel 5.11

Da die dynamische Viskosität abhängig von dem Druck und der Temperatur ist, muss diese für die jeweiligen Messbedingungen berechnet werden. Hierzu werden die Stoffdaten aus Tabelle 5.5 mit Formel 5.12 linear interpoliert. Der zulässige Druck des Testlecks variiert zwischen 1,0 bar und 6,0 bar, relativ zum Vakuum des Lecksuchers [Infi21]. Die Prüfgastemperatur entspricht in guter Näherung der Raumtemperatur und variiert damit zwischen 20 °C und 25 °C. Aufgenommen wird die Gastemperatur über das Manometer (PI-04, Abbildung 5.3, S.28). In diesem Druck- und Temperaturbereich sind die Stoffdatenverläufe weitestgehend linear anzunehmen [Vdie13, S.164].

Tabelle 5.5, Dynamische Viskosität des Prüfgases in Abhängigkeit des Drucks und der Temperatur, im Bereich der Prüfbedingungen

	Nitrogen		Hydrogen	
	temperature		temperature	
pressure	0 °C	25 °C	0 °C	25 °C
1 bar	16,63 µPa·s ^{a)}	17,80 µPa·s ^{a)}	8,3969 µPa·s ^{b)}	8,9153 µPa·s ^{b)}
5 bar	16,69 µPa·s ^{a)}	17,86 µPa·s ^{a)}	-	-
10 bar	16,77 µPa·s ^{a)}	17,93 µPa·s ^{a)}	8,4205 µPa·s ^{b)}	8,9369 µPa·s ^{b)}

^{a)} [Vdie13, S.234], ^{b)} [GrFR69, S.4–5]

$$\eta_i = \eta_1 + \frac{(z_i - z_1)}{(z_2 - z_1)} * (\eta_2 - \eta_1) \quad \text{Formel 5.12}$$

Um die Einflüsse einer abweichenden Gastemperatur während der Justierung im Vergleich zu der Gastemperatur während der Zertifizierung zu berücksichtigen, wird die zur erwartende Leckrate nach Formel 5.13 berechnet [Pfei14, S.23, Solo86, S.330].

$$q_{Jus,dT} = q_{TL,Nenn} * \frac{T_{Jus}}{T_{Pr}} \quad \text{Formel 5.13}$$

Zuletzt werden die Systemdrücke während der Justierung nach DIN EN 1779 [Dine99, S.4] über die Formel 5.14 berücksichtigt.

$$q_{Jus,dp} = q_{TL,Nenn} * \frac{\Delta p_{Jus}^2}{\Delta p_{Pr}^2} \quad \text{Formel 5.14}$$

Aus diesen einzelnen Umrechnungsschritten (Formel 5.6 bis Formel 5.14) folgt die Formel 5.15. Mit dieser Formel kann die korrigierte Leckrate des Testlecks, auf Grund abweichender Randbedingungen während der Justierung und die Selektivität des Lecksuchers, berücksichtigt werden.

$$q_{TL,H2,Jus} = q_{TL,Nenn} * \frac{\eta_{Zer}}{\eta_{Jus}} * \frac{T_{Jus}}{T_{Pr}} * \frac{\Delta p_{Jus}^2}{\Delta p_{Pr}^2} * \chi_{H2} \quad \text{Formel 5.15}$$

Somit beträgt der erwartete Messwert des Lecksuchers dem der berichtigten Leckrate des Testlecks nach Formel 5.15. Bei beispielsweise 20 °C Gastemperatur und 4,98 bar Differenzdruck ergibt dies einen Messwert von:

$$q_{TL,H2,Jus} = 3E-3 \frac{\text{mbar}\cdot\text{l}}{\text{s}} * \frac{17,751\mu\text{Pa}\cdot\text{s}}{17,611\mu\text{Pa}\cdot\text{s}} * \frac{293,15\text{K}}{296,15\text{K}} * \frac{(4,98\text{bar})^2}{(5,00\text{bar})^2} * 5\%$$

$$q_{TL,H2,Jus} = 1,48E-4 \frac{\text{mbar}\cdot\text{l}}{\text{s}}$$

5.3.6 Datenerfassung

Die Datenerfassung erfolgt wie in Abschnitt 5.1 beschrieben einerseits über eine SPS, welche die Werte der MTE aufnimmt und andererseits über eine Auswerteelektronik (TGP262) mit serieller Schnittstelle für die Drucksensorik [Pfei21e]. Zur Aufzeichnung und Verarbeitung der Daten wird das grafische Programmiersystem LabVIEW verwendet. Ausgelesen werden alle Temperatur- und Druckmesswerte sekundlich, wobei das LabVIEW-Programm einen fließenden Mittelwert der Temperatursensoren T₁ bis T₈ bildet. Die Datenerfassung des Lecksuchers erfolgt alle 10 Sekunden lokal in dem Messgerät. Bei der Datenauswertung wird diese zeitlich unterschiedliche Diskretisierung zwischen der lokalen Datenerfassung des Lecksuchers und des LabVIEW Programms berücksichtigt. Dazu wird ein gleitender Mittelwert über 30 Minuten gebildet.

Der fließende Mittelwert der Temperaturen T_1 bis T_8 wird innerhalb eines Toleranzbandes von $\pm 1,0$ K gehalten (Abbildung 5.14). Dafür wurde ein Regler programmiert, mit welchem eine Schwankung von maximal $\pm 0,5$ K um den Sollwert erreicht wird.

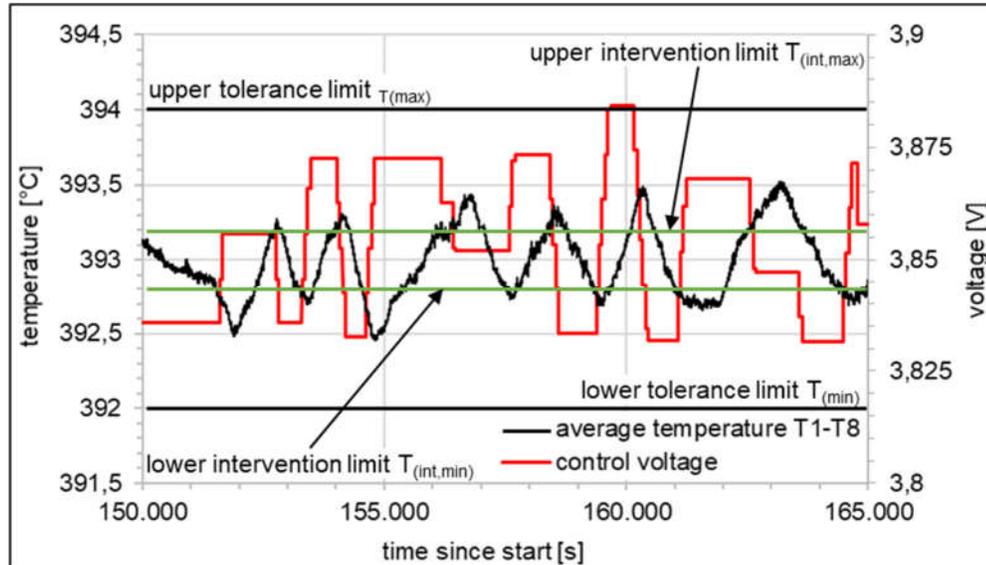


Abbildung 5.14, Ausschnitt des Regelverhaltens des Toleranzbandreglers, Ausschnitt der Rohdaten der Versuchsreihe fünf

Benötigt wird dieser Regler, da ein PI- oder PID-Regler die Steuerspannung des Stelltransformators stetig geringfügig verändern würde. Der im Stelltransformator verwendete Motor ist für eine Schaltspielfrequenz von einem Herz nicht ausgelegt. Diese Frequenz entspricht der Zykluszeit der Datenerfassung, was zu einer sekundlichen Betätigung des Stellmotors führen würde und somit eventuell zu einem frühzeitigen Versagen des Motors. Deshalb variiert der programmierte Regler maximal alle 60 Sekunden die Steuerspannung. Zu erkennen ist die Funktionsweise und die Reaktion des programmierten Reglers auf Temperaturschwankungen in Abbildung 5.14.

Die verwendete SPS beschränkt die Auflösung der MTE hardwareseitig auf 0,4 K, da die interne Datenverarbeitung keine höhere Auflösung zulässt [Vipa21]. Die Toleranz der MTE beträgt nach DIN EN 60584-2 [Tcme21] bei 393 °C $\pm 2,95$ °C mit einer Auflösung von 0,1 K (Tabelle 5.6).

Tabelle 5.6, Grenzabweichung der Mantelthermoelemente

temperature range [°C]	Uncertainty
-40 – 333	$\pm 2,5$
333 – 1.200	$\pm 0,0075 \times T$

Auf Grund dieser Unsicherheiten bei der Messung der Temperatur des HCEs, kommt es zu Messunsicherheiten bei der Bestimmung der Permeationsrate. Die tatsächliche Abweichung der mittleren Temperatur des Absorberrohrs ist auf Grund der begrenzten Anzahl an Messpunkten unbekannt. Eine detaillierte Betrachtung der auftretenden kombinierten Messunsicherheiten, auf Grund der Verkettung einzelner Störgrößen und der damit entstehenden kombinierten Messunsicherheit, wird in der Unsicherheitsbetrachtung in Abschnitt 6.2 dargestellt.

Um den systematischen Einfluss der Temperaturmessung auf das Messergebnis zu reduzieren, werden alle MTE kalibriert. Die Kalibrierung wird mit einem Blockkalibrator bei sechs verschiedenen Temperaturen durchgeführt. Dadurch kann der gesamte Messbereich von 293 °C bis 393 °C (Tabelle A.0.1, S.96) in 20 K Schritten berichtigt werden. Der Hersteller des Kalibrators gibt die Genauigkeit von MTE nach der Kalibrierung für 12 Monate mit $T_{T1-T8,Kalib} = \pm 0,12$ K an [Amet12]. Zusätzlich zu diesem Wert muss die hardwareseitige Auflösungsgenauigkeit der MTE berücksichtigt werden von $\pm 0,4$ K, daraus folgt nach Formel 5.16 die kombinierte Unsicherheit der Temperaturmessung der MTE [KiFr06, S.103]:

$$T_{T1-T8,Kalib,ges} = \sqrt{T_{T1-T8,Kalib}^2 + T_{T1-T8,Auflösung}^2} \approx \pm 0,42 \text{ K} \quad \text{Formel 5.16}$$

Alle Kalibrierfaktoren sind im Programmiersystem LabVIEW hinterlegt und werden direkt auf die Messerwerte angewendet. Die Kalibrierung erfolgt im einbaufertigen Zustand (Abbildung 5.6, S.34) zusammen mit der Messdatenerfassung, sodass die systematischen Unsicherheiten der Datenerfassung mit erfasst werden und ausschließlich Abweichungen durch die mechanische Montage der Sensoren verbleiben .

6 Versuchsauswertung

6.1 Darstellung der Ergebnisse

Die Leckrate J_{pV} wird über den Lecksucher in der Einheit mbar·l/s gemessen und aufgezeichnet, wobei der Index „pV“ die Einheit der Größe im Zähler, als Druck mal Volumen angibt. Das in Abschnitt 4 definierte Ergebnis soll als Stoffstrom in $\mu\text{mol/h}$ angegeben werden, da die Einheit mbar·l/s nur in Zusammenhang mit der Gastemperatur des geprüften Gases, sowohl bei der Messung, als auch bei der Kalibrierung, eine vergleichbare Aussage liefert [Ehr198, Solo86]. Deshalb müssen folgende Umrechnungsschritte erfolgen:

$$J_{pV} \left[\text{mbar} \cdot \frac{\text{l}}{\text{s}} = 10^2 \cdot \frac{\text{N}}{\text{m}^2} \cdot 10^{-3} \cdot \frac{\text{m}^3}{\text{s}} = 10^{-1} \cdot \frac{\text{kg}}{\text{m} \cdot \text{s}^2} \cdot \frac{\text{m}^3}{\text{s}} \right] \quad \text{Formel 6.1}$$

$$J_{pV} \left[10^{-1} \cdot \frac{\text{kg} \cdot \text{m}^2}{\text{s}^2} \cdot \frac{1}{\text{s}} = 10^{-1} \cdot \text{J} \cdot \frac{1}{\text{s}} = 10^{-1} \cdot \frac{\text{J}}{\text{s}} \right]$$

$$J_{pV} \left[\frac{\text{mbar} \cdot \text{l}}{\text{s}} \right] = 10^{-1} \cdot J_{pV} \left[\frac{\text{J}}{\text{s}} \right]$$

Unter Annahme der Gültigkeit des idealen Gasgesetzes wird die allgemeine Gasgleichung verwendet. Wird dieses nach der Stoffmenge umgestellt (Formel 6.3) und auf die Zeit bezogen, folgt der Stoffstrom J_n (Formel 6.4). Wobei der Index „n“ die Stoffmenge im Zähler der Einheit bezeichnet.

$$p \cdot V = n_i \cdot R_M \cdot T \quad \text{Formel 6.2}$$

$$n_i = \frac{p \cdot V}{R_M \cdot T} \quad \text{Formel 6.3}$$

$$\frac{n_i}{\tau} = \frac{p \cdot V}{\tau} \cdot \frac{1}{R_M \cdot T} = J_n \quad \text{Formel 6.4}$$

Wird nun die Leckrate J_{pV} (Formel 6.5) als Druckverlust pro Zeit, auf ein Volumen bezogen (Formel 6.4), kann es nach Formel 6.6 geschrieben werden.

$$J_{pV} = \frac{p \cdot V}{\tau} \quad \text{Formel 6.5}$$

$$J_n = 10^{-1} \cdot J_{pV} \cdot \frac{1}{R_M \cdot T} \left[\frac{\text{J}}{\text{s}} \cdot \frac{\text{mol} \cdot \text{K}}{\text{J} \cdot \text{K}} = \frac{\text{mol}}{\text{s}} \right] \quad \text{Formel 6.6}$$

Durch die Einheitenumrechnung aus Formel 6.1 und weiterer Einheiten Umrechnungen (Formel 6.7), folgt daraus für die Umrechnung des Messwertes der Leckrate in mbar·l/s,

hin zu einem Stoffstrom in $\mu\text{mol/h}$ die Formel 6.8. Demnach wird die Leckrate durch die universelle Gaskonstante und die individuelle Gastemperatur während der Messwerterfassung dividiert.

$$J_n = 10^{-1} * J_{pV} * \left[\frac{J}{\text{Ls}} \right] * \frac{1}{R_M * \left[\frac{J \cdot K}{\text{mol}} \right] * T * [K]} * 10^6 * \left[\frac{\mu\text{mol}}{\text{mol}} \right] * 3,6 * 10^3 * \left[\frac{\text{s}}{\text{h}} \right] \quad \text{Formel 6.7}$$

$$J_n = 3,6E8 * \frac{J_{pV}}{R_M * T_{Gas}} \left[\frac{\mu\text{mol}}{\text{h}} \right] \quad \text{mit} \quad J_{pV} \text{ in } \left[\frac{\text{mbar} \cdot \text{l}}{\text{s}} \right] \quad \text{Formel 6.8}$$

6.1.1 Indirekte Messung

Wie in Abschnitt 5.2 definiert werden zunächst die Referenzwerte der indirekten Messung erfasst. Das Vakuum wird hierbei mit der zusätzlichen Vakuumpumpstation erzeugt, wobei die Ventile V2 und V8 geöffnet sind und das Ventil V1 geschlossen ist (Abbildung 5.3, S.28). Das Absorberrohr wird zunächst so lange bei der individuellen Temperatur der Messreihe evakuiert, bis sich ein statischer Druck unter $5E-6$ mbar eingestellt hat. Bleibt der vom Sensor PI-03 gemessene Druck für mehr als 2 h konstant und unter dieser Grenze, dann wird der Drucksensor PI-02 über einen Taster am Sensor auf dessen Nullpunkt justiert. Anschließend wird das Ventil V2 geschlossen, womit der Ringraum von dem Unterdruckerzeuger abgeriegelt ist und der Druck im System steigt.

Der absolute Druck im Ringraum beträgt zu Beginn aller Messreihen der indirekten Referenzmessungen weniger als $2E-5$ mbar und liegt somit unter der unteren Detektionsgrenze des Drucksensors PI-02, weshalb bei erstmaligem Überschreiten dieser Grenze die Auswertung der Druckanstiegskurven beginnt. Der Druckanstieg wird anschließend über die in Tabelle 5.2 (S.30) definierte Zeit erfasst. Nach Ablauf der Messzeit wird das Ventil V2 für 30 bis 60 Minuten geöffnet, die TMP mit dem Ringraum verbunden, bis der Druck im Ringraum erneut auf unter $5E-6$ mbar fällt und konstant bleibt, bevor eine weitere Druckanstiegsmessung begonnen werden kann.

In Abbildung 6.1 sind die Messungen der Messreihe ohne H_2 (Referenzmessungen) im Absorberrohr bei einer Absorberrohrtemperatur von $393 \text{ }^\circ\text{C}$ dargestellt. Es ist zudem der sich daraus ergebende mittlere Druckanstieg (schwarz) und der erwartete Druckanstieg bei anliegendem H_2 im Absorberrohr aufgetragen (grün). Der berechnete Verlauf des Druckanstiegs ergibt sich aus dem gemessenen mittleren Druckanstieg und der erwarteten H_2 -Permeationsrate mit einer Barrierschicht bei 2 %iger Reduktion, in Abhängigkeit des Drucks im Ringraum (Formel 3.16, S.19), sowie einer Reduktion der Permeation durch die Barrierschicht auf 2 % des Wertes für unbeschichteten Absorber-Stahl (Ta-

belle A.0.1, S.96). Die Druckverläufe der Druckanstiegskurven vier und fünf zeigen Abweichungen in deren Verlauf, im Vergleich zu den restlichen Verläufen. Da nicht eindeutig zu erklären ist, weshalb diese Abweichungen aufgetreten sind, werden die Messergebnisse nicht berichtet.

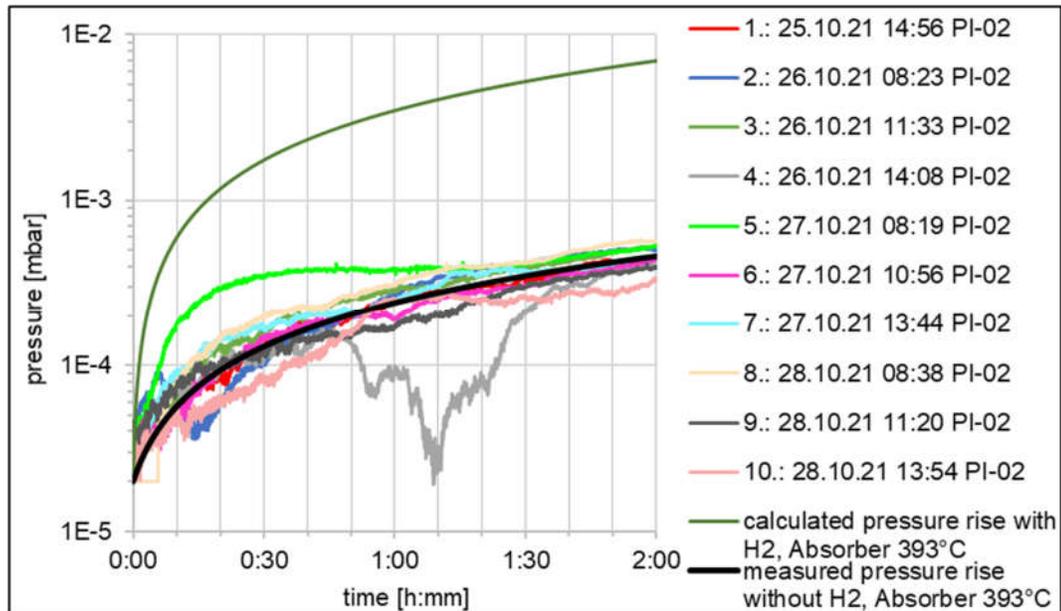


Abbildung 6.1, indirekte Referenzmessungen des Druckanstiegs im Ringraum, bei 393 °C des Absorberrohrs, ohne H₂ im Absorberrohr

Berechnet wird die mittlere Leckrate der Messreihen $\bar{J}_{pV,ind,i}$ nach Formel 6.9, wobei die Indices „ind“ und „i“ den bereits bekannten Index „pV“ erweitern und auf die individuelle Druckanstiegsmessung der Indirekten Messreihe beziehen. Dabei wird die mittlere Steigung \bar{m}_i der einzelnen Druckanstiegsgeraden mit dem Volumen des Ringraums und der angeschlossenen Verrohrung multipliziert (Tabelle A.0.1, S.96).

Die Berechnung des Permeationsstroms des indirekten Messverfahrens erfolgt über Formel 6.8 (Umrechnung mbar·l/s in $\mu\text{mol}/\text{h}$) und Formel 6.9. Zusammengesetzt folgt daraus Formel 6.10.

$$\bar{J}_{pV,ind,i} = \bar{m}_i * (V_{Ring} + V_{Rohr,ind}) \left[\frac{\text{mbar} \cdot \text{l}}{\text{s}} \right] \quad \text{Formel 6.9}$$

$$J_{H_2,ind,i} = 3,6E8 * \frac{\bar{m}_i * (V_{Ring} + V_{Rohr,ind})}{R_M * \bar{T}_{Gas,ges,i}} \left[\frac{\mu\text{mol}}{\text{h}} \right] \quad \text{Formel 6.10}$$

Wie in Abschnitt 5.1 beschrieben, wird das Temperaturprofil des Glashüllrohrs über die Thermoelemente an dessen Oberfläche erfasst. Die Temperatur des Absorberrohrs über die MTE im Inneren des Absorberrohrs und die Temperatur der Vakuumverrohrung über

ein MTE am Drucksensor PI-02. Mit diesen Messwerten werden die mittleren Gastemperaturen im Gesamtsystem während der Druckanstieversuche über ein 3D-Temperaturmodell angenähert. Diesem Modell liegt die Annahme zugrunde, dass bei homogener Druckverteilung und variierender Temperatur die Dichte des Gases und somit die Stoffmenge pro Volumen variieren muss. Deshalb wird jedem Volumenelement im Ringraum eine Stoffmenge und eine dementsprechende Temperatur zugeordnet, diese auf die gesamte Stoffmenge im System bezogen und somit deren Anteil an der gesamten mittleren Temperatur bestimmt.

Zur Erstellung dieses Modells wird ein linearer Temperaturabfall zwischen dem Absorberrohr und dem Glashüllrohr in radialer Richtung angenommen. Im Weiteren wird die mittlere Gastemperatur, über den Anteil des Gases im Ringraum und in der Verrohrung bestimmt. Dazu wird die ideale Gasgleichung nach der Stoffmenge umgestellt und für jedes Element, des radialen Temperaturverlaufs i und des axialen Temperaturverlaufs j , des HCEs angewendet (Formel 6.11).

$$n_{i,j} = \frac{p_{PI-02} * V_{i,j}}{T_{i,j} * R_M} \text{ [mol]} \quad \text{Formel 6.11}$$

Die Temperatur $T_{i,j}$ wird über den axialen und radialen Verlauf des HCEs berechnet (Formel 6.12). Der Ringraum des Absorbers wird dazu radial in N_{rad} Schichten und axial in N_{ax} Abschnitte unterteilt. Das Volumen $V_{i,j}$ wird analog dazu nach Formel 6.14, über den axialen und radialen Verlauf des HCEs berechnet.

$$T_{i,j} = T_{i-1,j} * \Delta r_{Schicht} * \frac{T_{Abs,j} - T_{GH,j}}{r_{I,GH,i} * r_{A,Abs,i}} \text{ [K]} \quad \text{Formel 6.12}$$

mit
$$\Delta r_{Schicht} = \frac{r_{I,GH} - r_{A,Abs}}{N_{rad}} = \frac{5,98E-2 \text{ m} - 3,48E-2 \text{ m}}{100} = 2,5E-6 \text{ [m]} \quad \text{Formel 6.13}$$

$$V_{i,j} = \Delta l_{eff} * \frac{T_{Abs,j} - T_{GH,j}}{r_{I,GH,i} * r_{A,Abs,i}} \text{ [m]} \quad \text{Formel 6.14}$$

mit
$$\Delta l_{eff} = \frac{l_{eff}}{N_{ax}} = \frac{4,055}{405} = 1,001E-2 \text{ [m]} \quad \text{Formel 6.15}$$

Auf Grund des inhomogenen Temperaturprofils des HCEs, wessen Ursache in Kapitel 5.3.3 näher beschrieben ist, wird der axiale Verlauf der Absorbentemperatur T_j mit einer mathematischen Funktion angenähert. Durch empirische Untersuchungen verschiedener polynomischer Regressionsverläufe, zwischen dem ersten und dem fünfzehnten

Grad, stellt sich der Regressionsverlauf des zehnten Grades als beste Näherung für den Verlauf zwischen den MTE T_1 bis T_8 heraus (Formel 6.18).

Der Temperaturverlauf zwischen den jeweils äußeren MTE (T_1 und T_8) hin zu den Enden des HCEs wird an die Temperaturmessung mittels der Infrarotkamera angepasst (Abbildung 5.11, S.38). Dazu wird zwischen T_8 und dem Anfang des Ringraums die Exponentialfunktion der Formel 6.17 und zwischen T_1 und dem Ende des Ringraums die lineare Funktion der Formel 6.19 verwendet. Daraus resultiert die abschnittsweise definierte Funktion T_j (Formel 6.16).

$$T_j = \begin{cases} T_{j,1-2} & , l_1 \leq l < l_2 \\ T_{j,2-3} & , l_2 \leq l < l_3 \\ T_{j,3-4} & , l_3 \leq l \leq l_4 \end{cases} \quad \text{Formel 6.16}$$

mit $l_1 = 0,08 \text{ m}, l_2 = 0,47 \text{ m}, l_3 = 3,81 \text{ m}, l_4 = 4,14 \text{ m}$

$$T_{j,1-2} = (a_{1,0} + a_{1,1} * l^{a_{1,2}}) * a_{1,3} \quad \text{Formel 6.17}$$

$$T_{j,2-3} = a_{2,0} + a_{2,1} * l + a_{2,2} * l^2 + a_{2,3} * l^3 + a_{2,4} * l^4 + a_{2,5} * l^5 + a_{2,6} * l^6 + a_{2,7} * l^7 + a_{2,8} * l^8 + a_{2,9} * l^9 + a_{2,10} * l^{10} \quad \text{Formel 6.18}$$

$$T_{j,3-4} = a_{3,0} - \frac{a_{3,0} - a_{3,1}}{l_3 - l_4} * (l_3 - l_i) \quad \text{Formel 6.19}$$

wobei $a_i \in \mathbb{R} \wedge l \{l \in \mathbb{N}_0 \wedge l_1 \leq l \leq l_4\}$

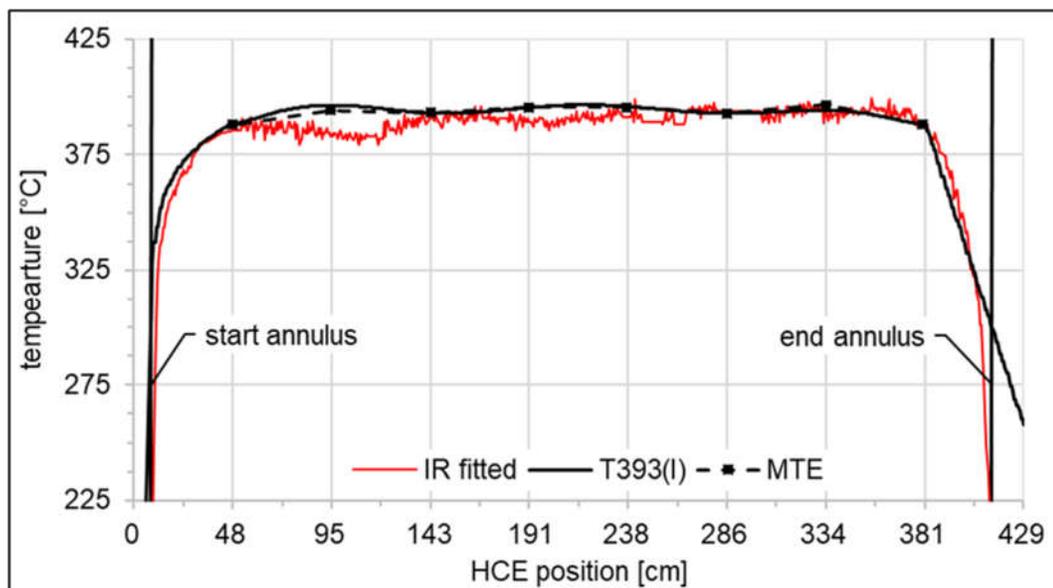


Abbildung 6.2, Temperaturverlauf der Messreihe $\vartheta = 393 \text{ °C}$, mit dessen angenäherter Temperaturverlaufskurve $T_{393(l)}$

Beispielhaft wird die Temperaturmodellierung für die Messreihe fünf bei einer Absorberrohrtemperatur von 393 °C durchgeführt. Die Koeffizienten des Regressionspolynoms und der Exponentialfunktion werden mit der Datenauswertefunktion von EXCEL [Vohn19, S.416–419] bestimmt. Die Werte sind für alle Versuchsreihen in Tabelle A.0.8 (S.101) festgehalten. Eingesetzt in Formel 6.16 ergeben diese die Temperaturverlaufsfunktion in Abbildung 6.2 (schwarz). Der Verlauf dieser Funktion entspricht in guter Näherung dem Verlauf der Temperaturen der MTE, sowie hin zu den Enden des HCEs dem Verlauf der Infrarotmessung (rot).

An Hand diesen Temperaturverlaufs kann der Anteil der mittleren Gastemperatur im Ringraum von der gesamten mittleren Gastemperatur mit der Formel 6.20 angenähert und auf die gesamte Stoffmenge im System bezogen werden.

$$\bar{T}_{Gas, Ring} = \sum_{j=1}^{N_{ax}} \sum_{i=1}^{N_{rad}} \left(\frac{n_{i,j} * T_{i,j}}{n_{ges}} \right) \quad \text{Formel 6.20}$$

mit $n_{ges} = n_{i,j} + n_{Rohr}$ Formel 6.21

mit $n_{Rohr} = \frac{p_{PI-02} * V_{Rohr}}{T_{Rohr} * R_M}$ Formel 6.22

$$\bar{T}_{Gas, Rohr} = \frac{n_{Rohr} * T_{Rohr}}{n_{ges}} \quad \text{Formel 6.23}$$

$$\bar{T}_{Gas, ges} = \bar{T}_{Gas, Ring} + \bar{T}_{Gas, Rohr} \quad \text{Formel 6.24}$$

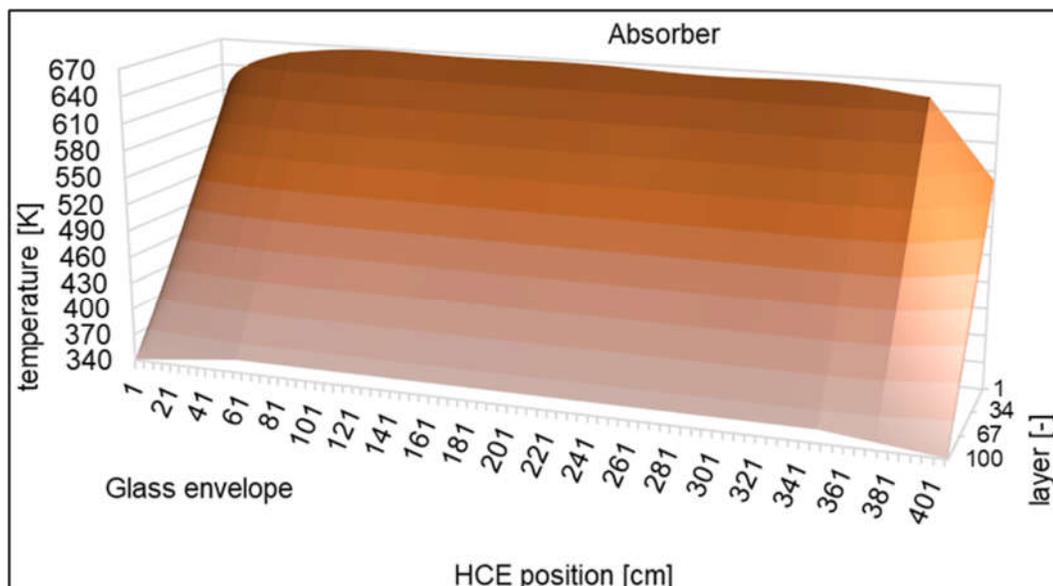


Abbildung 6.3, Verteilung der Gastemperatur im Ringraum während der indirekten Messung der Versuchsreihe fünf

Der Anteil der Gastemperatur in der Verrohrung an der gesamten mittleren Gastemperatur wird mit der Formel 6.23 berechnet. Womit sich eine gesamte mittlere Gastemperatur bei 393 °C des Absorberrohrs von 196,4 °C ergibt. Aus dieser Betrachtung folgt die Abbildung 6.3, worin die Schicht eins der Z-Achse unmittelbar an der äußeren Mantelfläche des Absorberrohrs anliegt und die Schicht 100 an der äußeren Mantelfläche des Glashüllrohrs. Die X-Achse entspricht analog zu den vorangestellten Abbildungen dem Verlauf über das HCE (Abbildung 5.2, S.26). An der Y-Achse kann die Temperatur des Volumenelements abgelesen werden.

Im Weiteren wird berücksichtigt, dass die Gastemperatur während der indirekten Messung im System ansteigt. Dazu wird der Mittelwert zwischen der Anfangs- und der Endtemperatur im System gebildet. Es werden die Temperaturen des Glashüllrohrs und der Messwerte des Sensor PI-02, am Ende der Messung berücksichtigt. Alle weiteren Parameter bleiben konstant. Daraus folgt eine über den Versuchszeitraum gemittelte mittlere Gastemperatur im gesamten, abgeriegelten System, von 212 °C während der Versuchsreihe fünf.

Diese Berechnung wird analog für alle Messreihen durchgeführt und die Ergebnisse in Tabelle 6.1 festgehalten. Die Parameter der Berechnungen sind Tabelle A.0.3 und Tabelle A.0.5 (S.98) zu entnehmen. Die jeweilige relative empirische Standardabweichung σ_i ergibt sich aus den Wiederholungen der einzelnen Messungen und deren Mittelwert nach DIN 1319 [Din96, S.5] (Formel 6.25).

Tabelle 6.1, Messwerte der indirekten Messung mittels des Druckanstieg-Verfahrens, Gegenüberstellung der Messungen ohne- und mit H₂ im Inneren des Absorberrohrs

without Hydrogen					with Hydrogen			
absorber temperature [°C]	material flow [μmol/h]	avg. temp. sys. [°C]	σ_i of test series	repetitions and duration	material flow [μmol/h]	avg. temp. sys. [°C]	σ_i of test series	repetitions and duration
393	1,79E-1	200,6	22,7 %	10x2 h	104,4	212,1	1,1 %	4x45 min
354,6	5,15E-2	179,0	19,7 %	10x2 h	52,8	188,2	0,5 %	7x1 h
320,3	2,15E-2	161,8	29,4 %	5x4 h	25,0	171,1	3,1 %	5x2 h
289,6	1,27E-2	146,1	11,1 %	5x6-16 h	12,3	153,3	1,1 %	5x2 h

$$\sigma_i = \frac{1}{\bar{J}_{pV,ind,i}} * \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}} * 100\% \quad \text{Formel 6.25}$$

In Abbildung 6.4 sind die Messreihen der Versuchsreihe fünf dargestellt. Die Messreihen wurden nach circa 45 Minuten beendet, da der Druck im Ringraum über 1E-1 mbar stieg

und der Drucksensor PI-02, welcher für die Erfassung des Druckanstiegs verwendet wird, lediglich Drücke bis $1,1E-1$ mbar erfasst. Der Druckanstieg übertrifft den erwarteten Anstieg, mit einer 2 %igen Barrierschicht, um das 26-Fache, weshalb die Obergrenze des Drucksensors bereits nach etwa einem Drittel der geplanten Messdauer erreicht wird.

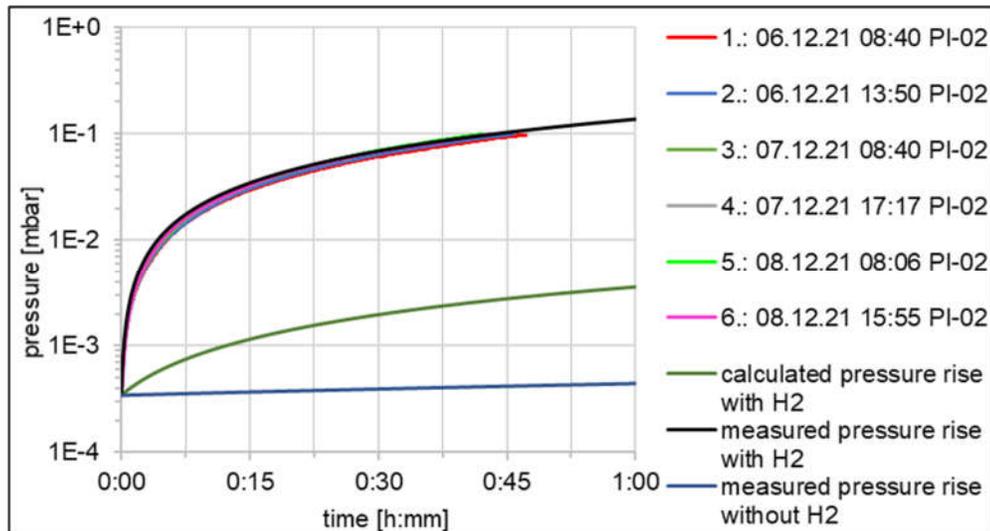


Abbildung 6.4, indirekte Messungen des Druckanstiegs im Ringraum der Versuchsreihe fünf

Der Versuchsablauf mit H_2 im Absorberrohr fand analog zu den Referenzmessungen statt. Nach Erreichen einer konstanten H_2 -Permeationsrate durch das Absorberrohr wurde regelmäßig der Druckanstieg im Ringraum gemessen. Die Messwerte der Messreihen der indirekten Messung mit und ohne H_2 im Absorberrohr sind in Abbildung 6.5 dargestellt. Der Verlauf der H_2 -Permeationsraten beziehungsweise der Leckage (blau) ist dabei über die mittlere Absorberrohrtemperatur dargestellt. Mittels der schwarzen

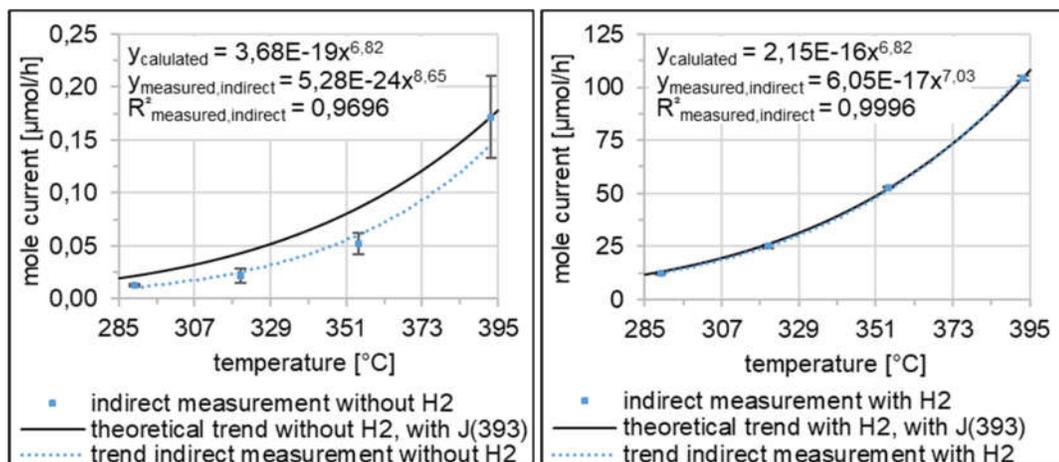


Abbildung 6.5, H_2 -Permeationsrate der indirekten Messung über die Absorberrohr-Temperatur, links: ohne H_2 im Absorberrohr, rechts: mit H_2 im Absorberrohr

Linie ist jeweils der erwartete Verlauf der Messwerte zueinander dargestellt. Dieser gibt den Messwert bei 393 °C des Absorberrohrs wieder und in Abhängigkeit der Absorberrohrtemperatur, sowie unter Berücksichtigung der Formel 3.15 (S.18) den theoretischen Verlauf der weiteren Erwartungswerte. Die eingetragenen Standardabweichungen der Messwerte sind Tabelle 6.1 zu entnehmen.

Mit den erfassten Messwerten wird durch Umstellen der Formel 3.15 nach der Permeabilität (Formel 6.26), diese für die Messreihen mit H₂ im Absorberrohr berechnet. Zudem wird die Aktivierungsenergie der Permeation durch Umstellen der Formel 3.14 berechnet (Formel 6.27). Mit den Messwerten aus Tabelle 6.1, Tabelle A.0.4 und Tabelle A.0.5 (S.98) folgen daraus die Ergebnisse der Permeabilität und der Aktivierungsenergie der H₂-Permeation durch das Absorberrohr, basierend auf den Messergebnissen der indirekten Messung (Tabelle 6.2).

$$\Phi_{H_2,ind,i} = \frac{J_{H_2,ind,i} \cdot (D_{Abs} - d_{Abs})}{2 \cdot \pi \cdot d_{Abs} \cdot l_{eff} \cdot (\sqrt{p_{per} \cdot x_{H_2,per}} - \sqrt{p_{Ring}})} \left[\frac{mol}{m \cdot s \cdot \sqrt{Pa}} \right] \quad \text{Formel 6.26}$$

$$E_{A,ind,i} = -R_M \cdot T_i \cdot \ln \left(\frac{\Phi_{H_2,ind,i}}{\Phi_{H_2,0,ind}} \right) \left[\frac{mol}{m \cdot s \cdot \sqrt{Pa}} \right] \quad \text{Formel 6.27}$$

Tabelle 6.2, Permeabilität und Aktivierungsenergie der Permeation des untersuchten HCEs auf Basis der indirekten Messung

test series number	unit	5	6	7	8
permeability	[mol/(m·s·Pa ^{0.5})]	1,53E-12	7,71E-13	3,66E-13	1,80E-13
activation energy of permeation	[J/mol]	64.774	64.596	64.753	64.717

Durch das Auftragen der Werte aus Tabelle 6.2 in ein Arrhenius-Diagramm (Abbildung 6.18) kann darüber der Permeationskoeffizient der H₂-Permeation durch den Absorber graphisch bestimmt werden (blau). Dabei wird der Wert des Ordinatenschnittpunktes der Regressionsfunktion extrapoliert. Der Permeationskoeffizient von $\Phi_{H_2,0,ind} = 1,83E-7$ mol/(m·s·Pa^{0.5}) ist unmittelbar der Regressionsfunktion zu entnehmen, denn am Ordinatenschnittpunkt nimmt der Term der Exponentialfunktion den Wert eins an. Die schwarze Funktion entspricht dem Verlauf für Receiverstahl ohne einer Barrierschicht und die grüne Funktion dem Verlauf von Receiverstahl mit einer Barrierschicht bei einer Reduktion der Permeation auf 2 % des Ausgangswertes [Schä08, S.61–62].

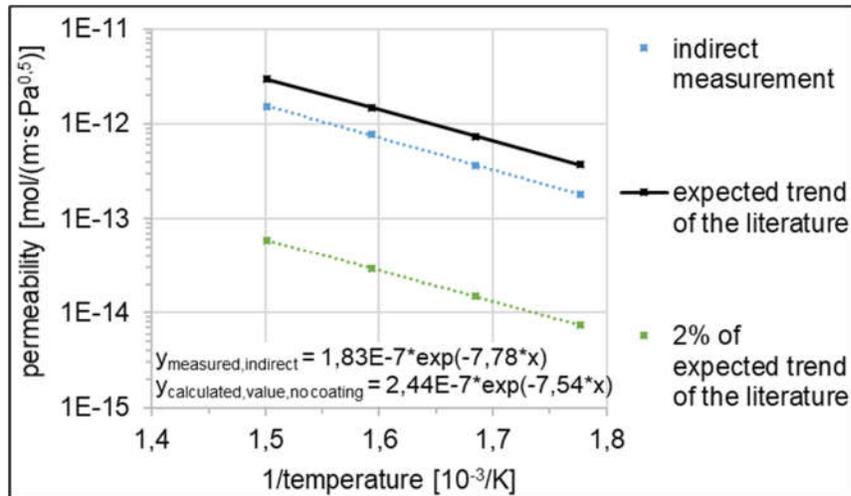


Abbildung 6.6, Arrhenius-Diagramm der indirekten Messung mit dem berechneten Verlauf mit und ohne Barrierschicht

6.1.2 Direkte Messung

Die direkte Messmethode über den Lecksucher erfasst in 10 Sekunden Intervallen die H_2 -Permeationsrate kontinuierlich über die Zeit. Auf Grund dieses Verlaufs, ist es möglich auf den Sättigungszustand der Absorberwand mit H_2 zu schließen und somit die Zeitverzögerung der Permeation zu erfassen. Der Zustand eines konstanten H_2 -Stoffstroms ist erreicht, sobald die H_2 -Permeationsrate statisch ist. Die gemessene und die berechnete Zeitverzögerung der Permeation ist in Tabelle 6.3 dargestellt. Nach Erreichen des statischen Zustands, wird die erste indirekte Messung initiiert durch schließen des Ventils V1, wie in Abschnitt 6.1.1 beschrieben. Während dieses Wechsels der Messmethode ist der Lecksucher nicht an den Ringraum gekoppelt. Diese Unterbrechung der Messung mit dem Lecksucher wird genutzt, um die Justierung des Messgeräts durchzuführen. Dazu wird das Ventil V3 geöffnet, über den Druckminderer PIC-01 der Nenndruck

Tabelle 6.3, Zeitverzögerung der H_2 -Permeation auf Basis der Messreihen 5 – 8

test series number	unit	5	6	7	8
calculated time lag of diffusion	[hh:mm]	19:08	34:40	62:50	113:52
measured time lag of diffusion	[hh:mm]	20:00	20:10	68:30	90:00
deviation ¹⁾	[%]	4,57	-42,30	9,03	-20,96

1) $\frac{d\tau_{berechnet} - d\tau_{gemessen}}{d\tau_{berechnet}} * 100\%$

des Prüfgases eingestellt und der Messwert des Lecksuchers dokumentiert (siehe Abschnitt 5.3.5). Diese Justierung des Lecksuchers wurde jeweils drei Mal wiederholt, um die Messwerte statistisch abzusichern, wobei die Messwerte jeweils ohne Abweichung zueinander übereinstimmten und somit als wiederholbar angenommen werden können.

Umgerechnet wird die von dem Lecksucher erfasste Leckrate mittels Formel 6.8, wobei die Gastemperatur der Temperatur des Gases während der Justierung entspricht.

Die Referenzwerte (ohne H₂) der direkten Versuchsreihen sind in Tabelle 6.4 aufgelistet und in Abbildung 6.7 über die roten Markierungen dargestellt. Der rot gepunktete Verlauf zeigt die exponentielle Trendlinie der Messwerte. Über den schwarzen Verlauf ist, analog zu Abbildung 6.5, der erwartete Verlauf der Messwerte zueinander dargestellt. Die relative Standardabweichung entspricht der Abweichung des Messwertes des Lecksuchers, auf Grund dessen Auflösungsgenauigkeit von einer Nachkommastelle des jeweiligen Messwertes.

Tabelle 6.4, Messwerte der direkten Messung mittels des Lecksuchers, Gegenüberstellung der Messungen ohne- und mit H₂-Permeation

absorber temperature [°C]	without hydrogen		with hydrogen	
	Leakage rate [μmol/h]	σ _i of resolution accuracy [%]	Leakage rate [μmol/h]	σ _i of resolution accuracy [%]
393	0,28	10,0	168,1	3,2
354,6	0,18	1,5	84,6	7,1
320,3	0,15	1,9	42,0	1,6
289,6	0,14	2,1	21,3	2,8

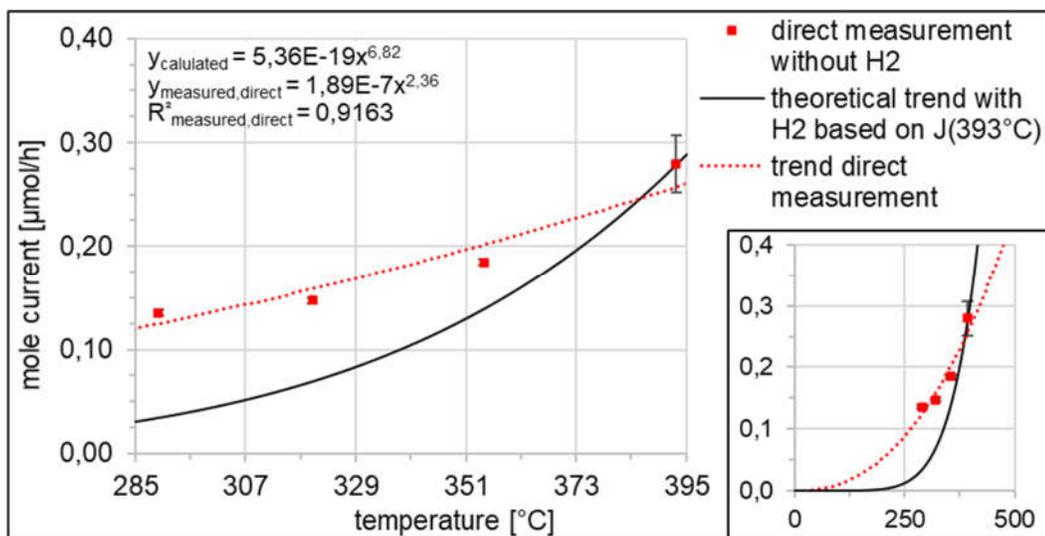


Abbildung 6.7, H₂-Permeationsrate der direkten Messung über die Absorberrohr-Temperatur, ohne H₂ im Absorberrohr

Wie in Abbildung 6.8 dargestellt entsteht durch diesen Messablauf ein unberichtigter Verlauf der H₂-Permeationsrate des direkten Messverfahrens (gelb). Die Messwerte des indirekten Messverfahrens (blau) sind zwischen den Messpunkten zur Veranschaulichung mit einem linearen Verlauf versehen. Unter Berücksichtigung der Messwerte der

Justierung nach Formel 5.15, in Kombination mit Formel 6.28, entsteht der berichtigte Verlauf der H₂-Permeationsrate (rot).

$$q_{LS,H2,berichtigt} = q_{LS,H2,ist} * \frac{q_{TL,H2,berechnet}}{\bar{q}_{LS,TL,H2,ist}} \quad \text{Formel 6.28}$$

Der Abbildung 6.8 sind überdies die H₂-Permeationsraten für Receiverstahl ohne eine Barrierschicht (schwarz), sowie für Receiverstahl mit einer Barrierschicht (schwarzstrich), zu entnehmen.

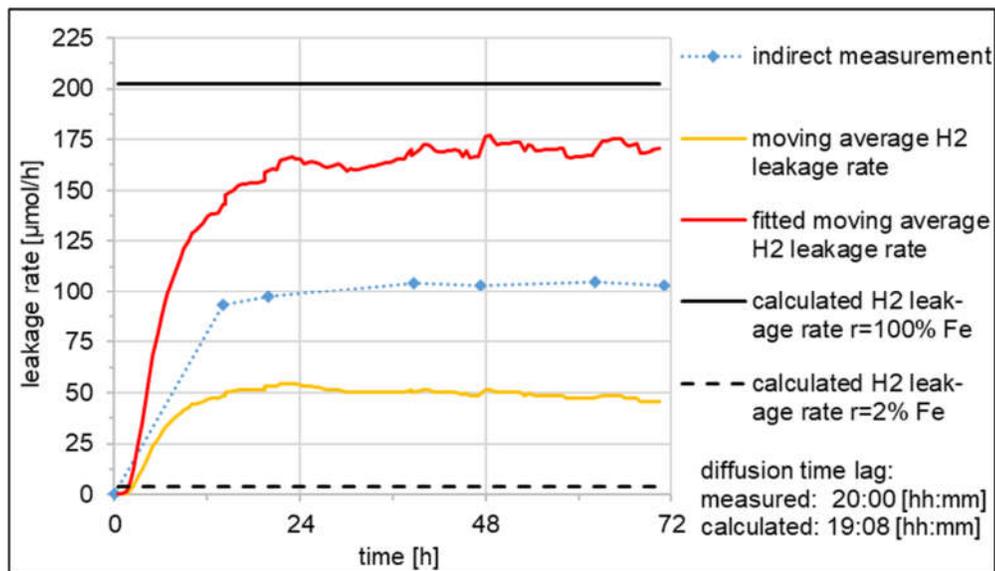


Abbildung 6.8, direkte und indirektes Messergebnis der H₂-Permeationsrate, bei 393 °C des Absorberrohrs, mit H₂ im Absorberrohr, Versuchsreihe fünf

Die Messergebnisse der direkten Messung, mit H₂ im Absorberrohr (rot), sind in Abbildung 6.9 dargestellt. Der Verlauf der H₂-Permeationsraten ist dabei über die mittlere Absorberrohrtemperatur dargestellt. Mittels der schwarzen Linie ist der erwartete Verlauf der Messwerte zueinander dargestellt. Dieser gibt den Messwert bei 393 °C des Absorberrohrs wieder und in Abhängigkeit der Absorberrohrtemperatur und unter Berücksichtigung der Formel 3.15 (S.18) den erwarteten Verlauf über die dargestellten Absorberrohrtemperaturen. Die eingetragenen Messwerte und deren Standardabweichungen sind Tabelle 6.4 zu entnehmen.

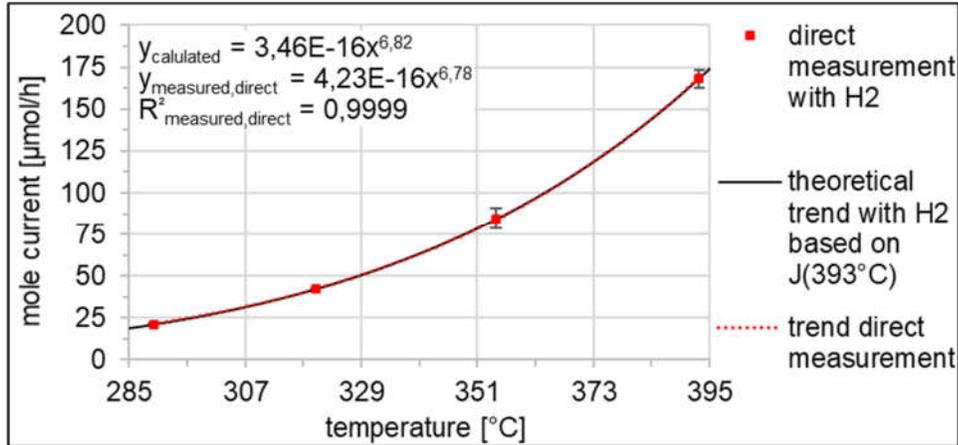


Abbildung 6.9, H₂-Permeationsrate der direkten Messung über die Absorberrohr-Temperatur, mit H₂ im Absorberrohr

Analog der Berechnung der Permeabilität und der Aktivierungsenergie der Permeation nach Formel 6.26 und Formel 6.27, in Abschnitt 6.1.1, folgen die Ergebnisse dieser berechneten Werte für die direkte Messung in Tabelle 6.5, unter Verwendung der Messwerte aus Tabelle 6.4 (S.57), Tabelle A.0.4 (S.98) und Tabelle A.0.5 (S.98).

Tabelle 6.5, Permeabilität und Aktivierungsenergie der Permeation des untersuchten HCEs auf Basis der direkten Messung

test series number	unit	5	6	7	8
permeability	[mol/(m·s·Pa ^{0,5})]	2,46E-12	1,24E-12	6,14E-13	3,11E-13
activation energy of permeation	[J/mol]	62.429	62.411	62.461	62.413

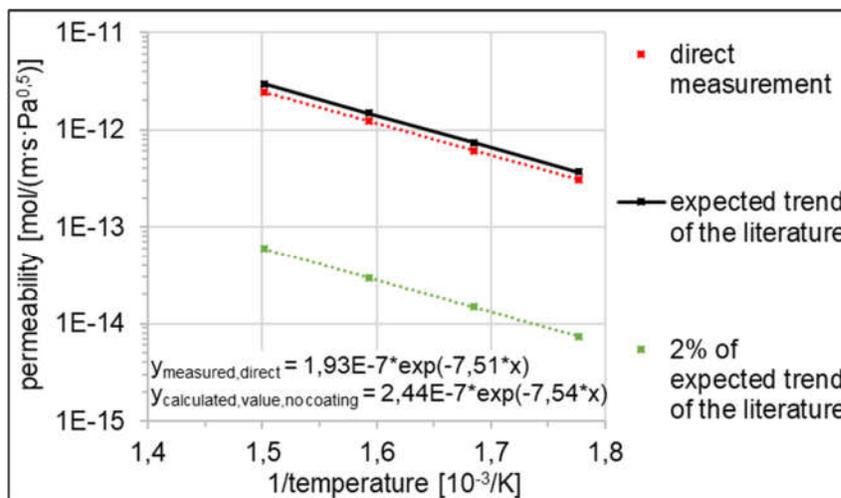


Abbildung 6.10, Arrhenius-Diagramm der direkten Messung mit dem erwarteten Verlauf mit und ohne Barrierschicht

Die Werte aus Tabelle 6.5 werden in ein Arrhenius-Diagramm (Abbildung 6.10) aufgetragen, um den Permeationskoeffizienten der H₂-Permeation durch das Absorberrohr auf

Basis der Messergebnisse der direkten Messung zu bestimmen. Dieser beträgt $\Phi_{H_2,0,dir} = 1,93E-7 \text{ mol}/(\text{m}\cdot\text{s}\cdot\text{Pa}^{0,5})$. Die schwarze Funktion entspricht dem Verlauf für Receiverstahl ohne einer Barrierschicht und die grüne Funktion dem Verlauf von Receiverstahl mit einer Barrierschicht bei einer Reduktion der Permeation auf 2 % des Ausgangswertes [Schä08, S.61–62].

6.2 Unsicherheitsbetrachtung

Der in Kapitel 3.3.2 beschriebene Permeationsprozess von H_2 aus dem Ringraum in die Atmosphäre wurde analytisch betrachtet. Ein Einfluss auf die Messergebnisse ist nicht zu erwarten, da die Kombination der niedrigen Glashüllrohrtemperaturen und der niedrigen Permeabilitätskonstante des Glashüllrohres hin zu sehr niedrigen H_2 -Permeationsraten führt. Auf Grund dessen wird im Folgenden die mit diesem Permeationsprozess auftretende Unsicherheit auf die Messergebnisse nicht weiter berücksichtigt.

6.2.1 Erwartete Permeationsrate

Die Unsicherheit der erwarteten Permeationsrate des Absorberrohrs basiert auf den Messunsicherheiten der Einflussgrößen auf die H_2 -Permeation. Somit sind die im Folgenden berechneten zufälligen Messunsicherheiten als Schwankung des Versuchsaufbaus des PermRECs zu verstehen, womit die Messergebnisse der direkten und indirekten Messung zusätzlich zu deren Messunsicherheiten behaftet sind.

Im Folgenden beziehen sich die absoluten Zahlenwerte auf die erwartete Permeationsrate reinen Receiverstahls, ohne eine eventuell vorhandene Barrierschicht. Die Standardmessunsicherheit u der erwarteten Permeationsrate, anhand der aufgenommenen Einflussgrößen e_i , ergibt sich aus Formel 6.29 nach DIN 1319 [Din96, S.13–14] beziehungsweise nach GUM [Inte08, S.19] und der Formel 6.30 (zusammengesetzt aus Formel 3.14 und Formel 3.15).

$$u_{std} = \sqrt{\sum_{i=1}^m \left(\frac{\partial J_{H_2}}{\partial e_i} \right)^2 * u_{e_i}^2} \quad \text{Formel 6.29}$$

$$\text{mit } J_{H_2} = \Phi_{0,H_2} * \exp\left(-\frac{E_{A,P}}{R_M * T}\right) * \pi * l_{eff} * d_{Abs} * \frac{(\sqrt{p_{Per} * x_2} - \sqrt{p_{H_2,ring}})}{\frac{(D_{Abs} - d_{Abs})}{2}} \left[\frac{\text{mol}}{\text{s}} \right]$$

$$\text{bzw. } J_{H_2} = \Phi_{0,H_2} * \exp\left(-\frac{E_{A,P}}{R_M * T}\right) * 2 * \pi * l_{eff} * d_{Abs} * \quad \text{Formel 6.30}$$

$$\frac{(\sqrt{p_{Per} * x_{H_2}} - \sqrt{p_{Ring}})}{(D_{Abs} - d_{Abs})} \left[\frac{\text{mol}}{\text{s}} \right]$$

Für die Berechnung der Standardmessunsicherheit durch zufällige Messabweichungen wird angenommen, dass die einzelnen Einflussgrößen nicht miteinander korrelieren, so dass diese nach Formel 6.31 gesondert voneinander betrachtet und über Formel 6.32 zusammengefasst werden können.

$$u_i = \frac{\partial J_{H_2}}{\partial e_i} * u_{e_i} \quad \text{bzw.} \quad \Delta J_{e_i} = \frac{\partial J_{H_2}}{\partial e_i} * \Delta e_i \quad \text{Formel 6.31}$$

$$\Delta J_{std,ber} = \sqrt{\left(\frac{\partial J_{H_2}}{\partial R_M} * \Delta R_M\right)^2 + \left(\frac{\partial J_{H_2}}{\partial T_{Abs}} * \Delta T_{Abs}\right)^2 + \left(\frac{\partial J_{H_2}}{\partial D_{Abs}} * \Delta D_{Abs}\right)^2 + \left(\frac{\partial J_{H_2}}{\partial d_{Abs}} * \Delta d_{Abs}\right)^2 + \left(\frac{\partial J_{H_2}}{\partial l_{eff}} * \Delta l_{eff}\right)^2 + \left(\frac{\partial J_{H_2}}{\partial p_{per}} * \Delta p_{per}\right)^2 + \left(\frac{\partial J_{H_2}}{\partial x_{H_2}} * \Delta x_{H_2}\right)^2 + \left(\frac{\partial J_{H_2}}{\partial p_{Ring}} * \Delta p_{Ring}\right)^2} \quad \text{Formel 6.32}$$

Zusätzlich zu der Standardmessunsicherheit wird die maximale Messunsicherheit nach DIN 1319 [Din96, S.22–23] betrachtet, welche sich aus dem totalen Differenzial ergibt (Formel 6.33).

$$\Delta J_{max,ber} = \left| \frac{\partial J_{H_2}}{\partial R_M} \right| * \Delta R_M + \left| \frac{\partial J_{H_2}}{\partial T_{Abs}} \right| * \Delta T_{Abs} + \left| \frac{\partial J_{H_2}}{\partial D_{Abs}} \right| * \Delta D_{Abs} + \left| \frac{\partial J_{H_2}}{\partial d_{Abs}} \right| * \Delta d_{Abs} + \left| \frac{\partial J_{H_2}}{\partial l_{eff}} \right| * \Delta l_{eff} + \left| \frac{\partial J_{H_2}}{\partial p_{per}} \right| * \Delta p_{per} + \left| \frac{\partial J_{H_2}}{\partial x_{H_2}} \right| * \Delta x_{H_2} + \left| \frac{\partial J_{H_2}}{\partial p_{Ring}} \right| * \Delta p_{Ring} \quad \text{Formel 6.33}$$

Tabelle 6.6, maximale- und Standardmessunsicherheiten der berechneten Permeationsrate der Versuchsreihe fünf

uncertainty due to	symbol	abs. deviation	rel. deviation
universal gas constant	ΔJ_{RM}	2,1E-3 $\mu\text{mol/h}$	0,001 %
temperature of the absorber	ΔJ_T	2,34 $\mu\text{mol/h}$	1,16 %
outer diameter absorber	$\Delta J_{D,Abs}$	-3,10 $\mu\text{mol/h}$	-1,53 %
inner diameter absorber	$\Delta J_{d,Abs}$	1,74 $\mu\text{mol/h}$	0,86 %
effective length of permeation surface	$\Delta J_{l,eff}$	0,50 $\mu\text{mol/h}$	0,25 %
permeate pressure	$\Delta J_{p,per}$	0,10 $\mu\text{mol/h}$	0,05 %
H2 content in the forming gas	$\Delta J_{x,H_2}$	1,01 $\mu\text{mol/h}$	0,50 %
absolute pressure in the annulus	$\Delta J_{pH_2,annu}$	-0,02 $\mu\text{mol/h}$	-0,01 %
standard uncertainty	u_{std}	4,51 $\mu\text{mol/h}$	2,24 %
maximum uncertainty	u_{max}	9,71 $\mu\text{mol/h}$	4,82 %

Die Abweichungen der Einflussgrößen sind in Tabelle A.0.5 (S.98) und Tabelle A.0.6, (S.99) enthalten, sowie die absoluten Systemdrücke während der Messung in Tabelle A.0.4 (S.98). Der Ursprung der Abweichungen liegt in den Messunsicherheiten der Messmittel und der Messunsicherheiten der Konstanten der Literatur. Daraus ergeben

sich nach Formel 6.31 die individuellen Messunsicherheiten in Tabelle 6.6, für die Versuchsreihe fünf. Die berechnete und berichtigte Permeationsrate mit deren Standardmessunsicherheit beträgt nach Formel 6.32, 202,4 $\mu\text{mol/h} \pm 2,24\%$ und mit der maximalen Messunsicherheit nach Formel 6.33, 202,4 $\mu\text{mol/h} \pm 4,82\%$.

Um die inhomogene Temperaturverteilung des HCEs, zu berücksichtigen wird die Formel 6.16 verwendet. Daraus folgte die Berechnung der Leckrate in Abhängigkeit des approximierten Temperaturverlaufes nach Formel 6.30. Durch die Integration des Terms wird die Permeationsrate in Abhängigkeit aller Kennwerte und Messwerte aus Tabelle A.0.4 und Tabelle A.0.5 (S.98) über die für die Permeation relevante Länge des Absorberrohrs berechnet (Formel 6.34).

$$J_{H_2,393} = \int_8^{413} \left(\Phi_{0,H_2} * \exp\left(-\frac{E_{A,P}}{R_M * T_{i(l)}}\right) * 2 * \pi * l_{eff} * d_{Abs} * \frac{(\sqrt{p_{Per} * x_{H_2}} - \sqrt{p_{Ring}})}{(D_{Abs} - d_{Abs})} \right) dl \quad \text{Formel 6.34}$$

$$J_{H_2,393} = 191,3 \frac{\mu\text{mol}}{h}$$

Der Wert der berechneten Permeationsrate für reinen Receiverstahl, in Abhängigkeit des approximierten Temperaturverlaufes des HCEs, liegt um 5,50 % unterhalb des Wertes eines homogenen HCEs. Daraus folgt nach DIN 1319 [Din96, S.6] mit Formel 6.35, zur Kombination zweier Messunsicherheiten, die gesamte Standardmessunsicherheit der erwarteten Permeationsrate der Messreihe fünf von 202,4 $\mu\text{mol/h} \pm 5,94\%$ und die gesamte maximale Messunsicherheit von 202,4 $\mu\text{mol/h} \pm 10,32\%$.

$$u_{ges} = \sqrt{u_1^2 + u_2^2} \quad \text{Formel 6.35}$$

$$u_{ges,std} = \sqrt{u_{std}^2 + u_{T(l)}^2} = \sqrt{4,51^2 + 11,13^2} \frac{\mu\text{mol}}{h} = 12,01 \frac{\mu\text{mol}}{h}$$

Die gesamten Messunsicherheiten der erwarteten Permeationsrate für die Messreihe fünf bis acht wurden analog zu dem hier gezeigten Beispiel berechnet und sind Tabelle 6.7 zu entnehmen.

Tabelle 6.7, gesamte maximale- und Standardmessunsicherheiten der erwarteten Permeationsrate der Messreihen 5 – 8

test series number	unit	5	6	7	8
total standard uncertainty	[%]	5,94	5,70	5,75	4,90
total maximum uncertainty	[%]	10,32	10,34	11,25	9,97

Um die maximalen- und die Standardmessunsicherheiten der Permeabilität, sowie der Aktivierungsenergie der H₂-Permeation durch das Absorberrohr zu betrachten, werden die Formeln 6.26 und 6.27 nach Formel 6.29 partiell differenziert. Die Messwerte und Abweichungen der Einflussgrößen sind Tabelle A.0.4 (S.98) und Tabelle A.0.5 (S.98) zu entnehmen. Daraus folgen die gesamten maximalen- und die Standardmessunsicherheiten der berechneten Permeabilität und der Aktivierungsenergie in Tabelle A.0.9 (S.103). Diese Unsicherheiten resultieren aus dem Versuchsaufbau und müssen bei der quantitativen Betrachtung der Messergebnisse der direkten und indirekten Messung berücksichtigt werden.

6.2.2 Indirekte Messung

Bei der Betrachtung der Messunsicherheit der indirekten Messung wird die Gastemperatur, zur Umrechnung der Leckrate in einen Stoffstrom, als unbekannt systematische Messunsicherheit betrachtet. Da der Literatur kein Verfahren einer vergleichbaren Problemstellung entnommen werden konnte, um die Gastemperatur im Ringraum zu modellieren. Der Einfluss möglicherweise fehlerhafter Annahmen zur Berechnung der mittleren Gastemperatur im Ringraum, soll über die Differenz, zu der in Abschnitt 6.1.1 berechneten mittleren Gastemperatur und dem Ansatz nach Forristall [Forr03, S.13] berücksichtigt werden. Dieser alternative Ansatz definiert die mittlere Gastemperatur als den Mittelwert zwischen der Glashüllrohr- und der Absorberrohrtemperatur. Am Beispiel der Messreihe fünf, bei 393 °C des Absorberrohrs, ergibt sich daraus eine Differenztemperatur von 34,69 °C (Tabelle A.0.6, S.99). Die Einflüsse der Mess- und der Auflösungs-Unsicherheiten der Thermoelemente, sowie die Schwankung der Temperatur des Absorberrohrs während der Messreihen ist im Vergleich zu dieser Differenztemperatur sehr gering (<0,2 K) und werden somit vernachlässigt.

Die Messunsicherheit des Ringraum- und Verrohrungsvolumens während der Messung wird analog zu dem nach Formel 6.32 und Formel 6.33 gezeigten Vorgehen durchgeführt, unter Verwendung der Messwerte aus Tabelle A.0.7 (S.100). Daraus resultiert die Standardmessunsicherheit des Ringraumvolumens, während der indirekten Messung, von 4,92 % und einer maximalen Messunsicherheit von 5,18 %.

Der Druckanstieg der indirekten Messung wird mit den Sensoren PI-01 und PI-02 aufgezeichnet (Abbildung 5.3, S.28). Wie in Kapitel 5.1 beschrieben, wird der Sensor PI-02 für die Auswertung der Druckanstiegskurven verwendet. Um die Messwerte der beiden Sensoren zu vergleichen und den Sensor PI-02 kontrollieren, sind die Druckanstiegskurven der beiden Sensoren bei 393 °C des Absorberrohrs und H₂ im Absorberrohr in Abbildung 6.11 dargestellt. Darin ist zu erkennen, dass der Sensor PI-01 erst ab dessen

unteren Detektionsgrenze von $1\text{E-}3$ mbar einen Druckanstieg aufzeichnet. In dem 30 sekundigen Abschnitt, 30 Minuten nach dem Start der Messung, ist zu erkennen, dass die Messwerte innerhalb deren (Wiederhol-)Genauigkeit übereinstimmen. Circa 25 Minuten nachdem das Ventil V1 geschlossen wurde befinden sich die Messwerte der beiden Sensoren innerhalb deren Toleranz (Tabelle 5.1, S.27). Im weiteren Verlauf nähert sich der Messwert des Sensors PI-01 stetig an den Messwert des Sensor PI-02 an. Auf Grund dieser stetigen Annäherung und da sich die herstellerseitige Genauigkeit auf einen statischen Systemzustand, bei Messdauern über 2 h, ohne Temperatureinflüsse bezieht, wird angenommen, dass die Sensoren korrekt Kalibriert sind und innerhalb deren angegebenen Genauigkeit messen [Pfei19].

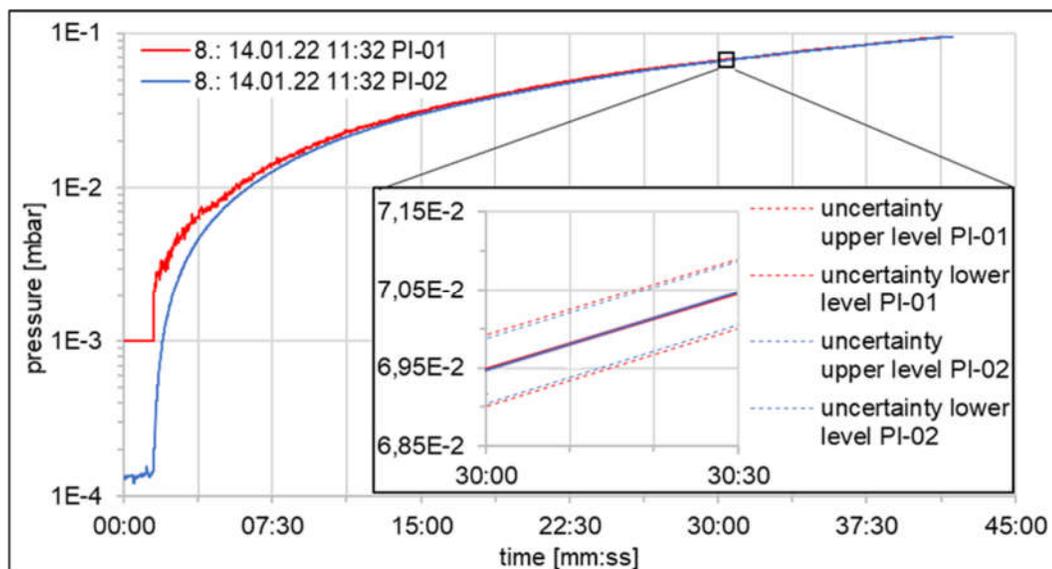


Abbildung 6.11, Druckanstiegskurven der Sensoren PI-01 und PI-02 bei 393 °C des Absorberrohrs und H_2 im Absorberrohr

Die mittlere Steigung des Druckanstieg-Verlaufs nach Formel 6.11 kann als Druckdifferenz über die Messdauer betrachtet werden. Über diese Analogie wird die mittlere Messunsicherheit des Druckanstiegs über Formel 6.36 berechnet. Hierzu wird die kumulierte Messunsicherheit des Sensors PI-02 [Pfei21b] auf die Gesamtzeit $\Delta\tau$ der Messung bezogen und die empirische Standardabweichung der Messreihen aus Tabelle 6.1 berücksichtigt.

$$\Delta \frac{\Delta p_{PI-02}}{\Delta\tau} = \sqrt{\left(\frac{\sum_{i=1}^{\Delta\tau} (p_{PI-02,i} * 0,5\% + 0,1\text{mbar} * 0,003\%)^2}{\Delta\tau}\right) + \sigma_{(p/\tau)393}^2} \quad \text{Formel 6.36}$$

$$\Delta \frac{\Delta p_{PI-02}}{\Delta\tau} = 4,50\text{E-}7 \frac{\text{mbar}\cdot\text{l}}{\text{s}} \cong 1,19\%$$

mit $\Delta\tau = \tau_{Anfang} - \tau_{Ende}$

Analog zur der Unsicherheitsbetrachtung nach Formel 6.31 folgt für die indirekte Messung Formel 6.37, zur Berechnung der Standardmessunsicherheit.

$$\Delta J_{std,ind} = \sqrt{\left(\frac{\partial J_{std,ind}}{\partial \frac{\Delta p}{\Delta t_{PI-02}}} * \Delta \frac{\Delta p}{\Delta t_{PI-02}}\right)^2 + \left(\frac{\partial J_{std,ind}}{\partial V_{Abge}} * \Delta V_{Abge}\right)^2 + \left(\frac{\partial J_{std,ind}}{\partial R_M} * \Delta R_M\right)^2 + \left(\frac{\partial J_{std,ind}}{\partial \Delta T_{Gas,ind}} * \Delta T_{Gas,ind}\right)^2} \quad \text{Formel 6.37}$$

Unter Berücksichtigung der Einflussparameter aus Tabelle A.0.5 (S.98), Tabelle A.0.6 (S.99) und der Unsicherheit aus Formel 6.36, folgen die maximale- und die Standardmessunsicherheiten der indirekten Messung mit bei 393 °C des Absorberrohrs und H₂ innerhalb des Absorberrohrs in Tabelle 6.8. Die Unsicherheiten der Messreihe fünf bis acht sind Tabelle 6.9 zu entnehmen.

Tabelle 6.8, maximale- und Standardmessunsicherheiten der indirekten Messung der Versuchsreihe fünf

uncertainty due to	symbol	abs. deviation [μmol/h]	rel. deviation [%]
pressure rise	$\Delta J_{\Delta p/\Delta t}$	1,24	1,19
volume of the annulus and piping	ΔJ_V	5,14	4,92
ideal gas constant	ΔJ_{R_M}	-9,42E-5	-0,0001
temperature	$\Delta J_{T, Gas, ind}$	-7,47	-7,15
standard uncertainty	u_{std}	9,15	8,76
maximum uncertainty	$u_{max, upper}$	13,85	13,26

Tabelle 6.9, gesamte maximale- und Standardmessunsicherheiten der indirekten Messung der Messreihen 5 – 8

test series number	unit	5	6	7	8
total standard uncertainty	[%]	8,76	8,39	8,47	7,62
total maximum uncertainty	[%]	13,26	12,38	14,19	11,85

Die maximalen- und die Standardmessunsicherheiten der Permeabilität und der Aktivierungsenergie der H₂-Permeation durch das Absorberrohr auf Basis der indirekten Messung werden analog der Berechnung in Abschnitt 6.2.1 (S.60) bestimmt. Die Messwerte und Abweichungen der Einflussgrößen sind Tabelle 6.1 (S.53), Tabelle A.0.4 (S.98), Tabelle A.0.5 (S.98) und Tabelle A.0.6 (S.99) zu entnehmen. Daraus folgen die gesamten maximalen- und die Standardmessunsicherheiten der Permeabilität, sowie der Aktivierungsenergie in Tabelle A.0.10 (S.103) auf Basis der indirekten Messung.

Im Weiteren kann durch die Leckage atmosphärischer Luft in den Ringraum der Messwert systematisch beeinflusst werden, da es sich bei der indirekten Messung um ein Messverfahren handelt, welches die gesamte in das System eindringende Stoffmenge erfasst und das direkte Messverfahren selektiv H_2 detektiert. Um diesen Einfluss qualitativ zu untersuchen wurde an das Ventil V2 (Abbildung 5.3, S.28) über einen CF40-Anschluss ein Quadrupol-Massenspektrometer, zur Restgasanalyse des Gasgemisches im Ringraum, angeschlossen. Die Analyse erfolgt bei 393 °C des Absorbers, mit H_2 im Absorberrohr. Der Fremdgasanteil im Gasgemisch liegt bei $<0,2\%$ und besteht hauptsächlich aus Wasserdampf (siehe Abbildung 6.12), welcher vermutlich durch das Ausheizen des Quadrupol-Massenspektrometers entfernt werden könnte. Deshalb kann angenommen werden, dass die Leckage atmosphärischer Luft in das System nicht relevant für das Messergebnis ist.

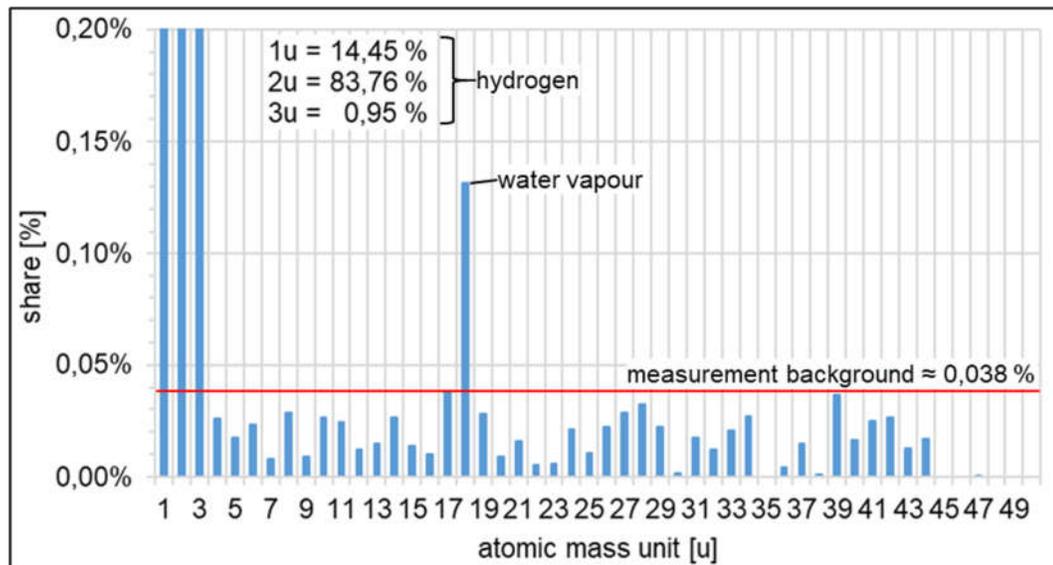


Abbildung 6.12, Restgasanalyse bei 393 °C des Absorberrohrs und H_2 im Inneren des Absorberrohrs

6.2.3 Direkte Messung

Die Korrektur des Messwertes des Lecksuchers auf Basis der bei der Justierung aufgenommenen Messwerte erfolgt über Formel 5.15. Setzt man diese in Formel 6.8 ein und differenziert nach DIN 1319 [Din96, S.13–14] partiell, folgt daraus Formel 6.38.

Unter Berücksichtigung der Einflussparameter aus Tabelle A.0.5 (S.98), folgen die maximale- und die Standardmessunsicherheiten in Tabelle 6.10, der Versuchsreihe fünf. Die Werte der Messreihen fünf bis acht sind Tabelle 6.11 zu entnehmen.

$$\Delta J_{std,dir} = \sqrt{\left(\frac{\partial J_{std,dir}}{\partial R_M} * \Delta R_M\right)^2 + \left(\frac{\partial J_{std,dir}}{\partial J_{TL,Nenn}} * \Delta J_{TL,Nenn}\right)^2 + \left(\frac{\partial J_{std,dir}}{\partial \eta_{Zer}} * \Delta \eta_{Zer}\right)^2 + \left(\frac{\partial J_{std,dir}}{\partial \eta_{Jus}} * \Delta \eta_{Jus}\right)^2 + \left(\frac{\partial J_{std,dir}}{\partial T_{Jus}} * \Delta T_{Jus}\right)^2 + \left(\frac{\partial J_{std,dir}}{\partial p_{Jus}} * \Delta p_{Jus}\right)^2 + \left(\frac{\partial J_{std,dir}}{\partial x_{H2,Jus}} * \Delta x_{H2,Jus}\right)^2} \quad \text{Formel 6.38}$$

Tabelle 6.10, maximale- und Standardmessunsicherheiten der direkten Messung der Versuchsreihe fünf

uncertainty due to	symbol	abs. deviation [$\mu\text{mol/h}$]	rel. deviation [%]
ideal gas constant	ΔJ_{RM}	-1,51E-4	-0,0001
test leak	$\Delta J_{J,TL,Nenn}$	25,50	15,19
dynamic viscosity certification	$\Delta J_{\eta,Zer}$	0,15	0,09
dynamic viscosity adjustment	$\Delta J_{\eta,Jus}$	8,50	5,06
pressure adjustment	$\Delta J_{p,Jus}$	-8,50	-5,06
temperature adjustment	$\Delta J_{T,Jus}$	-1,44	-0,856
substance quantity share H ₂	$\Delta J_{x,H2}$	0,68	0,41
standard uncertainty	u_{std}	44,77	16,82
maximum uncertainty	u_{max}	28,24	26,67

Tabelle 6.11, gesamte maximale- und Standardmessunsicherheiten der direkten Messung der Messreihen 5 – 8, mit H₂ im Absorberrohr

test series number	unit	5	6	7	8
upper total standard uncertainty	[%]	16,80	16,84	16,64	16,87
upper total maximum uncertainty	[%]	26,63	26,71	26,40	26,76

Die maximalen- und die Standardmessunsicherheiten der Permeabilität und der Aktivierungsenergie der H₂-Permeation durch das Absorberrohr auf Basis der indirekten Messung werden analog der Berechnung in Abschnitt 6.2.1 (S.60) bestimmt. Die Messwerte und Abweichungen der Einflussgrößen sind Tabelle 6.4 (S.57), Tabelle A.0.4 (S.98) und Tabelle A.0.5 (S.98) zu entnehmen. Daraus folgen die gesamten maximalen- und die Standardmessunsicherheiten der Permeabilität, sowie der Aktivierungsenergie in Tabelle A.0.11 (S.103) auf Basis der direkten Messung.

6.3 Diskussion der Ergebnisse

Das in Abbildung 6.13 dargestellte Messergebnis der Messreihe fünf umfasst den berechtigten Verlauf der direkten Messung, sowie deren mitlaufende Standardmessunsicherheit. Des Weiteren ist das Messergebnis der sechs indirekten Messungen, samt deren Standardmessunsicherheiten, sowie die erwarteten Werte der H₂-Permeationrate

durch das Absorberrohr, mit und ohne eine Barrierschicht, dargestellt. Der berechnete Erwartungswert der H₂-Permeation ohne eine Barrierschicht auf dem Absorberrohr ist ebenfalls mit dessen Standardmessunsicherheit versehen.

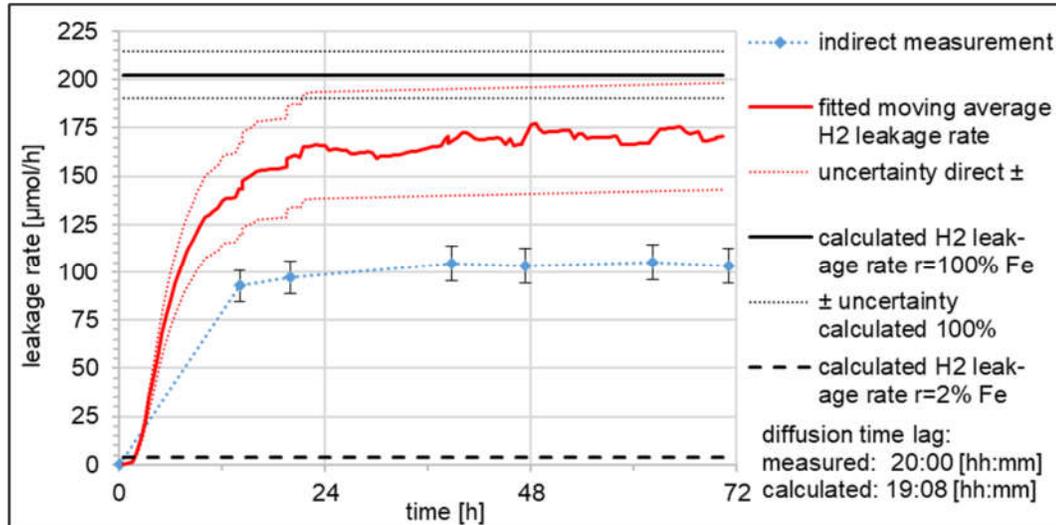


Abbildung 6.13, vollständige Darstellung des Messergebnisses der Messreihe 5, mit deren Standardmessunsicherheiten

In Abbildung 6.13 ist zu erkennen, dass die nach DIN 1319-3 [Din96, S.6, 13–14, 22–23] berichtigten Messergebnisse der beiden Verfahren nicht innerhalb deren Unsicherheiten übereinstimmen. Zwei Wiederholungen der Messreihe fünf sind in Abbildungen A.0.5 und A.0.6 (S.105-106) aufgeführt und bestätigen die systematische Messabweichung der beiden Messverfahren zueinander. Die Wiederholungen wurden unter Wiederholbedingungen nach DIN 1319-1 [Din95, S.8] durchgeführt und bestätigen die Messergebnisse aus Abbildung 6.13 mit einer Wiederholstandardabweichungen des direkten Verfahrens von 1,5 % und des indirekten Verfahrens von 0,6 %.

Die vollständigen Messergebnisse der Messreihen sechs bis acht sind in den Abbildungen A.0.2, A.0.3 und A.0.4 im Anhang dargestellt (S.104-105) und mit den Messergebnissen der Messreihe fünf, in Abbildung 6.14 zusammengefasst. Es sind die Verläufe der erwarteten Permeationsrate durch Receiverstahl ohne eine Barrierschicht (schwarz) und mit einer Barrierschicht (schwarz-strich) dargestellt. Des Weiteren sind die Messergebnisse der direkten (rot) und indirekten (blau) Messreihen, samt deren Regressionsverläufe, über die mittlere Absorberrohrtemperatur aufgetragen. Es ist zu erkennen, dass die berichtigten Messergebnisse der beiden Verfahren über alle Messreihen hinweg, nicht innerhalb deren Unsicherheiten übereinstimmen.

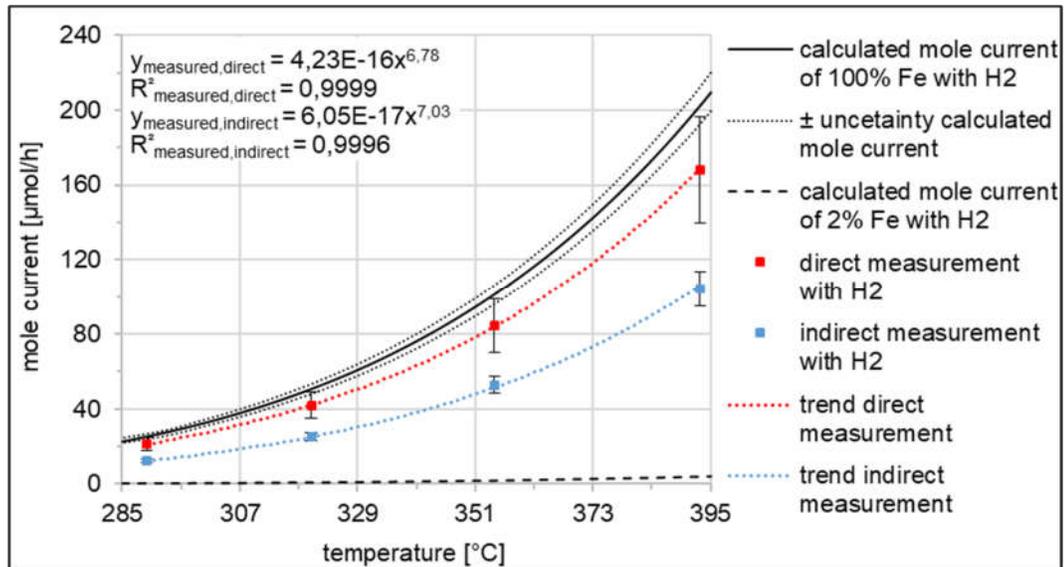


Abbildung 6.14, Messergebnisse der H₂-Permeationsrate, der Versuchsreihen 5 – 8 über die Temperatur des Absorberrohrs

Des Weiteren kann der Auswertung der Abbildung 6.14 entnommen werden, dass die Messergebnisse der direkten Messung im Mittel 87,7 % \pm 0,3 % und der indirekten Messung 53,1 % \pm 2,0 % der erwarteten Permeationsraten ohne Barrierschichten entsprechen. Womit davon ausgegangen wird, dass das untersuchte Absorberrohr keine Barrierschicht enthält. Die Regressionsverläufe der Messergebnisse der beiden Messverfahren korrelieren sowohl mit dem Berechneten Verlauf, als auch untereinander stark. Nach Pearson ergeben sich jeweils Korrelationsfaktoren größer 0,99997 [BHSS16, S.128–130]. Damit bilden die Messergebnisse den erwarteten Verlauf der H₂-Permeationsrate über die Absorberrohrtemperatur qualitativ ab, sind unabhängig davon dennoch mit unbekanntem systematischen Messabweichungen behaftet.

Dem Forschungsziel (Abschnitt 4) ist zu entnehmen, dass keine vergleichbaren Messdaten der H₂-Permeationsrate durch Absorberrohre von HCE vorhanden sind. Deshalb ist eine externe Validierung der Messergebnisse nicht möglich. Eine interne Validierung der Messmethoden, sowie Ansätze zur Klärung der Ursachen der unbekanntem systematischen Messabweichungen werden im Folgenden diskutiert. Außerdem wird ein Vergleich mit dem Referenzprüfstand des FFs angestellt.

6.3.1 Analytische Überprüfung

Die wiederholbare und über den Verlauf der unterschiedlichen Temperaturen konstant bleibende relative Abweichung, zwischen der direkten und indirekten Messmethode, zeigt eine unbekanntem systematische Messabweichungen. Es wird angenommen, dass

sich diese Abweichungen aus mehreren Einflüssen der beiden Messverfahren zusammensetzen. Diese Ansätze werden im Folgenden erläutert und diskutiert.

Indirekte Messung - Reduktion der Permeationsrate während der Messung, durch die Änderung der Druckdifferenz

Es wird davon ausgegangen, dass während der indirekten Messung die H_2 -Permeationsrate in den Ringraum sinkt, da die Druckdifferenz zwischen Ringraum und dem Inneren des Absorberrohrs sinkt und somit ebenfalls die Permeationsrate. An Hand der Formel 3.16 (S.19) ist der Zusammenhang zwischen Druckerhöhung im Ringraum und einer Reduktion der Permeationsrate zu erkennen.

In Abbildung 6.15 ist die über das Sievert'sche Gesetz berechnete Veränderung der Permeationsrate über die Zeit, in Abhängigkeit des sich ändernden Druckgradienten aufgetragen. Das Sievert'sche Gesetz ist allerdings für die Berechnung statischer Permeationsprozesse zu verwenden und somit nicht geeignet, um die Permeationsrate in Abhängigkeit des sich verändernden Druckgradienten quantitativ zu beschreiben. Die Veränderung der Permeationsrate während der indirekten Messung in Abbildung 6.15 ist somit als qualitativer Verlauf zu bewerten und beschreibt nicht die zu erwartende Reduktion.

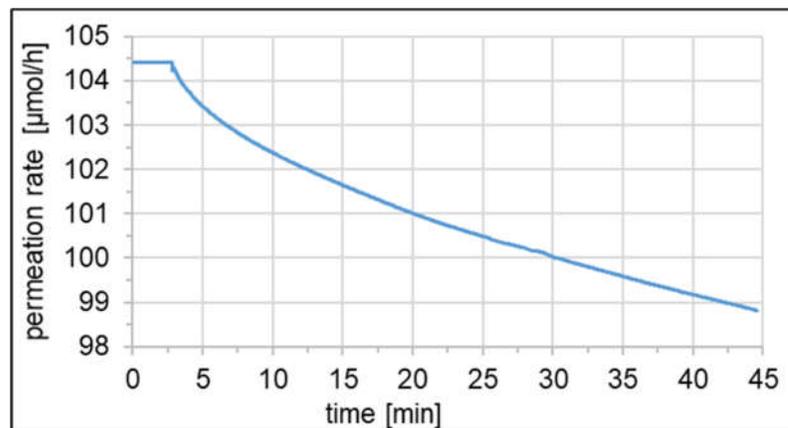


Abbildung 6.15, qualitative Veränderung der indirekt gemessenen H_2 -Permeationsrate durch das Absorberrohr bei 393 °C, mit H_2 im Inneren des Absorberrohrs in der Versuchsdurchführung Nr. 4

Indirekte Messung - Reduktion der Permeationsrate durch Rückpermeation

Unter der Annahme, dass das H_2 -Konzentrationsprofil in der Absorberwand linear zwischen Innen- und Außenseite des Absorberrohrs abfällt (Abbildung 5.4, S.31) und somit ein statischer Zustand bei dem Beginn der indirekten Messung erreicht ist, wird davon ausgegangen, dass durch den Anstieg des H_2 -Partialdrucks im Ringraum, das Konzent-

rationsprofil beeinflusst wird. Dadurch kann sich H_2 in der Randschicht des Absorberrohrs anreichern. Qualitativ ist dieser Einfluss in Abbildung 6.16 dargestellt. Darin ist das Konzentrationsprofil nach der Messdauer der Druckanstiegsmessung von 44 Minuten dargestellt (grün-strich) und das statische Konzentrationsprofil nach der Sättigungszeit $> 19,1$ h (grün) aufgetragen. Des Weiteren ist das qualitative Konzentrationsprofil dargestellt, welches sich nach der Messdauer der Druckanstiegsmessung, auf der Basis des statischen Profils einstellt, wenn der Druck im Ringraum dem Permeatdruck von 3.041 Pa entsprechen würde (blau-strich). Dieses Profil dient ausschließlich der Darstellung des wahrscheinlich auftretenden Einflusses. Während der Indirekten Messungen der Versuchsreihe fünf stellen sich mittlere Drücke von ca. 5 Pa ein (Tabelle A.0.4, S.98). Wird dieser Druck berücksichtigt, statt des am Anfang der Messung vorherrschenden Drucks von $3,4E-2$ Pa, ergibt sich wahrscheinlich das im Mittel während der Messung auftretende Konzentrationsprofil (blau).

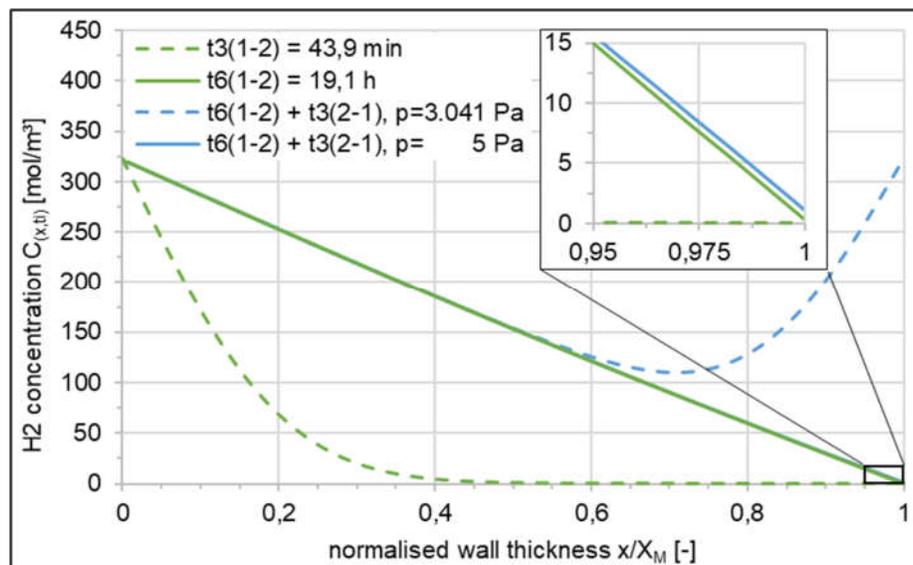


Abbildung 6.16, qualitativer Verlauf des Konzentrationsprofils unter Einfluss der Druckerhöhung im Ringraum

Der kumulierte Unterschied zwischen dem Konzentrationsprofil im statischen Zustand (grün) in Abbildung 6.16 und im Mittel der Druckanstiegsmessung (blau) beträgt $1,42E-4$ mol. Bezogen auf die Messdauer ergibt dies eine Abweichung von $7,41 \mu\text{mol/h}$ und somit $7,1 \%$ des Messwertes der indirekten Messung der Permeationsrate. Qualitativ bestätigt wird diese Annahme durch die nähere Betrachtung des Verlaufs des Druckanstiegs während der Messung Nr. 4 im Rahmen der Versuchsreihe fünf, in Abbildung 6.17, worin zu erkennen ist, dass der Druckgradient im Verlauf der Messung steigt. Erklärt werden kann dies mit der hier getroffenen Annahme, dass auf Grund des steigenden H_2 -Partialdrucks, H_2 in das Absorberrohr zurück permeiert und mit zunehmender Sättigung des Randbereichs diese Rückpermeation reduziert wird.

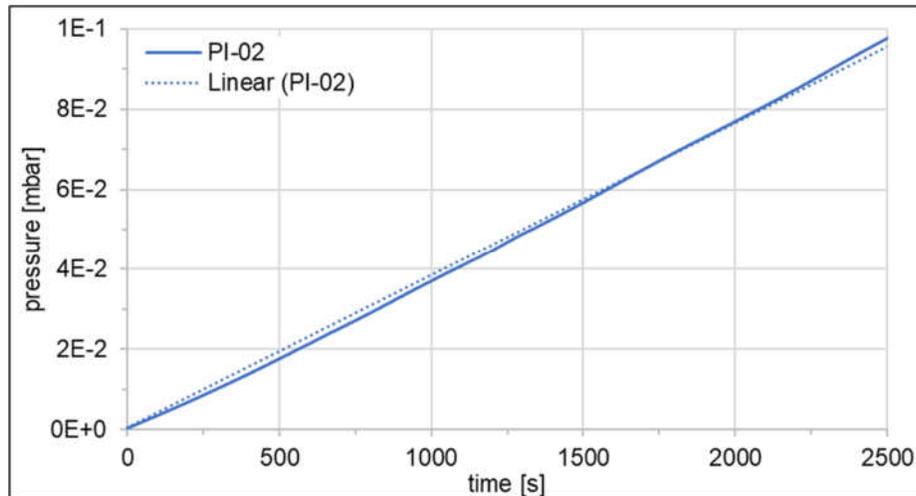


Abbildung 6.17, Druckanstiegsmessung Nr.4 während der Versuchsreihe fünf

Des Weiteren wird die Annahme der Anreicherung von H_2 im Absorberrohr gestützt, durch die in Abbildung 6.13 zu erkennende höhere Permeationsrate nach den Druckanstiegsmessungen und dem anschließenden Abfall dieser auf den Ausgangswert nach ca. 6 h. Dies deutet darauf hin, dass der sich im Ringraum angesammelte H_2 nach längerer zeitlicher Verzögerung wieder aus diesem entfernt.

Ob der analytische Ansatz zur Abschätzung des Einflusses der Rückpermeation in das Absorberrohr eine relevante Abweichung hervorruft, kann auf Basis der erfassten Daten nicht abschließen geklärt werden.

Direkte Messung - Reduktion der Permeationsrate

Im Weiteren wird angenommen, dass die Unterschiede der strömungsmechanischen Bedingungen zwischen dem Testleck und dem Lecksucher, sowie zwischen dem Ringraum und dem Lecksucher Abweichungen des Messwertes der direkten Messung hervorrufen. Der Lecksucher misst nach der Analogie der Formel 5.6 den Partialdruck des zu analysieren Mediums, womit in Kombination des Saugvermögens der TMP die Leckrate berechnet wird. Variieren nun die Strömungsleitwerte zwischen Messung und Justierung, entsteht eine systematische Abweichung, da der Druckgradient während der Messung nicht dem der Justage entspricht. Die unterschiedlichen Strömungsleitwerte lassen sich analytisch nicht präzise bestimmen, weder der Strömungsleitwert zwischen dem Ventil V1 und dem Lecksucher kann bestimmt werden, noch der Strömungsleitwert zwischen dem Testleck und dem Lecksucher. Um diesen Einfluss zu quantifizieren könnten die Leitwerte der Verrohrungen erfasst [Jous18, S.122–123] oder das Testleck an Stelle des Ringraums montiert (siehe Abbildung 6.18) und die Differenz zwischen dieser Position und der bisherigen Position betrachtet werden.

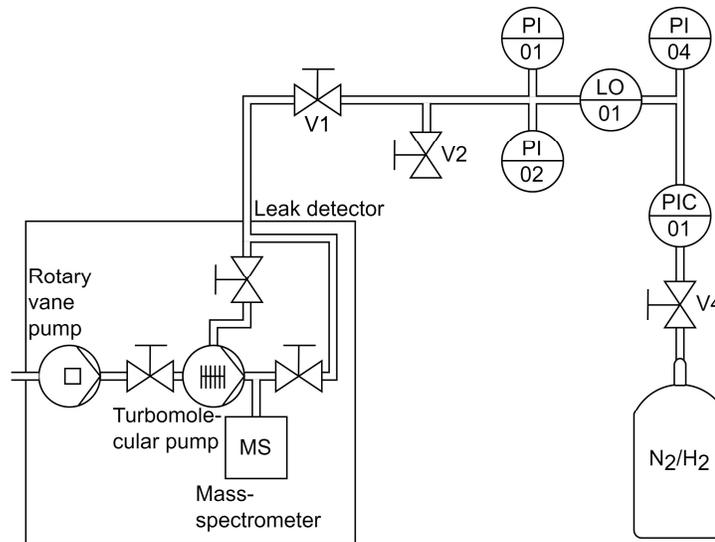


Abbildung 6.18, Rohrleitungs- und Instrumentenflussdiagramm eines Messaufbaus zur Quantifizierung einer möglichen Abweichung auf Grund des Anschlussortes des Testlecks

6.3.2 Vergleich Modellprüfstand

Der Referenzprüfstand des Instituts für Future Fuels (Abschnitt 3.3.4) erfasst die Messdaten mit vergleichbarer Drucksensorik und demselben Lecksucher, wie in der hier präsentierten Arbeit. Es ist deshalb davon auszugehen, dass Messunsicherheiten, welche von dem Lecksucher ausgehen übertragen werden. Der Messaufbau unterscheidet sich dahingehend, dass das gasförmige Permeat, im Inneren des 45 cm langen Rohrrezeivers von SCHOTT, druckbeaufschlagt ist und der H_2 -Partialdruck circa fünf Mal höher ist, als der hier verwendete H_2 -Partialdruck. Des Weiteren befindet sich der Prüfstand aktuell in der Aufbauphase und bedarf noch weiterer Optimierungen hinsichtlich der Homogenität der Temperaturverteilung über das Absorberrohr und der Verwendung des Testlecks zur Justierung des Lecksuchers.

In Abbildung 6.19 ist das erste Messergebnis des Referenzprüfstandes dargestellt. Darin enthalten ist der erwartete H_2 -Permeationsverlauf durch das Absorberrohr unter Berücksichtigung einer Barrierschicht, welche den Erwartungswert von unbehandeltem Receiverstahl auf 2 % reduziert (schwarz-strich). Dieser Erwartungswert fällt über die Dauer der Messung ab, da das Permeat während der Messung regelmäßig auf dessen H_2 -Konzentration hin analysiert wird und dazu Formiergas entnommen werden muss. Der H_2 -Partialdruck des Permeats fällt in Folge dessen über die Messdauer ab. Im Weiteren ist der mittlere Messwert der Druckanstiegsmessung mit H_2 im Inneren des Absorberrohrs dargestellt (blau). Bei der Betrachtung der Messwerte des Lecksuchers sind die Messwerte des zweiten Tests (orange) von höherer Relevanz, als die des ersten Tests

(rot), da zwischen tag 19 und 22 der Messaufbau umgebaut wurde, sodass der Lecksucher unmittelbar an den Rezipienten angeschlossen ist. Die damit einhergehende Reduktion der Einflussfaktoren, reduziert die Unsicherheit des Aufbaus.

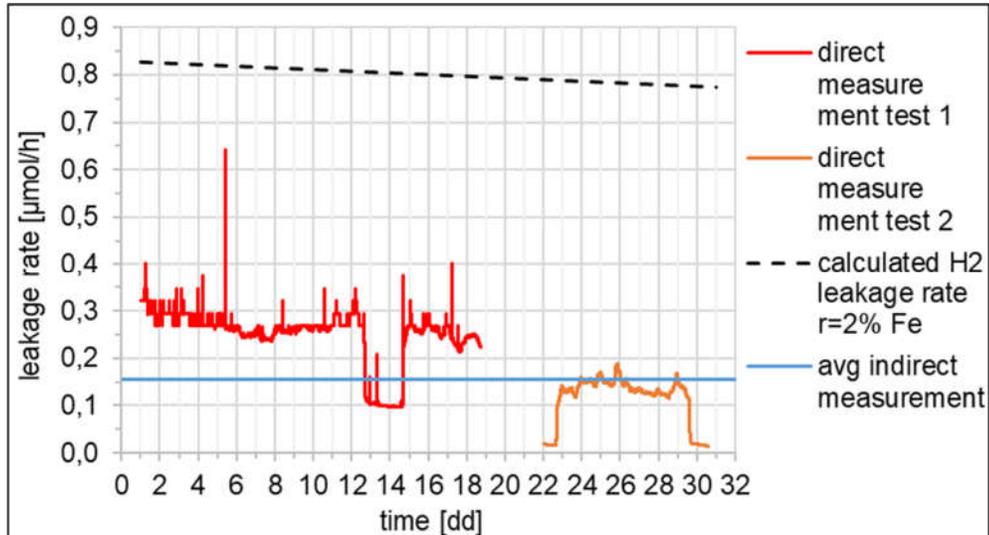


Abbildung 6.19, Daten des Referenzprüfstandes, direkte und indirekte Messungen der H_2 -Permeationsrate, bei 393 °C des Absorberrohrs, mit H_2 im Absorberrohr

Die Messergebnisse dieses Prüfstands werden auf Grund des Anfangsstadiums des Messaufbaus nicht quantitativ mit den hier aufgenommenen Messergebnissen verglichen. Unter Berücksichtigung des Druckunterschieds und der abweichenden Länge des Absorberrohrs, zeigt ein qualitativer Vergleich der in Abbildung 6.19 dargestellten Messwerte mit den hier erarbeiteten Messergebnissen, dass sich diese um Faktoren zwischen 30 bis 60 unterscheiden, in Abhängigkeit des betrachteten Messverfahrens. Dies deutet darauf hin, dass der hier untersuchte Rohrreceiver von Archimede Solar Energy keine Barrierschicht enthält, da davon auszugehen ist, dass der Rohrreceiver von SCHOTT sehr gute Barrierschichten aufweist. In wie weit die Messergebnisse der beiden Messverfahren dieses Prüfstands übereinstimmen kann zum aktuellen Zeitpunkt nicht abschließen geklärt werden.

7 Zusammenfassung und Ausblick

Es wurde auf dem Prüfstand unter dem Namen PermREC ein Messablauf weiterentwickelt und aufgebaut, um die H₂-Permeationsrate, zwischen der Innenseite eines modifizierten HCEs und dessen evakuierten Ringraum, mittels zweier unabhängiger Messverfahren unter denselben Randbedingungen zu messen. Die H₂-Permeationsraten wurde jeweils bei vier unterschiedlichen Absorberrohrtemperaturen aufgenommen und miteinander verglichen. Die sogenannte direkte Messung beschreibt die selektive Messung der H₂-Leckrate unter Verwendung eines Lecksuchers, welcher im Wesentlichen aus einem Sektorfeld-Massenspektrometer und einer TMP besteht, womit der abgepumpte H₂-Massenstrom beziehungsweise die H₂-Permeationsrate direkt erfasst werden kann. Das zweite Messverfahren, die sogenannte indirekte Messung, erfasst den Druckanstieg im evakuierten Ringraum des HCEs nachdem dieses System von der TMP abgeriegelt wurde. Der erfasste Druckanstieg wird der H₂-Permeation in den Ringraum zugeordnet, da die unvermeidliche Hintergrundleckage sehr gering ist.

Die nach DIN 1319 [Din96, S.6, 13–14, 22–23] ausgewerteten und um alle systematischen Unsicherheiten berichtigten Messergebnisse der beiden Verfahren stimmen nicht innerhalb der erfassten Messunsicherheiten überein. Bei allen vermessenen Temperaturen ergibt das indirekte Messverfahren im Mittel 60,5 % \pm 2,11 % der Messergebnisse des direkten Messverfahrens. Unter Wiederholbedingungen werden Wiederholstandardabweichungen <1 % erreicht. Daraus lässt sich schlussfolgern, dass es noch unerkannte systematische Unsicherheiten gibt, während die statistischen Unsicherheiten akzeptabel klein sind. Da die oben genannte systematische Abweichung zwischen den beiden Messverfahren aktuell nicht erklärt werden kann, wird davon ausgegangen, dass eine der beiden oder beide Methoden mit unbekannt systematischen Messunsicherheiten behaftet sind. Unter der Annahme, dass nicht der Messaufbau an sich, sondern die Auswertung gegebenenfalls systematisch angepasst werden müssen, wird davon ausgegangen, dass die im Rahmen diese Arbeit aufgenommenen Daten auch nachträglich berichtigt werden können. Insofern können die systematischen Abweichungen auch später noch korrigiert werden.

Die Zielsetzung dieser Arbeit beinhaltet die H₂-Permeationsrate durch das Absorberrohr mittels zweier unabhängiger Messverfahren zu erfassen, zu vergleichen und die Messmethoden somit für zukünftige Untersuchungen zu bewerten. Auf Grund der noch unbekannt systematischen Messunsicherheiten konnte dieses Ziel nicht vollständig erreicht werden. Die als Zwischenziel dieser Arbeit definierte Inbetriebnahme und Optimierung des Messaufbaus des PermRECs wurde vollumfänglich erreicht.

Um die oben genannte unbekannt systematischen Messunsicherheiten zu erkennen und zu quantifizieren wurden in Abschnitt 6.3.1 drei mögliche, bisher aber noch unberücksichtigte, Einflüsse benannt. Demnach könnte die indirekte Messung durch die Änderung der Druckdifferenz während der Messung oder durch Rückpermeation beeinflusst sein. Die direkte Messung könnte die Reduktion der Permeationsrate auf Grund unterschiedlicher strömungsmechanischer Bedingungen bei der Justierung des Lecksuchers und der Messung nicht erfassen. Daraus werden nachfolgend konkrete technische Vorschläge formuliert.

Die Einflüsse auf die indirekte Messung können mittels einer Vervielfachung des Expansionsvolumens des Ringraums bewertet werden. Dadurch würden sich die Einflüsse der Rückpermeation von H_2 in das Absorberrohr und die Reduktion der H_2 -Permeationsrate während des Druckanstiegs im Ringraum verringern. Dabei ist ein möglichst großes zusätzliches Volumen wünschenswert, wobei berücksichtigt werden muss, dass dieses den Druckgradienten reduziert und somit die Messdauer verlängert.

Der dritte Ansatz der das Messergebnis des direkten Messverfahrens beeinflussen könnte, sind die sich unterscheidenden strömungsmechanischen Bedingungen bei der Justierung des Lecksuchers und der Messung der Permeationsrate. Hierzu kann entweder der Leitwert der sich unterscheidenden Verrohrung bestimmt oder das Testleck für die Justierung des Lecksuchers in einem Versuch neu positioniert werden. Dabei muss berücksichtigt werden, dass sich die strömungsmechanischen Eigenschaften des für die Justierung verwendeten Kalibriegases von den Eigenschaften von H_2 unterscheiden.

Im Weiteren wird angeregt ein zusätzliches HCE mit einer H_2 -Permeation verringernden Barrierschicht zu vermessen. Dabei interessant ist der Einfluss eines geringeren H_2 Stroms auf die unbekannt systematischen Messunsicherheiten.

Zusätzlich wäre die Validierung des in Abschnitt 6.1.1 präsentierten 3D-Temperaturverteilungsmodells wünschenswert, um die Unsicherheit der Temperatur des Gasgemisches besser bewerten und gegebenenfalls reduzieren zu können. Hierzu kann ein Gasdruckzylinder an den Messaufbau angeschlossen werden, welcher bei bekanntem Druck mit Luft gefüllt, der Ringraum evakuiert und anschließend der Druckanstieg bei der Flutung des Systems mit der Luft in dem Gasdruckzylinder erfasst wird. Dieser Versuch soll bei Umgebungstemperatur und bei der maximal untersuchten Temperatur des Absorberrohrs von 393 °C durchgeführt werden. Auf Grund des unterschiedlichen Druckanstiegs mit unterschiedlichen Gastemperaturen, bei weitestgehend konstantem Volumen, kann die Gastemperatur im betrachteten System bestimmt werden. Dieser Versuch wurde bereits durchgeführt wobei die Temperatur des 3D-Modells bestätigt werden

konnte, jedoch war die Messunsicherheit dabei unbefriedigend hoch ($\sim \pm 72$ K), da der verwendete Drucksensor nicht für den Druckmessbereich optimal gewählt wurde und somit mit einer Unsicherheit von ± 15 % behaftet war.

Im Rahmen der Arbeit mit dem Prüfstand PermREC haben sich diverse Ansätze für technische Anpassungen ergeben, um die bekannten systematischen und zufälligen Messunsicherheiten zu reduzieren. Da diese Optimierungen teilweise mit mechanischen Veränderungen des Prüfstandes einhergehen, war eine Umsetzung im Rahmen dieser Arbeit nicht möglich. Die folgenden Verbesserungen des Prüfstandes werden angeregt.

Um die Inhomogenität der Temperaturverteilung über die Länge des Absorbers zu minimieren ist es empfehlenswert die Wandstärke der angeschweißten Verlängerungen des Absorberrohrs zu reduzieren. Damit wird der Ohm'sche Widerstand erhöht, womit mehr thermische Energie an den Enden des HCEs eingebracht und eine Gegenheizung simuliert wird.

Im Weiteren ist es empfehlenswert die Temperatur des Absorberrohrs über den Umfang dessen zu betrachten. Die aktuell ausschließlich an der Unterseite messenden MTE könnten hierzu mit zusätzlichen Messstellen ergänzt werden. Im Zuge dessen kann der zur elektrischen Isolation verwendete Glasfaser-Schlauch gegen Glasfaserrohre ausgetauscht werden, was den Montageaufwand reduziert und die Wiederverwendbarkeit der Isolierung ermöglicht.

Das Permeat im Inneren des Absorbers ist aktuell an die atmosphärischen Luftdruckschwankungen gekoppelt. Zudem kann bei der Vermessung eines Rohrreceivers mit einer hochwirksamen Barrierschicht die untere H_2 -Detektionsgrenze des Lecksuchers erreicht werden. Deshalb ist es empfehlenswert das Permeat über atmosphärischem Druck im Absorberrohr zu betreiben und den absoluten Druck mittels eines Sensors zu erfassen. Dadurch würde die Permeationsrate steigen und die Messunsicherheit des Permeatdrucks reduziert werden.

Der Drucksensor PI-02 misst aktuell entlang des Strömungsprofils zwischen Ringraum und TMP. Dies kann dazu führen, dass der gemessene Druck nicht dem Druck in Ringraum entspricht. Um die strömungsmechanischen Einflüsse zu eliminieren, ist es sinnvoll einen zusätzlichen Drucksensor an dem gegenüberliegenden Ende des Ringraums zu integrieren.

Die aktuell verwendete SPS reduziert die Auflösung der MTE hardwareseitig auf $\pm 0,4$ K. Mittels einer höher auflösenden SPS könnte die vollständige Auflösung der MTE von $\pm 0,1$ K ausgeschöpft werden.

Anhangsverzeichnis

Anhang A: Koeffizienten der Literatur	96
Anhang B: Messwerte und deren Messunsicherheiten	98
Anhang C: Temperaturmodellierung – Regressionskoeffizienten	101
Anhang D: Stromlaufplan	102
Anhang E: Unsicherheiten der Permeabilität und der Aktivierungsenergie der Permeation.....	103
Anhang F: Messergebnisse der Versuchsreihen 5 – 8	104
Anhang G: Eigenständigkeitserklärung.....	107

Formelzeichenverzeichnis

Formelzeichen	Einheit	Bezeichnung
A	m ²	Fläche
a _i	-	Regressions-Koeffizient
C _i	mol/m ³	Individuelle Stoffmengenkonzentration
D	m ² /s	Diffusionskoeffizient
D ₀	m ² /s	Diffusionskonstante
D _i	mm	Individueller Außendurchmesser
d _i	mm	Individueller Innendurchmesser
e _i	-	Unsicherheit der Einflussgröße
E _{A,D}	J/mol	Aktivierungsenergie der Diffusion
E _{A,P}	J/mol	Aktivierungsenergie der Permeation
E _{A,S}	J/mol	Aktivierungsenergie der Löslichkeit
F _{ij}	-	Gewichtungsfaktor
I	A	Stromstärke
J _{n,i} / J _i	μmol/h	Individuelle Leckrate als Stoffstrom
J _{pV}	mbar·l/s	Leckrate als pV- Durchsatz
k _B	J/K	Boltzmann-Konstante
l _{eff}	m	Effektive Länge der Permeation
l _i	m	Individuelle Länge
m _i	-	Mittlere Individuelle Steigung
M _i	kg/mol	Individueller Massenanteil
n	-	Exponent des Drucks p _{H₂,per} und p _{H₂,ring}
N _A	1/kmol	Avogadro-Konstante
n _i	mol	Individuelle Stoffmenge
N _i	-	Individuelle Anzahl an Schichten
p	Pa	Druck

P	W	Wirkleistung
p_i	Pa	Partialdruck
q	W/m	Thermischer Wärmeverlust
q_i	mbar·l/s	Individuelle Leckrate
R	Ohm	Elektrischer Widerstand
R_d	-	Reading - angezeigter Messwert
r_i	-	Raumanteil
R_M	J/(mol·K)	Universelle Gaskonstante
r_{red}	%	Reduktionsfaktor
R^2	-	Bestimmtheitsmaß
S	VA	Scheinleistung
S_0	mol/(m ³ ·Pa ^{0.5})	Löslichkeitskonstante
S_s	mol/(m ³ ·Pa ^{0.5})	Löslichkeit, Sieverts-Konstante
S_i^{HV}	l/s	Individuelles Saugvermögen der TMP
T_i	K	Individuelle Thermodynamische Temperatur
U	V	Spannung
u	g/mol	Atomare Masseneinheit
u_i	-	Individuelle Unsicherheit
\dot{V}	Lpm	Volumenstrom
V_i	m ³	Individuelles Volumen
w	%	Massenanteil
x_i	-	Stoffmengenanteil
X_M	mm	Membrandicke
y_i	-	Individuelle Regressionsfunktion
z_i	-	Individueller Interpolationswert
α	%	Absorptionsgrad
Δl_{eff}	m	Abschnitt der effektiven Länge der Permeation
Δr_i	m	Individuelle radiale Schichtdicke
ΔT_i	K	Individuelle Temperaturänderung
ϵ	-	Emissionsfaktor
η_i	μPa·s	Individuelle Dynamische Viskosität
θ	s	Zeitverzögerung der Diffusion
ϑ_i	°C	Individuelle Temperatur
σ_i	-	Individuelle Standardabweichung
T	%	Transmissionsgrad
τ_i	s	Individuelle Zeit
$\Phi_{0,i}$	mol/(m·s·Pa ^{0.5})	Individueller Permeationskoeffizient
Φ_i	mol/(m·s·Pa ^{0.5})	Individuelle Permeabilität
\propto	-	Proportional symbol
∂	-	Partielles Differential

Abkürzungsverzeichnis

Abkürzung	Erläuterung
A	Analyt
Al ₂ O ₃	Aluminiumoxid
CSP	Concentrated Solar Power - Konzentrierte Solarenergie
DLR	Deutsches Zentrum für Luft- und Raumfahrt
EMV	Elektromagnetische Unverträglichkeit
FF	Institut für Future Fuels
FS	Full Scale
GH	Glashüllrohr
GUM	Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement - Leitfaden zur Angabe der Unsicherheit beim Messen
H ₂	Wasserstoff
HCE	Heat Collecting Element - Wärme sammelndes Element / Rohrreceiver
HTF	Heat Transfer Fluid - Wärmeträgermedium
HV	Hochvakuum
HYCONSUS	Hydrogen control in solar thermal parabolic trough heat transfer fluid systems - Wasserstoffkontrolle in Wärmeträgermedien von solarthermischen Parabolrinnensystemen
LabVIEW	Laboratory Virtual Instrumentation Engineering Workbench (graphische Programmiersoftware)
LCOE	Levelized Cost of Electricity - Stromgestehungskosten
LS	Lecksucher
M	Zirconium
meas	Measurement - Messung
MTE/MIE	Mantel-Thermoelement / Mineral Insulated Thermocouples
N	Stickstoff
NEG	non-evaporable getter - nicht verdampfbare Getter
OG	oberer Grenzwert
PermREC	Permeations-Prüfstand
PTC	parabolic trough collector - Parabolrinnenkollektor
QFly	Airborne Qualification of CSP Plants - luftgestützte Qualifizierung von CSP-Anlagen
QUARZ	Test- und Qualifizierungszentrum für CSP-Technologie
SCE	Solar Collecting Element - Parabolrinnenkollektor
SPS	Speicherprogrammierbare Steuerung
TL	Testleck
TMP	Turbomolekularpumpe
UG	unterer Grenzwert
VDC	Volts of Direct Current - Gleichspannung

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 2.1, Beispiel einer Parabolrinnenanlage auf der Plataforma Solar de Almería	3
Abbildung 3.1, vereinfachtes schematisches Flussdiagramm einer Parabolrinnen-Anlage mit Solarfeld, thermischem Speicher und Kraftwerksblock.....	5
Abbildung 3.2, schematischer Aufbau eines HCEs.....	7
Abbildung 3.3, schematischer Aufbau der Beschichtungen eines HCEs.....	8
Abbildung 3.4, Einfluss des Drucks im Ringraum auf die thermischen Verluste am Beispiel eines Solel UVAC cermet Receivers, bei 350 °C des Absorberrohrs	10
Abbildung 3.5, Beispiel für den thermodynamischen Wirkungsgrad eines Rankine-Kreislaufs zur Energieerzeugung mit überhitztem Dampf.....	13
Abbildung 5.1, Ende des HCEs mit angeschweißter Verlängerung und Flansch, CF 40 Anschluss, Kreuzstück mit zwei kapazitiven Druckaufnehmern und Anschluss für weitere Messmittel	25
Abbildung 5.2, proportionale Darstellung des HCEs mit angeschweißten Verlängerungen und Flanschen, eingezeichneter Lage der Temperaturmessstellen, Vakuumanschluss nach unten verdreht zwecks der besseren Sichtbarkeit, Pfeile veranschaulichen die Permeationsrichtung	26
Abbildung 5.3, Rohrleitungs- und Instrumentenflussdiagramm des Messaufbaus, der H ₂ -Einspeisung in den Absorber und des Vakuumsystems mit Lecksucher, Druckmesstechnik, Testleck, sowie dessen Prüfgasversorgung und dem zusätzlichen Turbo-Pumpstand für die indirekte Referenzmessung	28
Abbildung 5.4, zeitlicher Verlauf der Konzentrationsprofile des Permeationsprozesses über die normierte Wand (Verhältnis der Permeationsdistanz zu der Membrandicke) bei 393 °C	31
Abbildung 5.5, anfängliche Beeinflussung der Temperaturmessung durch die Heizleistung des Transformators, sowie durch EMV, gekennzeichnete Bereiche zeigen die Steuerspannungen des Stelltransformators	33
Abbildung 5.6, Oben: mittiger Ausschnitt - hervortretende Messspitze aus der elektrischen Isolierung. Mitte: mit Glasfaser isolierte Mantelthermoelemente, vor dem Einbau in das HCE, montiert an der Flanschplatte, Unten: Flanschplatte mit elektrisch isolierten Prozessdurchführungen	34
Abbildung 5.7, reduzierte Beeinflussung der Temperaturmessung nach den Optimierungen, gekennzeichnete Bereich zeigt die Steuerspannungen des Stelltransformators	35
Abbildung 5.8, axiales Temperaturprofil des Absorberrohrs ohne Wärmedämmung....	36

Abbildung 5.9, Thermisch isoliertes Ende des HCEs mit Vakuumanschluss und Druckmesssensorik.....	37
Abbildung 5.10, Axiales Temperaturprofil des HCEs mit Wärmedämmung an den beiden Enden.....	38
Abbildung 5.11, Referenzmessung mit Infrarotkamera ImagerR 8380, dunkel blaue Artefakte zwischen T_4 und T_2 stammen von einem kälteren Objekt in der Sichtlinie.....	38
Abbildung 5.12, Vergleich der Temperaturprofile: Infrarotkamera und MTE.....	39
Abbildung 5.13, Druckanstieg vor und nach der Lecksuche bei 393 °C Absorberrohrtemperatur.....	40
Abbildung 5.14, Ausschnitt des Regelverhaltens des Toleranzbandreglers, Ausschnitt der Rohdaten der Versuchsreihe fünf.....	45
Abbildung 6.1, indirekte Referenzmessungen des Druckanstiegs im Ringraum, bei 393 °C des Absorberrohrs, ohne H_2 im Absorberrohr.....	49
Abbildung 6.2, Temperaturverlauf der Messreihe $\vartheta = 393$ °C, mit dessen angenäherter Temperaturverlaufskurve $T_{393(l)}$	51
Abbildung 6.3, Verteilung der Gastemperatur im Ringraum während der indirekten Messung der Versuchsreihe fünf.....	52
Abbildung 6.4, indirekte Messungen des Druckanstiegs im Ringraum der Versuchsreihe fünf.....	54
Abbildung 6.5, H_2 -Permeationsrate der indirekten Messung über die Absorberrohr-Temperatur, links: ohne H_2 im Absorberrohr, rechts: mit H_2 im Absorberrohr.....	54
Abbildung 6.6, Arrhenius-Diagramm der indirekten Messung mit dem berechneten Verlauf mit und ohne Barrierschicht.....	56
Abbildung 6.7, H_2 -Permeationsrate der direkten Messung über die Absorberrohr-Temperatur, ohne H_2 im Absorberrohr.....	57
Abbildung 6.8, direkte und indirektes Messergebnis der H_2 -Permeationsrate, bei 393 °C des Absorberrohrs, mit H_2 im Absorberrohr, Versuchsreihe fünf.....	58
Abbildung 6.9, H_2 -Permeationsrate der direkten Messung über die Absorberrohr-Temperatur, mit H_2 im Absorberrohr.....	59
Abbildung 6.10, Arrhenius-Diagramm der direkten Messung mit dem erwarteten Verlauf mit und ohne Barrierschicht.....	59
Abbildung 6.11, Druckanstiegskurven der Sensoren PI-01 und PI-02 bei 393 °C des Absorberrohrs und H_2 im Absorberrohr.....	64
Abbildung 6.12, Restgasanalyse bei 393 °C des Absorberrohrs und H_2 im Inneren des Absorberrohrs.....	66

Abbildung 6.13, vollständige Darstellung des Messergebnisses der Messreihe 5, mit deren Standardmessunsicherheiten.....	68
Abbildung 6.14, Messergebnisse der H ₂ -Permeationsrate, der Versuchsreihen 5 – 8 über die Temperatur des Absorberrohrs	69
Abbildung 6.15, qualitative Veränderung der indirekt gemessenen H ₂ -Permeationsrate durch das Absorberrohr bei 393 °C, mit H ₂ im Inneren des Absorberrohrs in der Versuchsdurchführung Nr. 4	70
Abbildung 6.16, qualitativer Verlauf des Konzentrationsprofils unter Einfluss der Druckerhöhung im Ringraum	71
Abbildung 6.17, Druckanstiegsmessung Nr.4 während der Versuchsreihe fünf.....	72
Abbildung 6.18, Rohrleitungs- und Instrumentenflussdiagramm eines Messaufbaus zur Quantifizierung einer möglichen Abweichung auf Grund des Anschlussortes des Testlecks.....	73
Abbildung 6.19, Daten des Referenzprüfstandes, direkte und indirekte Messungen der H ₂ -Permeationsrate, bei 393 °C des Absorberrohrs, mit H ₂ im Absorberrohr.....	74
Abbildung A.0.1, Stromlaufplan des Transformators des PermRECs	102
Abbildung A.0.2, vollständige Darstellung des Messergebnisses der Messreihe 8, mit deren Standardmessunsicherheiten.....	104
Abbildung A.0.3, vollständige Darstellung des Messergebnisses der Messreihe 7, mit deren Standardmessunsicherheiten.....	104
Abbildung A.0.4, vollständige Darstellung des Messergebnisses der Messreihe 6, mit deren Standardmessunsicherheiten.....	105
Abbildung A.0.5, vollständige Darstellung des wiederholten Messergebnisses der Messreihe 5 (V20), mit deren Standardmessunsicherheiten	105
Abbildung A.0.6, vollständige Darstellung des wiederholten Messergebnisses der Messreihe 5 (V40), mit deren Standardmessunsicherheiten	106

Tabellenverzeichnis

Tabelle 5.1, technische Daten der Drucksensoren	27
Tabelle 5.2, Versuchsplan in chronologischer Abfolge	30
Tabelle 5.3, Erwartungswerte der Permeation.....	32
Tabelle 5.4, Standardabweichung der Messwerte der MTE vor und nach der Umsetzung der elektrischen Isolierung der MTE, sowie der veränderten Verlegung und Schirmung der Sensorkabel	35
Tabelle 5.5, Dynamische Viskosität des Prüfgases in Abhängigkeit des Drucks und der Temperatur, im Bereich der Prüfbedingungen.....	43
Tabelle 5.6, Grenzabweichung der Mantelthermoelemente.....	45
Tabelle 6.1, Messwerte der indirekten Messung mittels des Druckanstieg-Verfahrens, Gegenüberstellung der Messungen ohne- und mit H ₂ im Inneren des Absorberrohrs	53
Tabelle 6.2, Permeabilität und Aktivierungsenergie der Permeation des untersuchten HCEs auf Basis der indirekten Messung	55
Tabelle 6.3, Zeitverzögerung der H ₂ -Permeation auf Basis der Messreihen 5 – 8	56
Tabelle 6.4, Messwerte der direkten Messung mittels des Lecksuchers, Gegenüberstel- lung der Messungen ohne- und mit H ₂ -Permeation	57
Tabelle 6.5, Permeabilität und Aktivierungsenergie der Permeation des untersuchten HCEs auf Basis der direkten Messung.....	59
Tabelle 6.6, maximale- und Standardmessunsicherheiten der berechneten Permeations- rate der Versuchsreihe fünf	61
Tabelle 6.7, gesamte maximale- und Standardmessunsicherheiten der erwarteten Per- meationsrate der Messreihen 5 – 8	62
Tabelle 6.8, maximale- und Standardmessunsicherheiten der indirekten Messung der Versuchsreihe fünf	65
Tabelle 6.9, gesamte maximale- und Standardmessunsicherheiten der indirekten Messung der Messreihen 5 – 8	65
Tabelle 6.10, maximale- und Standardmessunsicherheiten der direkten Messung der Versuchsreihe fünf	67
Tabelle 6.11, gesamte maximale- und Standardmessunsicherheiten der direkten Mess- ung der Messreihen 5 – 8, mit H ₂ im Absorberrohr	67
Tabelle A.0.1, HCE Daten aus der Literatur	96
Tabelle A.0.2, Koeffizienten der Literatur zur Berechnung der Permeation von auste- nitischen Stählen und Borosilikatglas	96
Tabelle A.0.3, Druck- und Temperatur-Messwerte während der indirekten Messung der Messreihen 5 – 8 mit H ₂ im Absorberrohr.....	98

Tabelle A.0.4, Messwerte des Absolutdrucks im Ringraum und des Permeats im Absorberrohr	98
Tabelle A.0.5, Messwerte und deren Unsicherheiten.....	98
Tabelle A.0.6, Unsicherheit der Temperaturen der indirekten Messung und der erwarteten Permeationsrate, der Messreihen mit H ₂ im Inneren des Absorberrohres	99
Tabelle A.0.7, volumetrische Einflussgrößen des indirekten Messverfahrens.....	100
Tabelle A.0.8, Koeffizienten des Regressionsverlaufs T _{393(l)}	101
Tabelle A.0.9, gesamte maximale- und Standardmessunsicherheiten der berechneten Permeabilität und der berechneten Aktivierungsenergie der H ₂ -Permeation durch das Absorberrohr der Messreihen 5 – 8	103
Tabelle A.0.10, gesamte maximale- und Standardmessunsicherheiten der Permeabilität und der Aktivierungsenergie der H ₂ -Permeation durch das Absorberrohr auf Basis der indirekten Messung der Messreihen 5 – 8	103
Tabelle A.0.11, gesamte maximale- und Standardmessunsicherheiten der Permeabilität und der Aktivierungsenergie der H ₂ -Permeation durch das Absorberrohr auf Basis der direkten Messung der Messreihen 5 – 8	103

Literaturverzeichnis

- [Airp19] AIR PRODUCTS N.V.: Werksprüfzeugnis: Gasgemisch, X50S (2019)
- [Amet12] Datasheet: Model ATC-156/157/320 and 650 - Advanced Temperature Calibrator, <https://www.ametekcalibration.com/products/temperature/temperature-calibrators/ctc-series-compact-temperature-calibrator> (2012). Zuletzt zugegriffen: 10.09.2021
- [BBKW08] BURKHOLDER, FRANK; BRANDEMUEHL, MICHAEL; KUTSCHER, CHUCK; WOLFRUM, ED: Heat Conduction of Inert Gas-Hydrogen Mixtures in Parabolic Trough Receivers. In: . Jacksonville, Florida, USA: American Society of Mechanical Engineers Digital Collection, 2008, S. 449–458
- [BeGl18] BECKERS, KOENRAAD J.; GLATZMAIER, GREGORY C.: Modeling and Simulating Diffused Aeration for Hydrogen Removal from Expansion Tanks of Parabolic Trough Solar Thermal Power Plants. In: *AIP Conference Proceedings 2033*. Golden, CO (United States): Melville, NY: AIP Publishing, 2018. — DOI: 10.1063/1.5067017, S. 7
- [BeKu04] BENZ, NIKOLAUS DR; KUCKELKORN, THOMAS DR: A new receiver for parabolic trough collectors. In: *ResearchGate*. Oaxaca, 2004, S. 885 – 890
- [BHSS16] BECKER, TORSTEN; HERRMANN, RICHARD; SANDOR, VIKTOR; SCHÄFER, DOMINIK; WELLISCH, ULRICH: Hypothesentests. In: BECKER, T. ; HERRMANN, R. ; SANDOR, V. ; SCHÄFER, D. ; WELLISCH, U. (Hrsg.): *Stochastische Risikomodellierung und statistische Methoden: Ein anwendungsorientiertes Lehrbuch für Aktuar, Statistik und ihre Anwendungen*. Berlin, Heidelberg: Springer, 2016 — ISBN 978-3-662-49407-3, S. 127–154
- [CaRö16] CARON, S.; RÖGER, M.: In-situ heat loss measurements of parabolic trough receivers based on transient infrared thermography. In: *Solar Energy* Bd. 135 (2016), S. 111–121
- [CAVG15] CACHAFEIRO, H.; AREVALO, L. FDEZ. DE; VINUESA, R.; GOIKOETXEA, J.; BARRIGA, J.: Impact of Solar Selective Coating Ageing on Energy Cost. In: *Energy Procedia, International Conference on Concentrating Solar Power and Chemical Energy Systems, SolarPACES 2014*. Bd. 69 (2015), S. 299–309
- [CGAL15] CRIADO-GARCÍA, L.; GARRIDO-DELGADO, R.; ARCE, L.; LÓPEZ, F.; PEÓN, R.; VALCÁRCEL, M.: Potential of ion mobility spectrometry versus FT-MIR and GC-MS to study the evolution of a heat transfer fluid after its heating process in a thermosolar plant. In: *Microchemical Journal* Bd. 121 (2015), S. 163–171
- [CHCX12] CHENG, Z. D.; HE, Y. L.; CUI, F. Q.; XU, R. J.; TAO, Y. B.: Numerical simulation of a parabolic trough solar collector with nonuniform solar flux conditions by coupling FVM and MCRT method. In: *Solar Energy* Bd. 86 (2012), Nr. 6, S. 1770–1784

- [DeSB21] Deutsche Übersetzung der Hauptaussagen des IPCC AR6 WGI, https://www.de-ipcc.de/media/content/Hauptaussagen_AR6-WGI.pdf (2021). Zuletzt zugegriffen: 01.10.2021
- [Deut00] DEUTSCHER WETTERDIENST: Deutscher Wetterdienst: Aktuelle Beobachtungswerte - Köln/Flughafen, <https://www.dwd.de/DE/leistungen/beobachtung/beobachtung.html>. Zuletzt zugegriffen: 19.01.2022. — Deutscher Wetterdienst: Aktuelle Beobachtungswerte - Deutschland
- [Deut20] Datenblatt: Rohrschale ROCKWOOL 800, <https://p-cdn.rockwool.com/siteassets/rw-d/datenblatter/haustechnik/db-rockwool-800-rockwool.pdf?f=20201025013421> (2020). Zuletzt zugegriffen: 18.10.2021
- [Din90] DIN 28400-1: 1990-05, Vakuumtechnik: Benennung und Definitionen; Allgemeine Benennungen, <https://www.beuth.de/de/-/1542086> (1990). Zuletzt zugegriffen: 06.10.2021
- [Din95] DIN 1319-1: 1995-01, Grundlagen der Meßtechnik: Teil 1: Grundbegriffe, <https://www.beuth.de/de/norm/din-1319-1/2742-975> (1995). Zuletzt zugegriffen: 06.10.2021
- [Din96] DIN 1319-3: 1995-01, Grundlagen der Meßtechnik: Teil 3: Auswertung von Messungen einer einzelnen Meßgröße, Meßunsicherheit, <https://www.beuth.de/de/norm/din-1319-3/2742975> (1996). Zuletzt zugegriffen: 06.10.2021
- [Dine08] DIN EN ISO 14175:2008-06, Schweißzusätze: Gase und Mischgase für das Lichtbogenschweißen und verwandte Prozesse, <https://dx.doi.org/10.31030/1401612> (2008)
- [Dine14] DIN EN 60584-1:2014-07, Thermoelemente - Teil 1: Thermospannungen und Grenzabweichungen, <https://dx.doi.org/10.31030/2153253> (2014). Zuletzt zugegriffen: 28.01.2022
- [Dine16] DIN EN ISO 6976: 2016-12, Erdgas: Berechnung von Brenn- und Heizwert, Dichte, relativer Dichte und Wobbeindex aus der Zusammensetzung, <https://dx.doi.org/10.31030/2576980> (2016) Zuletzt zugegriffen: 28.01.2022
- [Dine99] DIN EN 1779-1999: *DIN EN 1779:1999-10, Zerstörungsfreie Prüfung_ - Dichtheitsprüfung_ - Kriterien zur Auswahl von Prüfmethoden und -verfahren; Deutsche Fassung EN_1779:1999*: Beuth Verlag GmbH, 1999
- [Dlr00] DLR, INSTITUT FÜR SOLARFORSCHUNG IM: DLR - Institut für Solarforschung - Forschung und Entwicklung, <https://www.dlr.de/sf/d-esktopdefault.aspx/tabid-7080/>. Zuletzt zugegriffen: 08.09.2021
- [Dlr21] DLR - Institut für Future Fuels Konzept (2021). Zuletzt zugegriffen: 09.08.2021
- [DNM17] DLR, DEUTSCHES ZENTRUM FÜR LUFT- UND RAUMFAHRT E.V.; NEO, NEO HYDROGEN SENSORS GMBH; CSPS, CSP SERVICES ESPAÑA, S.L.; MQS, MARQUESADO SOLAR, S.L.: Antrag: Hydrogen control in solar thermal parabolic trough heat transfer fluid

- systems, 6. Forschungsprogramm des Bundesministeriums für Wirtschaft und Energie (2017). Zuletzt zugegriffen: 01.10.2021
- [Drca21] DR. CARSTEN WARSCHAT: E-Mail Korrespondenz, Pfeiffer Vacuum GmbH - Angebot 175509: Testleck H₂ für ASM340.
- [Ehr198] EHRlich, CHARLES D.: A note on flow rate and leak rate units. In: *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films* Bd. 4, American Vacuum Society AVS (1998), Nr. 5, S. 2384
- [Forr03] FORRISTALL, R.: *Heat Transfer Analysis and Modeling of a Parabolic Trough Solar Receiver Implemented in Engineering Equation Solver* (Technical Report Nr. NREL/TP-550-34169). Golden, CO (United States): National Renewable Energy Laboratory (NREL), 2003. — publisher: American Institute of Physics
- [Fren20] FRENZELIT GMBH: Sicherheitsdatenblatt: Iso THERM800, <https://www.frenzelit.com/produkte/isolationen/isolationsmaterialien/isotherm/> (2020). Zuletzt zugegriffen: 12.10.2021
- [Fris57] FRISCH, H. L.: The Time Lag in Diffusion. In: *The Journal of Physical Chemistry* Bd. 61, American Chemical Society (1957), Nr. 1, S. 93–95
- [Fsm19] Datenblatt: Trafoschaltrelais, Typ TSRD, https://www.fsm.ag/fileadmin/pdf_Dateien/Trafosanfteinschalter/FSM_Datenblatt_TSRD_190410.pdf (2019). Zuletzt zugegriffen: 13.09.2021
- [GDTM07] GALLUCCI, F.; DE FALCO, M.; TOSTI, S.; MARRELLI, L.; BASILE, A.: The effect of the hydrogen flux pressure and temperature dependence factors on the membrane reactor performances. In: *International Journal of Hydrogen Energy, TMS06: Symposium on Materials in Clean Power Systems*. Bd. 32 (2007), Nr. 16, S. 4052–4058
- [Glat19] GLATZMAIER, GREGORY C.: Integrated Hydrogen Sensor and Separator for Parabolic Trough Expansion Tanks. In: *AIP Conference Proceedings 2126*. Golden, CO (United States): Melville, NY: AIP Publishing, 2019. — DOI: 10.1063/1.5117625, S. 8
- [Glat20] GLATZMAIER, GREGORY C.: Hydrogen sensing and separation.
- [GICN17a] GLATZMAIER, GREG C.; CABLE, ROBERT; NEWMARKER, MARC: Long-term heating to improve receiver performance. In: *AIP Conference Proceedings*. Golden, CO (United States): National Renewable Energy Laboratory (NREL), 2017. — publisher: American Institute of Physics, S. 8
- [GICN17b] GLATZMAIER, GREG C.; CABLE, ROBERT; NEWMARKER, MARC: Steady-state plant model to predict hydrogen levels in power plant components. In: *AIP Conference Proceedings 1850*. Bd. 1850. Golden, CO (United States): Melville, NY: AIP Publishing, 2017. — publisher: American Institute of Physics, S. 8
- [GrFR69] GRACKI, J. A.; FLYNN, G. P.; ROSS, J.: Viscosity of Nitrogen, Helium, Hydrogen, and Argon from – 100 to 25°C up to 150–250

- atm. In: *The Journal of Chemical Physics* Bd. 51, American Institute of Physics (1969), Nr. 9, S. 3856–3863
- [Hard81] HARDING, G. L.: Helium permeation in all-glass tubular evacuated solar energy collectors. In: *Solar Energy Materials* Bd. 5 (1981), Nr. 2, S. 141–147
- [HCNS18] HERDING, LESLIE; CARON, SIMON; NICKICH, VOLKER; SUTTER, FLORIAN: Spectral characterisation of high temperature solar absorber coatings. In: . Cologne: Institute of Electrical and Electronics Engineers (IEEE), 2018, S. 1–11
- [HuHC12] HUANG, WEIDONG; HU, PENG; CHEN, ZESHAO: Performance simulation of a parabolic trough solar collector. In: *Solar Energy* Bd. 86 (2012), Nr. 2, S. 746–755
- [laea08] IAEA, INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY: *Thermophysical properties of materials for nuclear engineering: A tutorial and collection of data*. Wien, 2008 — ISBN 978-92-0-106508-7
- [IISi16] ILSCHNER, BERNHARD; SINGER, ROBERT F.: *Werkstoffwissenschaften und Fertigungstechnik: Eigenschaften, Vorgänge, Technologien*. 6. Aufl. Berlin: Springer Vieweg, 2016 — ISBN 978-3-642-53890-2
- [Infi21] INFICON GMBH: Abnahme-Prüfzeugnis: Stiftgehäuse mit VCO-Kupplung (2021)
- [Inte08] INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION (ISO) (Hrsg.): *Evaluation of measurement data - Guide to the expression of uncertainty in measurement*. First edition, corrected and reprinted. Genève: ISO, 2008 — ISBN 978-92-67-10188-0
- [Inte20] INTERNATIONALEN ENERGIEAGENTUR IEA (Hrsg.): *World Energy Outlook 2020 Executive Summary, World Energy Outlook* (Flagship report). Paris, 2020
- [Iren19] Renewable Power Generation Costs in 2018. In: IRENA, I. R. E. A. (Hrsg.) (2019)
- [Jous18] JOUSTEN, K. (Hrsg.): *Handbuch Vakuumtechnik, Springer Reference Technik*. 12. Aufl. Wiesbaden: Springer Fachmedien Wiesbaden, 2018 — ISBN 978-3-658-13385-6
- [Kalo12] KALOGIROU, SOTERIS A.: A detailed thermal model of a parabolic trough collector receiver. In: *Energy, 6th Dubrovnik Conference on Sustainable Development of Energy Water and Environmental Systems, SDEWES 2011*. Bd. 48 (2012), Nr. 1, S. 298–306
- [Keyi21] Datenblatt: Durchflusssensor FR2A00PV, <https://docs.rs-online.com/34aa/0900766b800a74cf.pdf> (2021). Zuletzt zugegriffen: 18.10.2021
- [KFOO02] KURITA, NORIAKI; FUKATSU, NORIHIKO; OTSUKA, HIROSHI; OHASHI, TERUO: Measurements of hydrogen permeation through fused silica and borosilicate glass by electrochemical pumping using

- oxide protonic conductor. In: *Solid State Ionics* Bd. 146 (2002), Nr. 1, S. 101–111
- [KiFr06] Calculation of uncertainties. In: KIRKUP, L. ; FRENKEL, R. B. (Hrsg.): *An Introduction to Uncertainty in Measurement: Using the GUM (Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement)*. Cambridge: Cambridge University Press, 2006 — ISBN 978-0-511-75553-8, S. 97–125
- [KJGL16] KUCKELKORN, THOMAS; JUNG, CHRISTIAN; GNÄDIG, TIM; LANG, CHRISTOPH; SCHALL, CHRISTINA: Hydrogen generation in CSP plants and maintenance of DPO/BP heat transfer fluids – A simulation approach. In: *AIP Conference Proceedings* Bd. 1734, American Institute of Physics (2016), Nr. 1, S. 090002
- [Knud11] KNUDSEN, MARTIN: Die molekulare Wärmeleitung der Gase und der Akkommodationskoeffizient. In: *Annalen der Physik* Bd. 34 (1911), Nr. 4, S. 593–656
- [KuBe10] KUCKELKORN, THOMAS DR; BENZ, NIKOLAUS DR: Patentschrift: Absorberrohr.
- [LaLe15] LANG, C.; LEE, B.: Heat Transfer Fluid Life Time Analysis of Diphenyl Oxide/Biphenyl Grades for Concentrated Solar Power Plants. In: *Energy Procedia, International Conference on Concentrating Solar Power and Chemical Energy Systems, SolarPACES 2014*. Bd. 69 (2015), S. 672–680
- [LBKD17] LANG, CHRISTOPH; BELKHEIR, MOHAMED; KIM, EUNGKYU; DAVIDSON, CHET; HOLDEN, BRUCE; HOOK, BRUCE: Hydrogen reduction in heat transfer fluid in parabolic trough CSP plants. In: *AIP Conference Proceedings, International Conference on Concentrating Solar Power and Chemical Energy Systems, SolarPACES 2016*. Bd. 1850, American Institute of Physics (2017), Nr. 1, S. 130007
- [LeUm16] LEYBOLD GMBH; UMRAT, DR. WALTER: Grundlagen der Vakuumtechnik, https://www.leyboldproducts.de/media/pdf/10/0f/8b/FV-T_Grundlagen_der_Vakuumtechnik_DE591eea2256c34.pdf (2016). Zuletzt zugegriffen: 15.11.2021
- [LiPi18] LILLIESTAM, JOHAN; PITZ-PAAL, ROBERT: Concentrating solar power for less than USD 0.07 per kWh: finally the breakthrough? In: *Renewable Energy Focus* Bd. 26 (2018), S. 17–21
- [LoSt20] LOVEGROVE, K. ; STEIN, W. (Hrsg.): *Concentrating Solar Power Technology Principles, Developments, and Applications, Woodhead Publishing Series in Energy*. Bd. 2: Woodhead Publishing, 2020 — ISBN 978-0-12-819970-1
- [LoSt21] LOVEGROVE, KEITH; STEIN, WES: Chapter 1 - Introduction to concentrating solar power technology. In: LOVEGROVE, K. ; STEIN, W. (Hrsg.): *Concentrating Solar Power Technology (Second Edition), Woodhead Publishing Series in Energy*: Woodhead Publishing, 2021 — ISBN 978-0-12-819970-1, S. 3–17

- [Loth14] LOTHAR PAPULA: *Mathematik für Ingenieure und Naturwissenschaftler Band 1*. Bd. Mathematik für Ingenieure und Naturwissenschaftler. 14. Aufl.: Springer Vieweg, 2014 — ISBN 978-3-658-05619-3
- [LWLL12] LI, JIAN; WANG, ZHIFENG; LEI, DONGQIANG; LI, JIANBIN: Hydrogen permeation model of parabolic trough receiver tube. In: *Solar Energy* Bd. 86 (2012), Nr. 5, S. 1187–1196
- [MaSR07] MARCHI, C. SAN; SOMERDAY, B. P.; ROBINSON, S. L.: Permeability, solubility and diffusivity of hydrogen isotopes in stainless steels at high gas pressures. In: *International Journal of Hydrogen Energy* Bd. 32 (2007), Nr. 1, S. 100–116
- [MaVa79] MARONI, V. A.; VAN DEVENTER, E. H.: Materials considerations in tritium handling systems. In: *Journal of Nuclear Materials* Bd. 85 – 86 (1979), Nr. 1, S. 257–269
- [MCEM03] MORREALE, BRYAN D.; CIOCCO, MICHAEL V.; ENICK, ROBERT M.; MORSI, BADI I.; HOWARD, BRET H.; CUGINI, ANTHONY V.; ROTHENBERGER, KURT S.: The permeability of hydrogen in bulk palladium at elevated temperatures and pressures. In: *Journal of Membrane Science* Bd. 212 (2003), Nr. 1, S. 87–97
- [MoBI08] MOENS, L.; BLAKE, D.: *Mechanism of Hydrogen Formation in Solar Parabolic Trough Receivers* (Nr. NREL/TP-510-42468): National Renewable Energy Lab. (NREL), Golden, CO (United States), 2008
- [Morg21] Product Data Sheet: WDS® Ultra™ Board, https://www.morgan-thermalceramics.com/media/7563/wdsultraboard_eng.pdf (2021). Zuletzt zugegriffen: 18.10.2021
- [Orva09] ORVALHO, HELENA MAFALDA DE SOUSA REIS: *Hydrogen Permeation in Parabolic Trough Receivers*. Wildau, Universidade Nova de Lisboa, Masterthesis, 2009
- [Pern17] PERNPEINTNER, JOHANNES: *Optical Efficiency Measurement in Solar Simulators of Receivers for Parabolic Trough Solar Thermal Power Plants*. Aachen, Rheinischen-Westfälischen Technischen Hochschule, Doktorarbeit, 2017
- [Pfei08] Betriebsanleitung: Economy-Pumpstand - Turbo-Drage-Pumpstand - TSU 071 E, https://www.pfeiffer-vacuum.com/filepool/file/turbopumps/pt0067bd_c.pdf?request_locale=de_DE&referrer=2063 (2008). Zuletzt zugegriffen: 14.11.2021
- [Pfei14] Lecksuche-Kompendium, <https://leak-detection.pfeiffer-vacuum.com/de/lecksuch-know-how/container!download.action?referrer=2483&download=/filepool/file/literature/lecksuche-kompendium-pfeiffer-vacuum.pdf> (2014). Zuletzt zugegriffen: 01.11.2021
- [Pfei19] Betriebsanleitung: CMR 361 bis CMR 365 - Kapazitiv-Transmitter, https://www.pfeiffer-vacuum.com/filepool/file/measurement/bg5136bde_c.pdf?referrer=1830&detailPdold=4366&request_locale=de_DE (2019). Zuletzt zugegriffen: 14.12.2021

- [Pfei21a] Datenblatt: PKR 251, FPM gedichtet, DN 25 ISO-KF, <https://static.pfeiffer-vacuum.com/productPdfs/PTR26000.de.pdf> (2021). Zuletzt zugegriffen: 15.10.2021
- [Pfei21b] Datenblatt: CMR 365 DN 16 CF-R, <https://static.pfeiffer-vacuum.com/productPdfs/PTR24642.de.pdf> (2021). Zuletzt zugegriffen: 15.10.2021
- [Pfei21c] Datenblatt: CMR 363 DN 16 CF-R, <https://static.pfeiffer-vacuum.com/productPdfs/PTR24622.de.pdf> (2021). Zuletzt zugegriffen: 15.10.2021
- [Pfei21d] Betriebsanleitung: ASM 340 Wet, https://www.pfeiffer-vacuum.com/filepool/file/leak-detection/121762ode_06.pdf?referrer=2032&detailPdold=14811&request_locale=de_DE (2021). Zuletzt zugegriffen: 13.10.2021
- [Pfei21e] Datenblatt: TPG 262 DualGauge™, Dual-Channel Measurement and Control Unit for Compact Gauges, <https://static.pfeiffer-vacuum.com/productPdfs/PTR24650.de.pdf> (2021). Zuletzt zugegriffen: 15.10.2021
- [PFSG17] PAGOLA, IÑIGO; FUNCIA, IBAI; SÁNCHEZ, MARCELINO; GIL, JAVIER; GONZÁLEZ-VALLEJO, VICTORIA; BEDOYA, MAXI; ORELLANA, GUILLERMO: On-line monitoring of H₂ generation and the HTF degradation in parabolic trough solar thermal power plants: Development of an optical sensor based on an innovative approach. In: *AIP Conference Proceedings* Bd. 1850, American Institute of Physics (2017), Nr. 1, S. 020011
- [PFWL08] PRICE, HENRY; FORRISTALL, RUSSELL; WENDELIN, TIMOTHY; LEWANDOWSKI, ALLAN; MOSS, TIMOTHY; GUMMO, CARIN: Field Survey of Parabolic Trough Receiver Thermal Performance. In: *International Solar Energy Conference: American Society of Mechanical Engineers Digital Collection*, 2008, S. 109–116
- [PLKZ02] PRICE, HANK; LÜPFERT, ECKHARD; KEARNEY, DAVID; ZARZA, EDUARDO; COHEN, GILBERT; GEE, RANDY; MAHONEY, ROD: Advances in Parabolic Trough Solar Power Technology. In: *Journal of Solar Energy Engineering* Bd. 124 (2002), Nr. 2, S. 109–125
- [PRSH17] PRAHL, C.; RÖGER, M.; STANICKI, B.; HILGERT, C.: Absorber tube displacement in parabolic trough collectors – A review and presentation of an airborne measurement approach. In: *Solar Energy* Bd. 157 (2017), S. 692–706
- [RACS93] REITER, F; ALBERICI, S; CAMPOSILVAN, J; SERRA, EMANUELE; FORCEY, K; PERUJO, ADOLFO: Diffusivity and Solubility of Hydrogen Isotopes in the Martensitic Steel DIN 1.4914 (MANET) after Thermal Exposure at 900 K. In: *Zeitschrift für Physikalische Chemie* Bd. 181 (1993), S. 151–157
- [Raje04] RAJESHUNI, RAMESHAM: *Evaluation of Non-Evaporable Getters for High Vacuum Hermetic Packages* (JPL D-27440). California: California Institute of Technology, 2004

- [RGMD14] RIED, PETER; GABER, MINA; MÜLLER, R.; DEUBENER, JOACHIM: Hydrogen permeability of a barium-aluminoborosilicate glass—A methodical approach. In: *Journal of Non-Crystalline Solids* Bd. 394–395 (2014), S. 43–49
- [SaCo20] VAN SARK, WILFRIED; CORONA, BLANCA: Chapter 12 - Concentrating solar power. In: JUNGINGER, M. ; LOUWEN, A. (Hrsg.): *Technological Learning in the Transition to a Low-Carbon Energy System*: Academic Press, 2020 — ISBN 978-0-12-818762-3, S. 221–231
- [Saes21] Firmenschrift: St 101® Non-evaporable Getters, https://www.saesgetters.com/sites/default/files/St%20101%20Brochure_1.pdf (2021). Zuletzt zugegriffen: 17.10.2021
- [Schä08] SCHÄFER, CHRISTIAN: *Diffusionseigenschaften bestimmter Metalle bei der Hochtemperatur Wasserstoffabtrennung*. München, Technischen Universität München, Dissertation, 2008
- [Schö05] SCHÖN, HELMUT: *Handbuch der Reinsten Gase*. 2005. Aufl. Berlin Heidelberg: Springer, 2005 — ISBN 978-3-540-23215-5
- [Scho13] Brochure: The SCHOTT PTR70 Receiver - The 4th Generation, https://pdf.directindustry.com/pdf/schott-glas/schott-ptr70-brochure/22716-557455-_6.html (2013). Zuletzt zugegriffen: 09.10.2021
- [Seid17] SEIDEL, MICHAEL: *Thermodynamik - Verstehen durch üben*. Bd. 1 v. 2. 2. Aufl. Oldenburg: De Gruyter, 2017 — ISBN 978-3-11-053050-6
- [SGTL14] SIQUEIRA, ANTONIO; GOMES, PAULO; TORREZANI, LARISSA; LUCAS, ELIENE; PEREIRA, GERALDO: Heat Transfer Analysis and Modeling of a Parabolic Trough Solar Collector: An Analysis. In: *Energy Procedia* Bd. 57 (2014), S. 401–410
- [Solo86] SOLOMON, G. M.: Standardization and temperature correction of calibrated leaks. In: *Journal of Vacuum Science & Technology A* Bd. 4, American Vacuum Society (1986), Nr. 3, S. 327–333
- [SoMK14] SOHR, O.; MÖLLENHOFF, M.; KUCKELKORN, T.: Laser Induced Release of Encapsulated Noble Gas in SCHOTT Receiver. In: *Energy Procedia, Proceedings of the SolarPACES 2013 International Conference*. Bd. 49 (2014), S. 524–529
- [Tcme21] Firmenschrift: Grenzabweichungen der Thermospannungen, Anwendungstemperaturen, Nationale und Internationale Normen, <https://www.tcgmbh.de/thermoelemente-information/Grenzabweichungen-Thermospannungen.pdf> (2021). Zuletzt zugegriffen: 17.10.2021
- [TMRS87] TSUGAWA, R. T.; MOEN, I.; ROBERTS, P. E.; SOUERS, P. C.: Permeation of helium and hydrogen from glass-microsphere laser targets. In: *Journal of Applied Physics* Bd. 47, American Institute of Physics (1987), Nr. 5, S. 1987–1993

- [VaMa80] VAN DEVENTER, ERVEN H.; MARONI, VICTOR A.: Hydrogen permeation characteristics of some austenitic and nickel-base alloys. In: *Journal of Nuclear Materials* Bd. 92 (1980), Nr. 1, S. 103–111
- [VaMM80] VAN DEVENTER, E. H.; MACLAREN, V. A.; MARONI, V. A.: Hydrogen permeation characteristics of aluminum-coated and aluminum-modified steels. In: *Journal of Nuclear Materials* Bd. 88 (1980), Nr. 1, S. 168–173
- [Vdie13] VDI E. V. (Hrsg.): *VDI-Wärmeatlas*. 11. Aufl. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2013 — ISBN 978-3-642-19980-6
- [Vipa21] Handbuch: SPEED7 - CPU SC, 312-5BE03, http://www.vipa.com/uploads/tx_sbdownloader_new/HB140d_cpu_sc_312-5be03-_09-45.pdf (2021). Zuletzt zugegriffen: 17.10.2021
- [Vonh19] VONHOEGEN, HELMUT: *Excel 2019: Das große Excel-Handbuch. Einstieg, Praxis, Profi-Tipps – das Kompendium für die Anwender-Praxis*. 1. Edition.: Vierfarben, 2019 — ISBN 978-3-8421-0556-0
- [Wang19a] WANG, ZHIFENG: Chapter 3 - General Design of a Solar Thermal Power Plant. In: *Design of Solar Thermal Power Plants: Academic Press*, 2019 — ISBN 978-0-12-815613-1, S. 117–224
- [Wang19b] WANG, ZHIFENG: Chapter 6 - Thermal Storage Systems. In: *Design of Solar Thermal Power Plants: Academic Press*, 2019 — ISBN 978-0-12-815613-1, S. 387–415
- [Wang19c] WANG, ZHIFENG: Chapter 5 - Design of the Receiver System. In: *Design of Solar Thermal Power Plants: Academic Press*, 2019 — ISBN 978-0-12-815613-1, S. 319–386
- [Wika04] Betriebsanleitung: UT-10 / UT-11, https://www.wika.com.ar/upload/OI_UT_1x_en_8705.pdf (2004). Zuletzt zugegriffen: 25.11.2021
- [Wilk50] WILKE, C. R.: A Viscosity Equation for Gas Mixtures. In: *The Journal of Chemical Physics* Bd. 18, American Institute of Physics (1950), Nr. 4, S. 517–519
- [WLYL14] WU, ZHIYONG; LI, SHIDONG; YUAN, GUOFENG; LEI, DONGQIANG; WANG, ZHIFENG: Three-dimensional numerical study of heat transfer characteristics of parabolic trough receiver. In: *Applied Energy* Bd. 113 (2014), S. 902–911
- [WMDM20] WELTER, THORBEN; MÜLLER, RALF; DEUBENER, JOACHIM; MARZOK, ULRICH; REINSCH, STEFAN: Hydrogen Permeation Through Glass. In: *Frontiers in Materials* Bd. 6 (2020), Nr. 342, S. 7
- [Wu20] WU, HAoyu: *Gas membrane characterization via the time-lag method for neat and mixed-matrix membrane*. Canada, University of Ottawa, Masterthesis, 2020
- [XDHM20] XU, KE; DU, MIAO; HAO, LEI; MI, JING; YU, QINGHE; LI, SHIJIE: A review of high-temperature selective absorbing coatings for solar

- thermal applications. In: *Journal of Materiomics* Bd. 6 (2020), Nr. 1, S. 167–182
- [XiJY89] XIUKUI, SUN; JIAN, XU; YIYI, LI: Hydrogen permeation behaviour in austenitic stainless steels. In: *Materials Science and Engineering* (1989), Nr. A114, S. 179–187
- [XYSW93] XU, J; YUAN, X. Z; SUN, X. K; WEI, B. M: Hydrogen permeation and diffusion in a 0.2C–13Cr martensitic stainless steel. In: *Scripta Metallurgica et Materialia* Bd. 29 (1993), Nr. 7, S. 925–930
- [YWHL18] YANG, HONGLUN; WANG, QILIANG; HUANG, XIAONA; LI, JING; PEI, GANG: Performance study and comparative analysis of traditional and double-selective-coated parabolic trough receivers. In: *Energy* Bd. 145 (2018), S. 206–216
- [ZABK21] ZUBAIR, MUHAMMAD; AWAN, AHMED BILAL; BASEER, MOHAMMAD ABDUL; KHAN, MOHAMMAD NADEEM; ABBAS, GHULAM: Optimization of parabolic trough based concentrated solar power plant for energy export from Saudi Arabia. In: *Energy Reports* Bd. 7 (2021), S. 4540–4554
- [ZWXS13] ZHANG, GUIKAI; WANG, XIAOLIN; XIONG, YIFU; SHI, YAN; SONG, JIANGFENG; LUO, DELI: Mechanism for adsorption, dissociation and diffusion of hydrogen in hydrogen permeation barrier of α -Al₂O₃: A density functional theory study. In: *International Journal of Hydrogen Energy* Bd. 38 (2013), Nr. 2, S. 1157–1165

Anhang A: Koeffizienten der Literatur

Tabelle A.0.1, HCE Daten aus der Literatur

symbol	value	unit	description
$d_{a,abs}$	70 ^{c)}	mm	outer diameter of the absorber tube
$d_{a,AR}$	125 ^{c)}	mm	outer diameter of the glass envelope tube
$d_{i,abs}$	66 ^{c)}	mm	inner diameter of the absorber tube
$d_{i,AR}$	119 ^{c)}	mm	inner diameter of the glass envelope tube
l_{abs}	4.060 ^{c)}	mm	length of the absorber tube
l_{AR}	3.900 ^{c)}	mm	length of the glass envelope tube
$p_{Ring,ini}$	<1,3E-4 ^{d)}	mbar	maximum Initial pressure in the annulus
$p_{HTF,nenn}$	20 ^{b)}	bar	working pressure HTF
r_{red}	2 ^{e)}	%	reduction factor of the barrier layer
α_{abs}	91,35 ^{c)}	%	absorption coefficient of the absorber
ϵ_{abs}	~ 5 ^{c)}	%	emissivity of the absorber
$\vartheta_{Bereich}$	293-393 ^{a)}	°C	working temperature range
T	97,07 ^{c)}	%	transmittance glass envelope

^{a)} [GICN17a, S.1], ^{b)} [PFSG17, S.5], ^{c)} [CaRö16, S.116], ^{d)} [PFWL08, S.2], ^{e)} [KuBe10]

Tabelle A.0.2, Koeffizienten der Literatur zur Berechnung der Permeation von austenitischen Stählen und Borosilikatglas

symbol	value	unit	description
$D_{0,H2-2Cr13}$	2,82E-7 ^{e)}	$\frac{m^2}{s}$	Diffusion constant (2Cr13)
$D_{0,H2-AR}$	9,60E-9 ^{b)}	$\frac{m^2}{s}$	Diffusion constant (AR)
$D_{0,H2-SS321}$	4,61E-7 ^{b)}	$\frac{m^2}{s}$	Diffusion constant (SS321)
$E_{A,D,2Cr13}$	34.360 ^{e)}	$\frac{J}{mol}$	Activation energy, diffusion (2Cr13)
$E_{A,D,AR}$	32.635 ^{b)}	$\frac{J}{mol}$	Activation energy, diffusion (AR)
$E_{A,D,SS321}$	53.790 ^{d)}	$\frac{J}{mol}$	Activation energy, diffusion (SS321)
$E_{A,P,2Cr13}$	43.930 ^{e)}	$\frac{J}{mol}$	Activation energy, permeation (2Cr13)
$E_{A,P,AR}$	48.116 ^{b)}	$\frac{J}{mol}$	Activation energy, permeation (AR)

$E_{A,P,AR}$	39.000 ^{c)}	$\frac{J}{mol}$	Activation energy, permeation (AR)
$E_{A,P,SS321}$	59.405 ^{a)}	$\frac{J}{mol}$	Activation energy, permeation (SS321)
$E_{A,P,SS321}$	62.700 ^{d)}	$\frac{J}{mol}$	Activation energy, permeation (SS321)
$\Phi_{0,H2-2Cr13}$	6,98E-8 ^{e)}	$\frac{mol}{m * s * \sqrt{Pa}}$	Permeability constant (2Cr13)
$\Phi_{0,H2-AR}$	3,64E-12 ^{b)}	$\frac{mol}{m * s * Pa}$	Permeability constant (AR)
$\Phi_{0,H2-AR}$	4,00E-11 ^{c)}	$\frac{mol}{m * s * Pa}$	Permeability constant (AR)
$\Phi_{0,H2-SS321}$	2,44E-7 ^{d)}	$\frac{mol}{m * s * \sqrt{Pa}}$	Permeability constant (SS321)
$\Phi_{0,H2-SS321}$	8,53E-8 ^{a)}	$\frac{mol}{m * s * \sqrt{Pa}}$	Permeability constant (SS321)

^{a)} [VaMa80, S.169] $\Delta p = (0,6 - 1,2)E-2$ MPa, $\vartheta = 224 - 660$ °C, Werkstoff wurde nicht analysiert

^{b)} [KFOO02, S.110] $\vartheta = 400 - 800$ °C, ^{c)} [RGMD14, S.47] $\vartheta = 200 - 480$ °C, ^{d)} [XiJY89, S.183] $\Delta p = 0,1$ MPa, $\vartheta = 200 - 430$ °C, Der Werkstoff wurde analysiert. Der Massenanteil an Nickel weicht geringfügig von den aktuellen Vorgaben der DIN EN 1.4541 ab: $w_{ist} = 8,08\%$ statt $w_{soll} = 9 - 13\%$,

^{e)} [XYSW93, S.926]

Anhang B: Messwerte und deren Messunsicherheiten

Tabelle A.0.3, Druck- und Temperatur-Messwerte während der indirekten Messung der Messreihen 5 – 8 mit H₂ im Absorberrohr

test series number	5	6	7	8
mean temperature of the absorber [°C]	289,6	320,3	354,6	393
temperature of the glass envelope at the beginning of the measurement [°C]	52,5	61,3	68,1	81,3
temperature of the glass envelope at the end of the measurement [°C]	78,4	91,5	100,3	119,8
temperature of the piping [°C]	24,9	25,4	26,0	26,4
pressure PI-02 at the start of the meas. [mbar]	7,6E-5	6,4E-5	2,7E-4	3,1E-4
pressure PI-02 at the end of the meas. [mbar]	2,8E-2	6,0E-2	6,6E-2	1,0E-1

Tabelle A.0.4, Messwerte des Absolutdrucks im Ringraum und des Permeats im Absorberrohr

test series no.	annulus pressure indirect ¹⁾ [mbar]	annulus pressure direct [mbar]	total pressure of permeate ²⁾ [mbar]	partial H ₂ -pressure of permeate ³⁾ [mbar]
5	5,05E-2	3,36E-4	1.050	30,41
6	3,31E-2	1,75E-4	1.030	31,17
7	3,00E-2	3,84E-5	1.015	30,71
8	1,42E-2	7,88E-5	1.015	30,71

¹⁾ mittlerer Druck während des Druckanstiegs, ²⁾ [Deut00], ³⁾ nach Formel 5.7

Tabelle A.0.5, Messwerte und deren Unsicherheiten

symbol	value	uncertainty	unit	description
\bar{d}_{Abs}	69,7353	$\pm 0,0736$ ^{a)}	mm	mean inner diameter of the absorber
\bar{D}_{Abs}	64,932	$\pm 0,0386$ ^{b)}	mm	mean outer diameter of the absorber
d _{GH}	119	± 2 ^{c)}	mm	inner diameter of the glass envelope tube
D _{GH}	125,45	$\pm 0,1$ ^{d)}	mm	outer diameter of the glass envelope tube
d _{DN8,ind}	8	$\pm 0,1$ ^{e)}	mm	inner diameter of pipe DN8
d _{DN16,ind}	16	$\pm 0,2$ ^{e)}	mm	inner diameter of pipe DN16
d _{DN40,ind}	40,825	$\pm 0,0179$ ^{a)}	mm	average inner diameter of pipe DN40
l	0 – 429	$\pm 1,0$ ^{f)}	cm	length of absorber pipe
l _{DN8,ind}	88	$2x \pm 1,3$ ^{g)}	mm	length of pipe DN8
l _{DN16,ind}	80	$2x \pm 1,3$ ^{g)}	mm	length of pipe DN16
l _{DN40,ind}	510	$2x \pm 1,3$ ^{g)}	mm	length of pipe DN40
l _{eff}	405,5	$\pm 1,0$ ^{f)}	cm	effective length of permeation
J _{TL,Nenn}	3,00E-3	$\pm 15\%$ ^{h)}	mbar·l/s	nominal leakage rate of the test leak
J _{LS}	1E19 – 1E-19	$\pm 1E-6$ rd ⁱ⁾	mbar	measuring range of the leak detector

η_{Zer}	17,766	$\pm 5\%$ ^{j)}	$\mu\text{Pa}\cdot\text{s}$	dynamic viscosity of the calibration gas under certification conditions
η_{Jus}	17,519 – 17,846	$\pm 5\%$ ^{j)}	$\mu\text{Pa}\cdot\text{s}$	dynamic viscosity of the calibration gas under adjustment conditions
$p_{1,\text{CMR363}}$	1E-3 – 1,1E1	$\pm 0,2\%$ rd $\pm 0,003\%$ FS ^{k)}	mbar	measuring range of pressure sensor 1
$p_{2,\text{CMR365}}$	1E-5 – 1E-1	$\pm 0,5\%$ rd $\pm 0,003\%$ FS ^{l)}	mbar	measuring range of pressure sensor 2
$p_{3,\text{PKR251}}$	5E-9 – 1E3	$\pm 30\%$ rd ^{m)}	mbar	measuring range of pressure sensor 3
p_{per}	1.015 – 1.050	max. $\pm 25\%$ ⁿ⁾	mbar	pressure of permeate
p_{Jus}	5.000	max. $\pm 26\%$ ^{o)}	mbar	absolute pressure at the test leak with calibration gas
R_M	8,3144621	$\pm 0,0000075\%$ ^{p)}	J/(mol·K)	universal gas constant
T_{T1-T8-} Kalib	566,15 – 666,15	$\pm 0,01\%$ Rd $\pm 0,005\%$ FS ^{q)}	K	temperature range of the MTE in the absorber
T_{Rohr}	298,05 – 299,55	$\pm 2,5\%$ ^{r)}	K	temperature of the piping
T_{Jus}	293,1 – 294,0	$\pm 2,5\%$ ^{r)}	K	temperature of the calibration gas
V_{Abge}	30,862	$\pm 1,5177\%$ ^{s)}	l	volume of the sealed annulus
$\dot{V}_{\text{per,in}}$	0,1 – 1,0	$\pm 5\%$ FS ^{t)}	lpm	volume flow of the permeate into the absorber tube
$X_{\text{H}_2,\text{Jus}}$	5,0	$\pm 2\%$ ^{u)}	Mol %	H2 Mass fraction of the calibration gas
$X_{\text{H}_2,\text{per}}$	3,026	$\pm 1\%$ ^{v)}	Mol %	H2 Mass fraction of the permeate
X_M	2,4017	$\pm 0,056\%$ ^{w)}	mm	wall thickness of the absorber tube

a) Dreipunkt-Innenmessschraube, b) Bügelmessschraube, c) Schätzwert, d) Messschieber 0-300 mm, e) Allgmeintoleranz nach DIN ISO 2768 mK, f) Stahl-Bandmaß EG Klasse I und Differenz der Längenausdehnung des Glashüllrohrs und Absorberrohr zwischen 20 °C und 393 °C, g) Stahl-Bandmaß EG Klasse II, h) Abnahme-/Prüfzeugnis nach DIN EN 10204-3.1 [Infi21], i) [Pfei21d], j) [Vdie13], k) [Pfei21c], l) [Pfei21b], m) [Pfei21a], n) Schwankung des atmosphärischen Drucks [Deut00], o) wie ⁿ⁾ + Unsicherheit des Drucksensors PI-04 [Wika04], p) [Dine16], q) [Amet12, S.7], r) Unsicherheit der MTE [Dine14], s) Formel 6.31 mit Werten der Tabelle A.0.7, t) [Keyi21], u) [Dine08], v) [Aipr19], w) addiert aus \bar{d}_{Abs} und \bar{D}_{Abs}

Tabelle A.0.6, Unsicherheit der Temperaturen der indirekten Messung und der erwarteten Permeationsrate, der Messreihen mit H₂ im Inneren des Absorberrohrs

test series number	unit	5	6	7	8
difference during indirect measurement ^{a)}	[K]	34,69	31,19	27,26	24,27
variation of the experimental setup ^{b)}	[K]	0,68	0,81	0,88	0,73

a) Differenz des 3D-Temperaturmodells (Abschnitt 6.1.1) zu Ansatz von Forristall [Forr03, S.13], b) folgt nach Formel 6.35, zur Kombination mehrerer Messunsicherheiten, aus der Unsicherheit der kalibrierten MTE nach [Amet12], der Auflösungsgenauigkeit der SPS (0,4 K) und der Standardabweichung der MTE über die gesamte Messreihe

Tabelle A.0.7, volumetrische Einflussgrößen des indirekten Messverfahrens

	value	uncertainty	unit	description
d_{GH}	119	Δd_{GH} 2 ^{a)}	mm	inner diameter of the glass envelope
\bar{d}_{Abs}	69,7353	$\Delta \bar{d}_{Abs}$ 0,0736 ^{b)}	mm	mean inner diameter of the absorber
l_{eff}	4,055	Δl_{eff} 0,01 ^{c)}	m	effective length of the absorber tube
d_{DN40}	40,825	Δd_{DN40} 0,01791 ^{d)}	mm	average inner diameter of pipe DN40
l_{DN40}	510	Δl_{DN40} 2,6 ^{c)}	mm	length of the vacuum tube DN40
d_{DN16}	16	Δd_{DN16} 0,2 ^{e)}	mm	inner diameter of vacuum tube DN16
l_{DN16}	80	Δl_{DN16} 2,6 ^{c)}	mm	length of the vacuum tube DN16
d_{DN8}	8	Δd_{DN8} 0,1 ^{e)}	mm	inner diameter of vacuum tube DN8
l_{DN8}	88	Δl_{DN8} 2,6 ^{c)}	mm	length of the vacuum tube DN8

^{a)} Schätzwert, ^{b)} Bügelmessschraube, ^{c)} Stahl-Bandmaß EG Klasse I, ^{d)} Dreipunkt-Innenmessschraube, ^{e)} Allgemeintoleranz nach DIN ISO 2768 mK

Anhang C: Temperaturmodellierung – Regressionskoeffizienten

Tabelle A.0.8, Koeffizienten des Regressionsverlaufs $T_{393(t)}$

test series number				
coefficient	5	6	7	8
start annulus to T_8				
$a_{1.0}$	9,51	9,51	9,51	9,51
$a_{1.1}$	316,91	316,91	316,91	316,91
$a_{1.2}$	0,0486	0,0486	0,0486	0,0486
$a_{1.3}$	1,00	0,89527	0,80201	0,72202
T_1 to T_8				
$a_{2.0}$	388,84	347,41	311,21	280,15
$a_{2.1}$	3,17E-1	3,95E-1	4,63E-1	4,97E-1
$a_{2.2}$	-4,11E-2	-4,95E-2	-5,76E-2	-6,18E-2
$a_{2.3}$	1,51E-3	1,79E-3	2,07E-3	2,23E-3
$a_{2.4}$	-2,50E-5	-2,92E-5	-3,35E-5	-3,63E-5
$a_{2.5}$	2,27E-7	2,63E-7	2,98E-7	3,26E-7
$a_{2.6}$	-1,23E-9	-1,41E-9	-1,59E-9	-1,75E-9
$a_{2.7}$	4,12E-12	4,68E-12	5,24E-12	5,80E-12
$a_{2.8}$	-8,28E-15	-9,32E-15	-1,04E-14	-1,16E-14
$a_{2.9}$	9,20E-18	1,03E-17	1,14E-17	1,28E-17
$a_{2.10}$	-4,33E-21	-4,79E-21	-5,31E-21	-5,99E-21
T_1 to end annulus				
$a_{3.0}$	384,0	347,2	311,6	278,1
$a_{3.1}$	300,0	280,0	250,0	230,0

Anhang D: Stromlaufplan

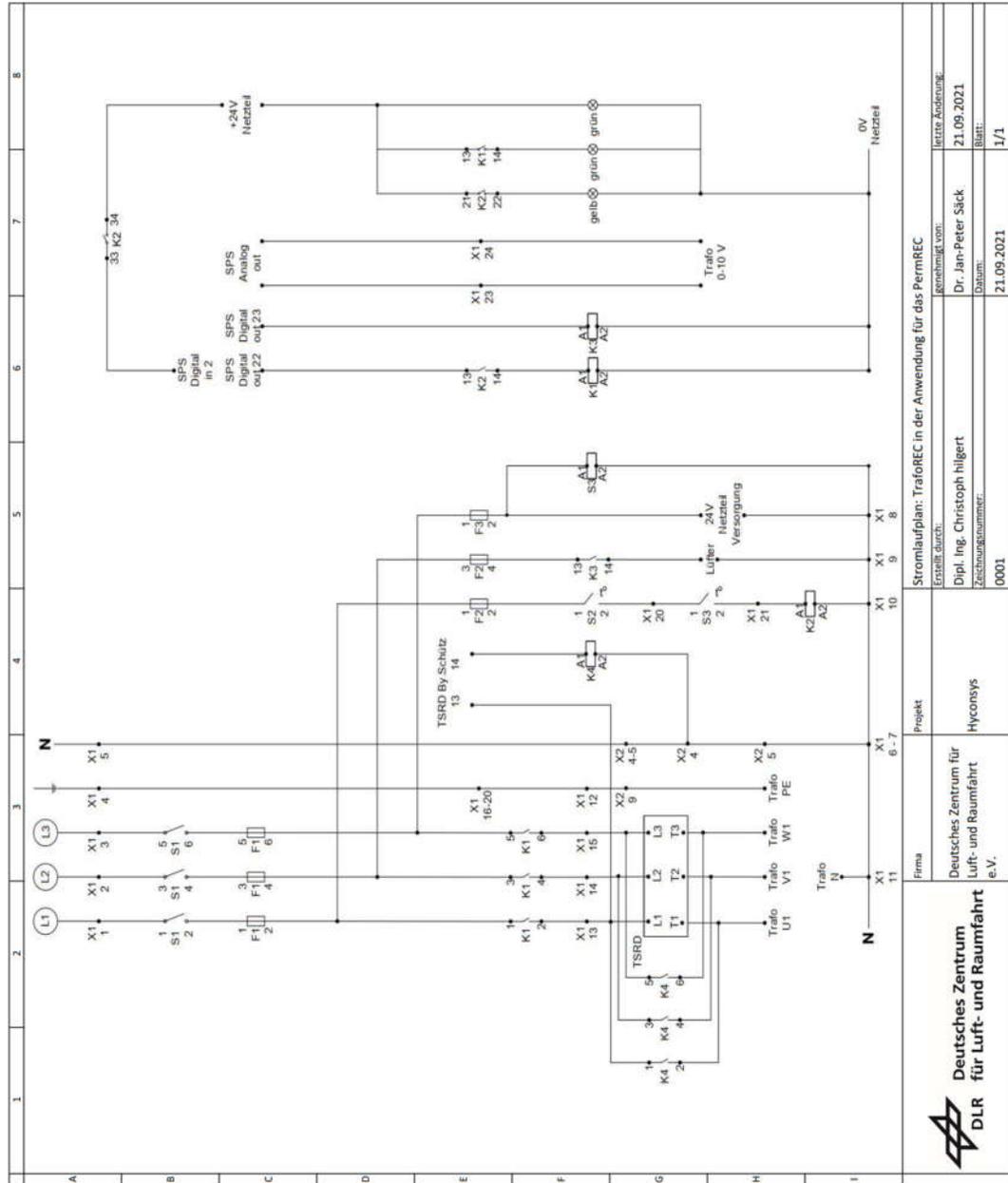


Abbildung A.0.1, Stromlaufplan des Transformators des PermRECs

Anhang E: Unsicherheiten der Permeabilität und der Aktivierungsenergie der Permeation

Tabelle A.0.9, gesamte maximale- und Standardmessunsicherheiten der berechneten Permeabilität und der berechneten Aktivierungsenergie der H₂-Permeation durch das Absorberrohr der Messreihen 5 – 8

test series number	unit	5	6	7	8
total standard uncertainty - permeability	[%]	0,41	0,37	0,36	0,25
total maximum uncertainty - permeability	[%]	0,61	0,55	0,53	0,39
total standard uncertainty - activation energy	[%]	0,20	0,21	0,21	0,21
total maximum uncertainty - activation energy	[%]	0,31	0,32	0,31	0,32

Tabelle A.0.10, gesamte maximale- und Standardmessunsicherheiten der Permeabilität und der Aktivierungsenergie der H₂-Permeation durch das Absorberrohr auf Basis der indirekten Messung der Messreihen 5 – 8

test series number	unit	5	6	7	8
total standard uncertainty - permeability	[%]	5,78	5,96	5,32	4,63
total maximum uncertainty - permeability	[%]	7,94	9,70	7,47	6,45
total standard uncertainty - activation energy	[%]	3,85	3,64	3,84	3,75
total maximum uncertainty - activation energy	[%]	4,41	4,22	4,39	4,25

Tabelle A.0.11, gesamte maximale- und Standardmessunsicherheiten der Permeabilität und der Aktivierungsenergie der H₂-Permeation durch das Absorberrohr auf Basis der direkten Messung der Messreihen 5 – 8

test series number	unit	5	6	7	8
total standard uncertainty - permeability	[%]	16,90	16,93	16,71	16,95
total maximum uncertainty - permeability	[%]	20,00	20,03	19,80	20,04
total standard uncertainty - activation energy	[%]	8,29	7,81	7,38	7,00
total maximum uncertainty - activation energy	[%]	9,75	9,23	8,72	8,29

Anhang F: Messergebnisse der Versuchsreihen 5 – 8

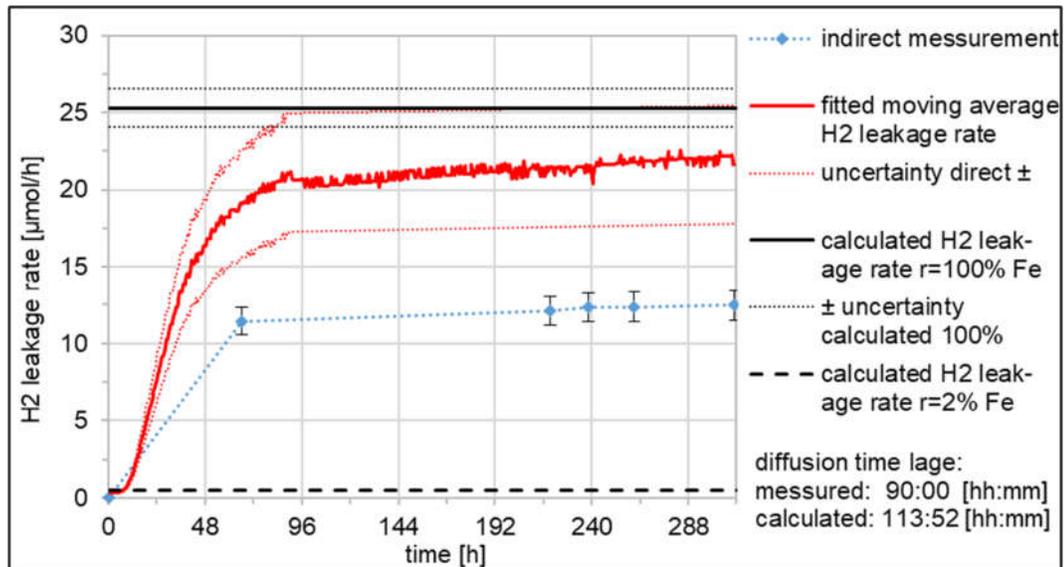


Abbildung A.0.2, vollständige Darstellung des Messergebnisses der Messreihe 8, mit deren Standardmessunsicherheiten

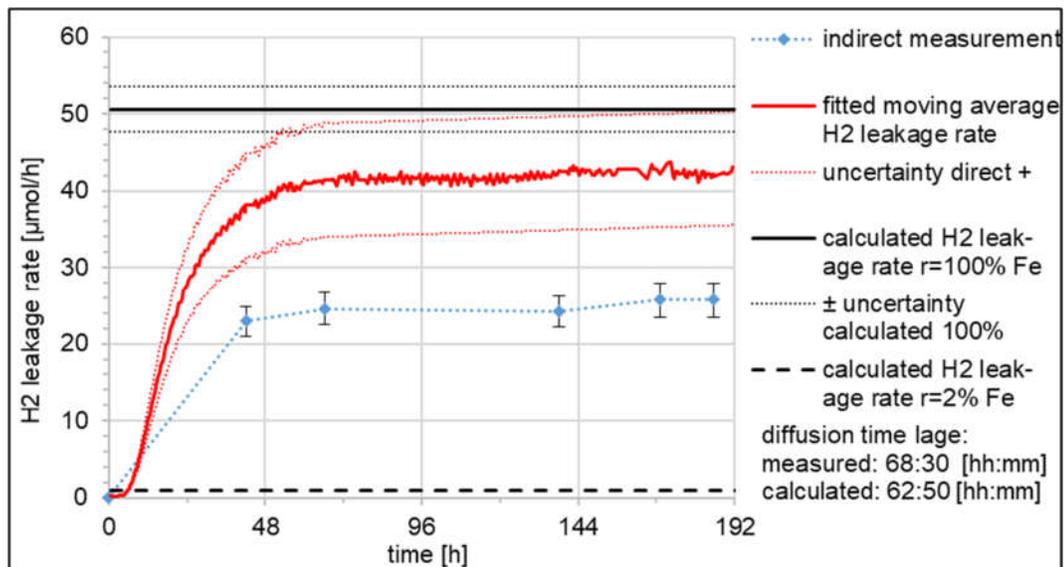


Abbildung A.0.3, vollständige Darstellung des Messergebnisses der Messreihe 7, mit deren Standardmessunsicherheiten

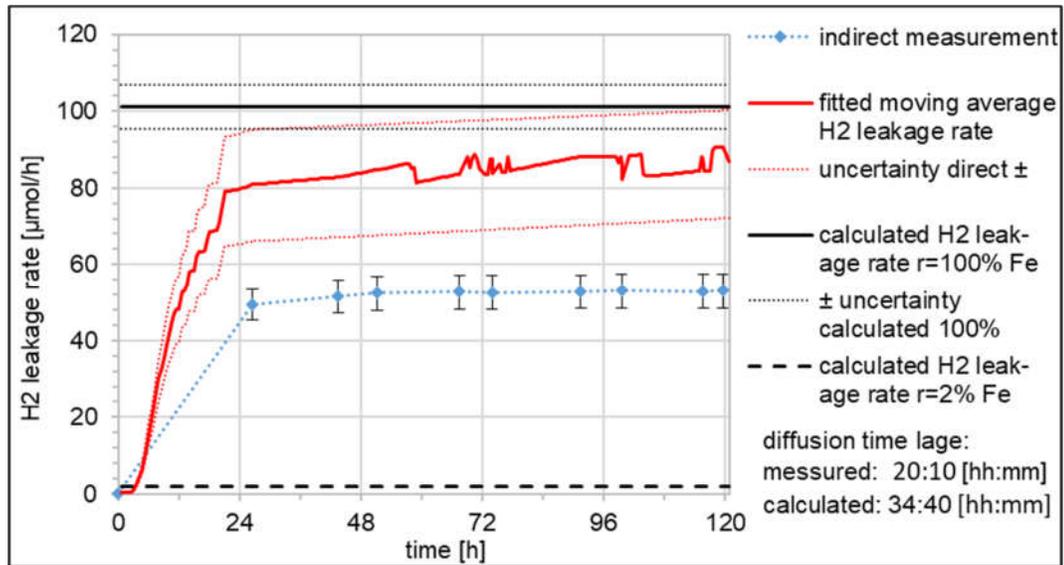


Abbildung A.0.4, vollständige Darstellung des Messergebnisses der Messreihe 6, mit deren Standardmessunsicherheiten

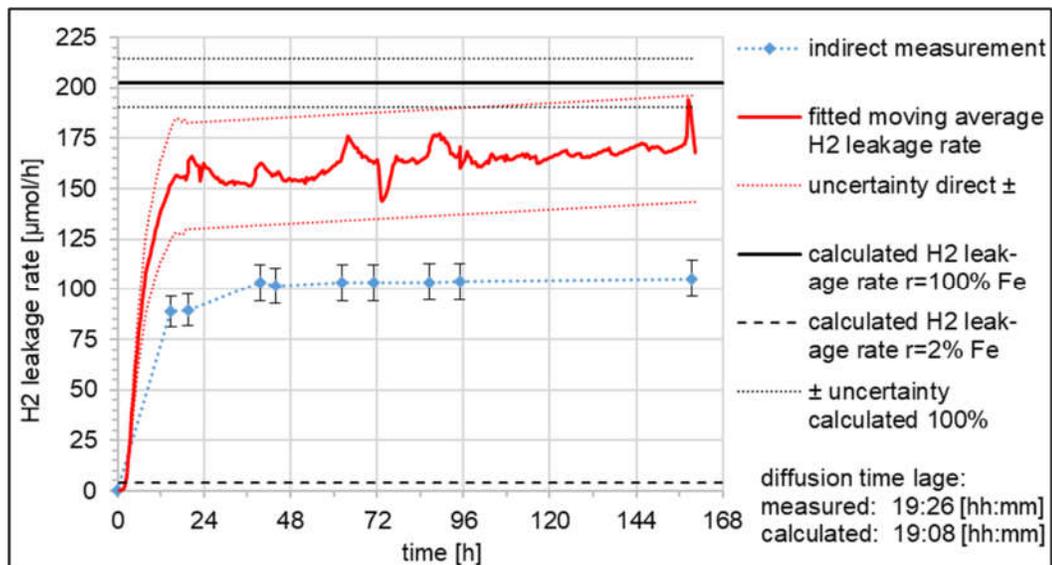


Abbildung A.0.5, vollständige Darstellung des wiederholten Messergebnisses der Messreihe 5 (V20), mit deren Standardmessunsicherheiten

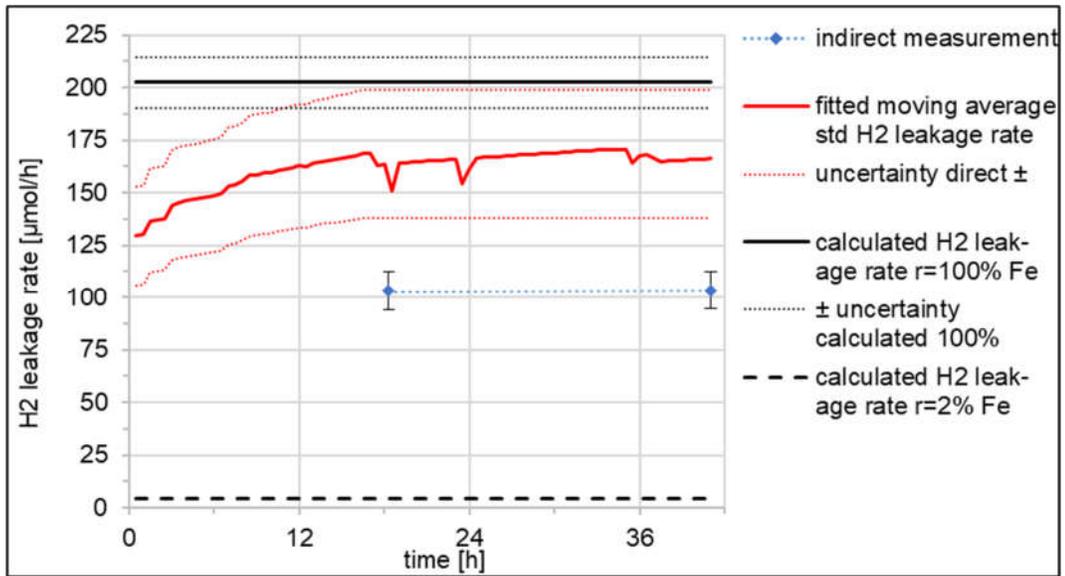


Abbildung A.0.6, vollständige Darstellung des wiederholten Messergebnisses der Messreihe 5 (V40), mit deren Standardmessunsicherheiten

Anhang G: Eigenständigkeitserklärung

Eigenständigkeitserklärung

Hiermit bestätige ich, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig verfasst und keine anderen Publikationen, Vorlagen und Hilfsmitteln als die angegebenen benutzt habe. Alle Teile meiner Arbeit, die wortwörtlich oder dem Sinn nach anderen Werken entnommen sind, wurden unter Angabe der Quelle kenntlich gemacht. Gleiches gilt für von mir verwendete Internetquellen. Ich versichere, dass ich diese Arbeit oder nicht zitierte Teile daraus vorher nicht in einem anderen Prüfungsverfahren eingereicht habe. Mir ist bekannt, dass meine Arbeit zum Zwecke eines Plagiatsabgleichs mittels einer Plagiatserkennungssoftware auf eine ungekennzeichnete Übernahme von fremdem geistigem Eigentum überprüft werden kann. Ich versichere, dass die elektronische Form meiner Arbeit mit der gedruckten Version identisch ist.

Köln, den 28.02.2022,

Declaration of originality

I hereby affirm that I have independently written this work and have not used any publications, templates or aids other than those I have indicated. All parts of my work which have been taken literally or correspondingly from other publications have been duly acknowledged. This also applies to Internet sources. I affirm that I have not previously submitted this work or any unquoted parts thereof in any other examination procedure. I am aware that my work can be checked by means of plagiarism recognition software in order to verify the integrity of its written content. I also affirm that the electronic form is identical to the printed version.

Cologne, 28.02.2022,