

Untersuchung der thermischen Stabilität organischer Wärmeträgerfluide

Christian Jung*, Eckhard Lüpfer, Marion Senholdt

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

Zusammenfassung

Eine praxistaugliche Methode zur Entnahme von Ölproben aus dem Kollektor-Kreislauf solarthermischer Kraftwerke wurde entwickelt, um unverfälschte Messungen der enthaltenen Gase durchführen zu können. Die Proben wurden aus den SEGS-Anlagen in Kramer Junction, USA, mit dieser Methode entnommen und der in der Probe enthaltene Wasserstoff wurde im DLR Köln mittels Gaschromatographie direkt bestimmt. Um den in der Ölphase gelösten Wasserstoff zu ermitteln, wurde der Henry-Koeffizient für Wasserstoff im Thermoöl bei der Messtemperatur ermittelt. Die Kombination von Beprobungs- und Messmethode gestattet es erstmals, alle im Heizkreislauf enthaltenen Stoffe direkt und zuverlässig zu erfassen.

1 Einführung und Ziele

In Parabolrinnenkraftwerken zur großtechnischen, solarthermischen Stromerzeugung wird ein synthetisches organisches Fluid als Wärmeträger eingesetzt. Dieses Fluid hat seine Stabilität über viele Betriebsjahre in den kalifornischen Kraftwerken unter Beweis gestellt. Wie jeder organische Wärmeträger unterliegt es jedoch thermischen Zersetzungsreaktionen, die zur Bildung von Wasserstoff und weiteren Produkten führen können. Um die Auswirkungen der Diffusion des Wasserstoffs in die Glashüllrohre der Receiver zu verhindern, wo die Wärmeisolation beeinträchtigt würde, werden in der Praxis bereits Getter und Diffusionsbarrieren eingesetzt.

Ziel des laufenden Projektes ist es, ein umfassendes Verständnis über die Entstehung, den Transport und den Verbleib von Wasserstoff in Parabolrinnenkraftwerken zu bekommen. Aus der Aufklärung und Bewertung der Entstehungsmechanismen werden Ansätze zur Minderung der Wasserstoffkonzentration abgeleitet. Abgerundet werden die experimentellen Untersuchungen durch die Bewertung von neuen Maßnahmen, um die Ansammlung von Wasserstoff in den Hüllrohren der Vakuumreceiver zu vermeiden. Um die Eigenschaften des Wärmeträgers im laufenden Anlagenbetrieb verfolgen zu können, wird eine empfindliche Online-Analysemethode für Wasserstoff entwickelt.

2 Resultate und Diskussion

Um eine on-line-Messung für Wasserstoff auslegen zu können, müssen zunächst Daten zu dem zu erwartenden Wasserstoffgehalt gewonnen werden. Hierzu wurde zunächst eine Methode entwickelt, die aus der kontaminationsfreien Entnahme von Proben aus dem Kraftwerkskreislauf, dem Transport zum Labor und der gaschromatographischen Untersuchung der Gasphase in den kalten Proben besteht.



Abbildung 1: Links: Apparatur zur Entnahme von Ölproben; rechts: Anlage im Feldbetrieb.

Für die Probenentnahme und den Transport wurden mit speziellen Hochtemperaturventilen ausgestattete Edelstahlzylinder eingesetzt. Die Zylindergewinde wurden verschweißt und die Verbindung zum Ventil wurde über eine Rohrverschraubung hergestellt, um bestmögliche Dichtigkeit zu gewährleisten. Vor dem Befüllen mit Proben wurden die Zylinder sorgfältig chemisch und thermisch gereinigt, um Störungen durch Schmieröle oder den im Metall herstellungsbedingt enthaltenen Wasserstoff auszuschließen. Die Reinheit wurde durch Blindwertmessungen bestätigt.

Die Edelstahlzylinder gestatten es, Proben definierten Volumens aus dem laufenden Betrieb zu entnehmen und einem Gaschromatographen zur Analyse zuzuführen.

Im April 2008 wurden Proben aus den SEGS-Anlagen in Kramer Junction, USA, aus dem Vor- und Rücklauf eines Kollektorstranges entnommen. Die Probenzylinder wurden über eine transportable Armatur an den Kraftwerkheizkreislauf angeschlossen, die ein Füllen ohne jeglichen Atmosphärenkontakt und nach Entnahme eines Vorlaufes ermöglicht. Aus dem Füllgewicht und der Dichte des Öls konnte aus dem Zylindervolumen das Volumen der Gasphase im Zylinder ermittelt werden. Der Druck wurde nach Expansion in ein definiertes Testvolumen exakt bestimmt. Die chemische Zusammensetzung der Gasphase wurde nach direkter Überführung in einen angekoppelten Gaschromatographen ermittelt.

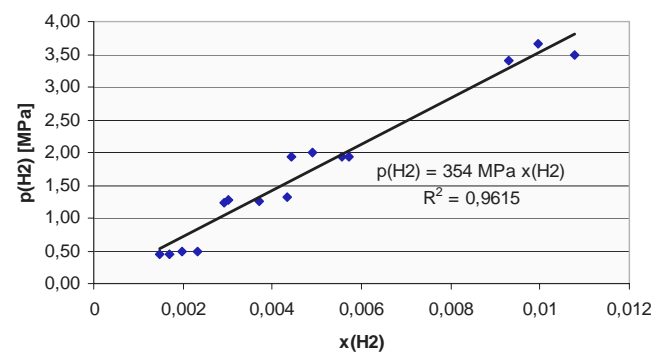


Abbildung 2: Links: Apparatur zur Bestimmung des Drucks in den Probenzylindern und Untersuchung der Gaszusammensetzung; rechts: Ermittlung des Henry-Koeffizienten von Wasserstoff in ‚DiphyI‘ bei 35°C.

Während die Analyse von Wasserstoff sowie weiterer Spurengase in der Gasphase der Proben durch chromatographische Abtrennung des weit überwiegenden Stickstoffs erfolgt, gelingt die direkte Messung des im Öl bei diesen Bedingungen gelösten Wasserstoffs nicht auf direktem Wege.

Um zu einer Aussage über den im Öl gelösten Wasserstoff zu gelangen, wurde der Henry-Koeffizient von Wasserstoff im Thermoöl bei der Analysentemperatur ermittelt. Hierzu wurde reiner Wasserstoff in einem Autoklav in dem Wärmeträger gelöst und der im Gleichgewicht stehende Partialdruck des Wasserstoffs bestimmt. Der im Öl gelöste Wasserstoff konnte bei hinreichend großem Gleichgewichtsdruck durch gaschromatographische Analyse des Öls ermittelt werden.

Aus dem Henry-Koeffizienten ergibt sich, dass die Gasphase bei 35°C rund 80% des Wasserstoffs der gesamten Probe enthält. Unabhängig davon, ob die analysierten Proben aus dem Vorlauf oder dem heißen Rücklauf des Kraftwerks entnommen worden waren, wurde jeweils der gleiche Bereich der Wasserstoffmenge ermittelt. Es wurden 0,93-1,88µmol Wasserstoff pro 300ml Probenzylinder nachgewiesen.

3 Zusammenfassung und Ausblick

Für die Wasserstoffanalyse unter Kraftwerksbedingungen und bei Laborversuchen mit Autoklaven wurden ProbenentnahmeprozEDUREN und gaschromatographische Analysenapparaturen und -methoden entwickelt. Bisher erfolgt die Analyse von Feldproben off-line. Im nächsten Schritt soll die Analyse at-line, d. h. vor Ort erfolgen, um die Bildung und die Verteilung des Wasserstoffs im laufenden Kraftwerk bei verschiedenen Betriebszuständen (im Tagesgang) zu bewerten.

Die Autoren danken dem Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit für die finanzielle Förderung der Arbeiten im Rahmen des Projektes AGAVA (16UM0082).