

Bestimmung der Wasserstoffkonzentration im organischen Wärmeträger von Parabolinnenkraftwerken

Gliederung

- Einleitung
- Gaschromatographie
- Methodenentwicklung
- Ergebnisse von Feldmessungen
- Zusammenfassung

Organischer Wärmeträger in Parabolrinnenkraftwerken



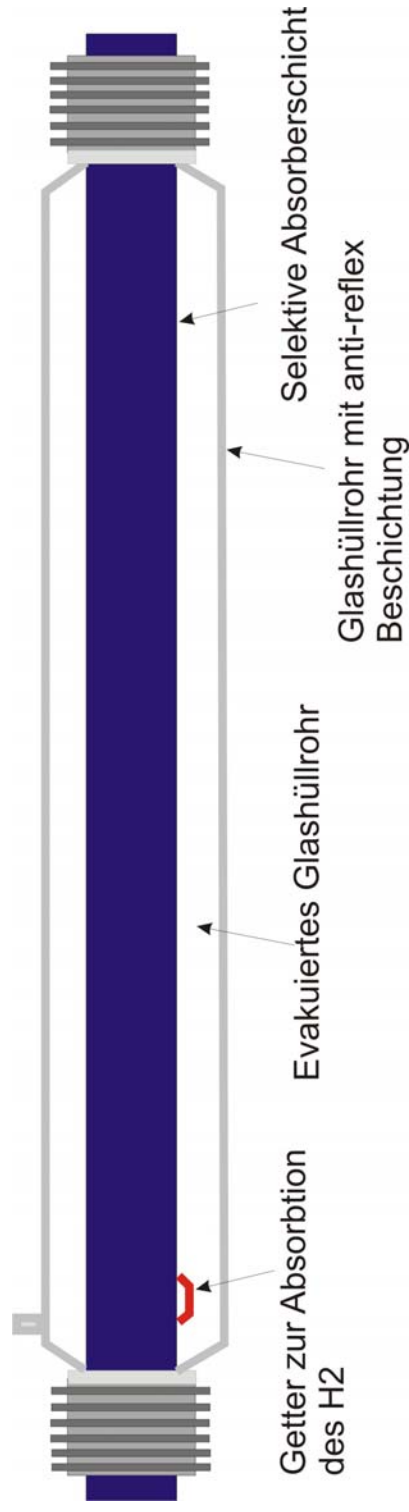
Biphenyl (BP)
c1ccc(cc1)-c2ccccc2
Smp. 70°C
Sdp. 256°C

Diphenylether (DPO)
c1ccc(cc1)Oc2ccccc2
Smp. 28°C
Sdp. 252°C

Eutektisches Gemisch:
25-28% BP; 72-75% DPO (Smp. 12°C, Sdp. 257°C), T_{\max} 400°C
Handelsnamen:
Diphyl, Dowtherm A, Therminol VP1

Wasserstoff im Wärmeträgerkreislauf

- Entstehungsmöglichkeiten:
 - durch Alterung des Wärmeträgers
 - durch Zersetzung von Verunreinigungen
 - durch Reaktionen von Wasser
- Hohe Diffusionsrate
- potenzielle Schädigung der Vakuumisolation der Receiver
- Einsatz von Präventionsmaßnahmen am Receiver (Getter)

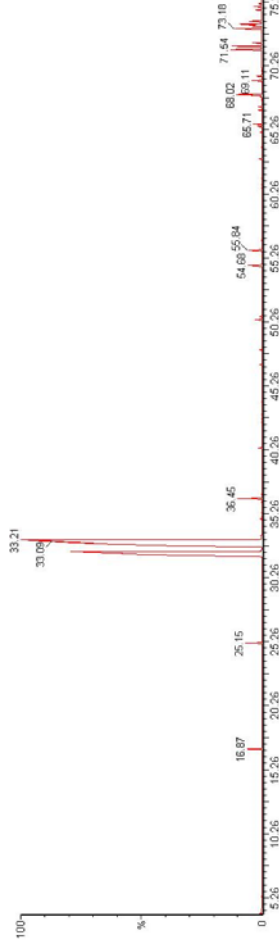
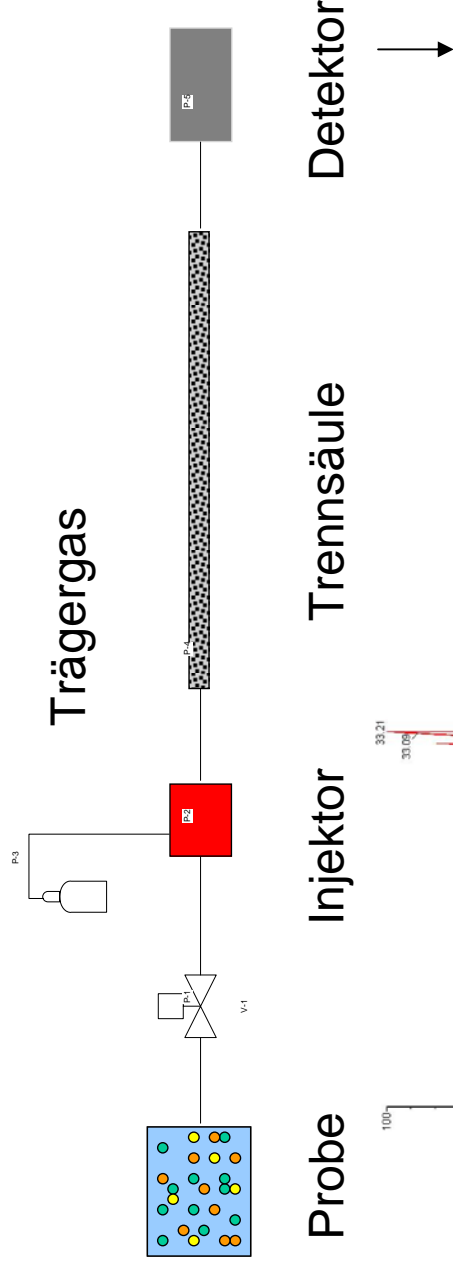


Ziele

- Aufklärung und Bewertung der Ursachen der Wasserstoffbildung
 - Messmethoden für Wasserstoff („kraftwerkstauglich“)
 - Identifizierung der Bildungsreaktionen und –prozesse
 - Ermittlung reaktionskinetischer Daten
- Ableiten von Maßnahmen gegen die Ansammlung von Wasserstoff im Wärmeträgerkreislauf
 - Kontrolle der Bildung
 - Kontrolle durch zehrende Reaktionen/Maßnahmen

Gaschromatographie (GC) zur quantitativen Analyse

- Gaschromatographie
 - Auftrennung von Stoffgemischen (gasförmig/verdampfbar)
 - Selektiver Nachweis der voneinander getrennten Substanzen

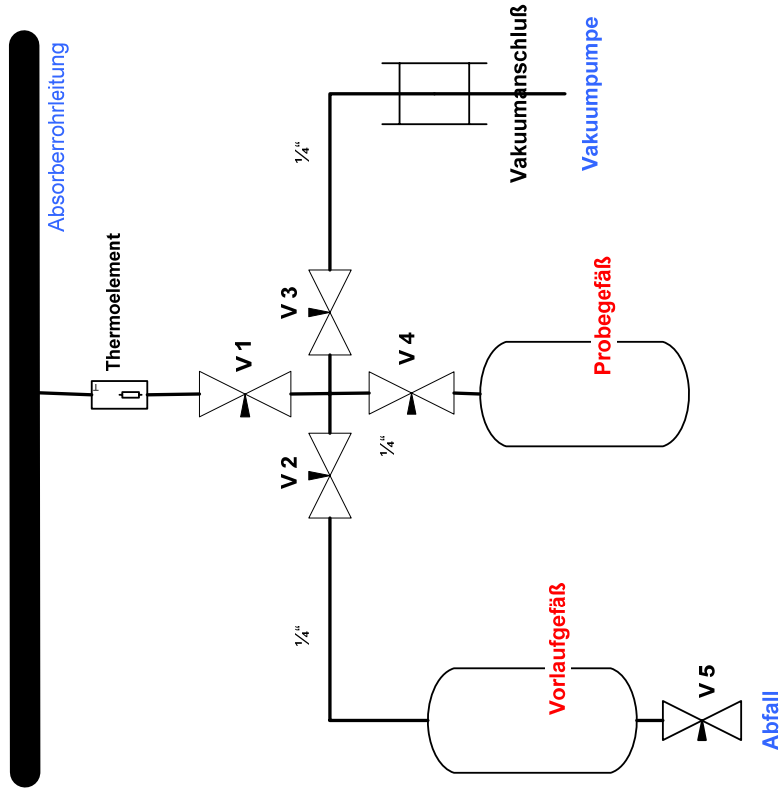
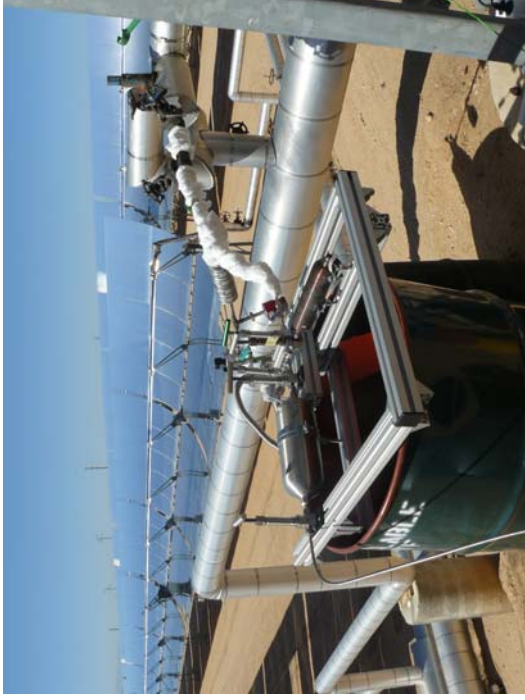


Gaschromatogramm

Messkonzept

Probenentnahme und Probentransfer

- Ausschluss der Atmosphäre und von Kontaminationen
- Abfüllen eines definierten Volumens des Wärmeträgers bei Betriebstemperatur



Messkonzept

Analyse

- Off-line nach Abkühlen auf Umgebungstemperatur vor Ort
- Messgrößen der Probe
 - Volumen
 - Masse
 - Druck bei Messtemperatur
 - Zusammensetzung der Gasphase
- Weitere Daten:
 - Dichte und Dampfdruck des Wärmeträgers
 - Henry-Koeffizient (Löslichkeit Wasserstoff in Wärmeträger) bei Messtemperatur

Messkonzept



Heißer
Wärmeträger
T = 250 – 350 °C

Abkühlen
→



Kalter Wärmeträger
& Gasphase
T = 20 °C

$$n_{H_2 ges} = n_{H_2(g)} + n_{H_2(l)}$$

Berechnung von $n_{H_2(g)}$ über allg. Gasgesetz

$$n_{H_2(g)} = \frac{p_{H_2} \left(V_{ges} - \frac{m_{HTF}}{\rho_{HTF}} \right)}{RT}$$

$p_{H_2} = p_{ges} x_{H_2}$ x_{H_2} gaschromatographische Bestimmung

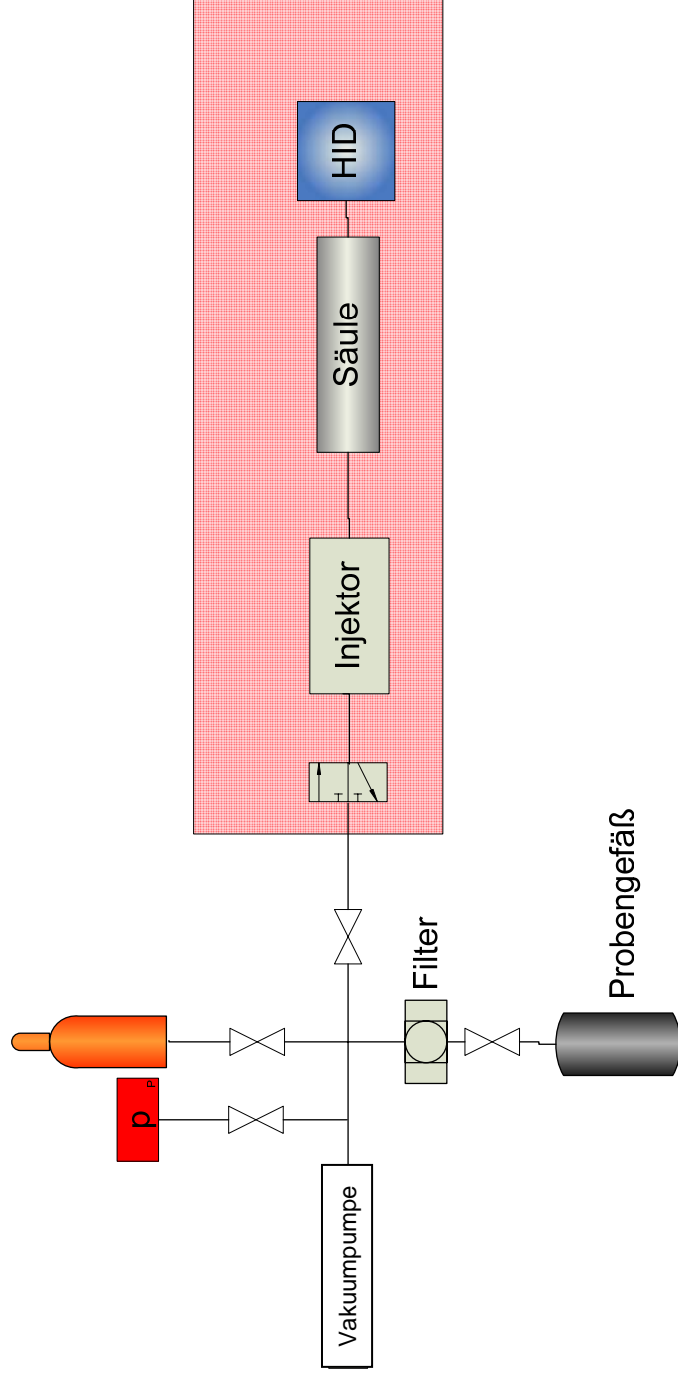
Berechnung von $n_{H_2(l)}$ über Henry Gesetz

$$p_{H_2} = \frac{n_{H_2(l)}}{n_{HTF}} H_{H_2}$$

$$n_{H_2(l)} = \frac{p_{H_2} n_{HTF}}{H_{H_2}}$$

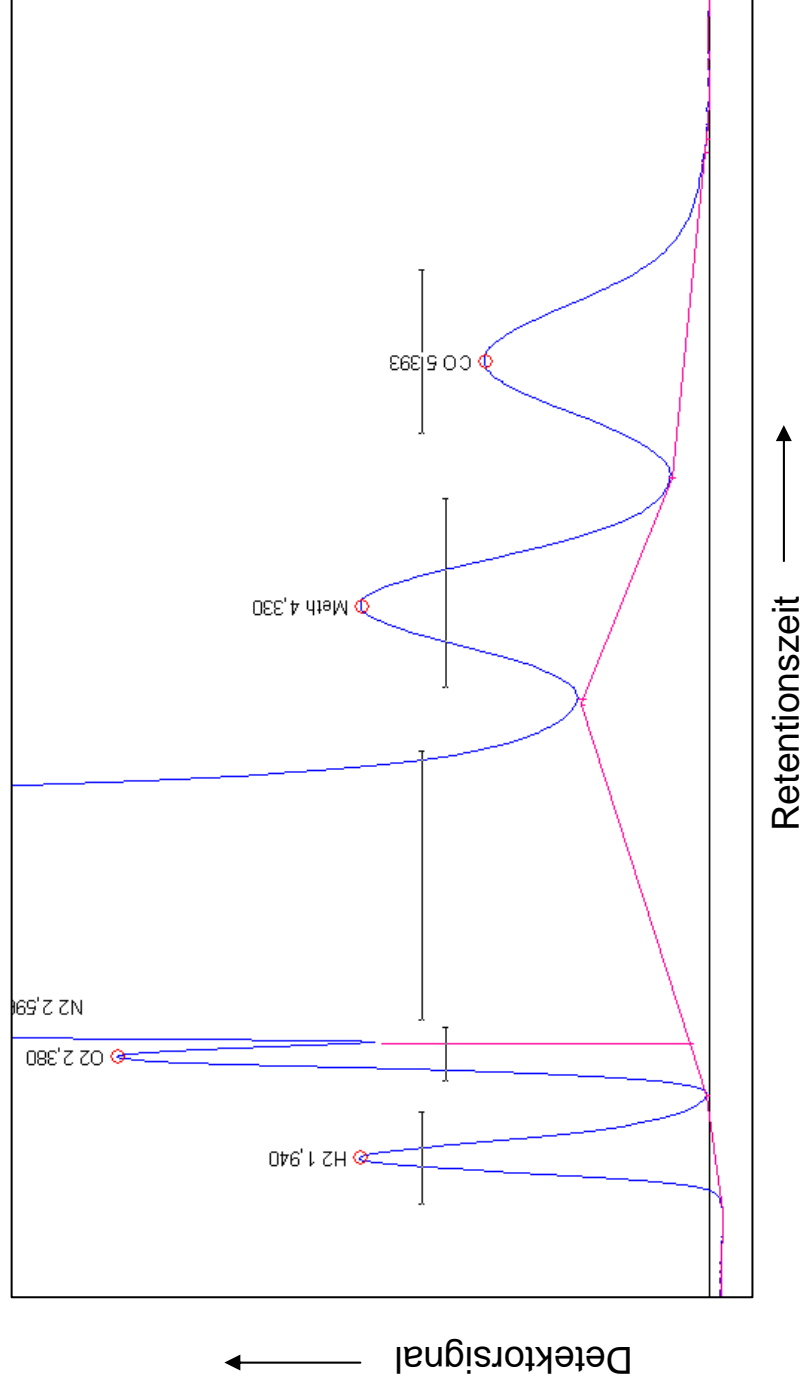
Bestimmung des Wasserstoffpartialdrucks

- Bestimmung p_{ges}
- Auftrennung von H_2 von anderen Gasen wie $\text{N}_2, \text{O}_2, \text{CH}_4, \text{CO}$
- Detektion von H_2 mittels Helium Ionisation



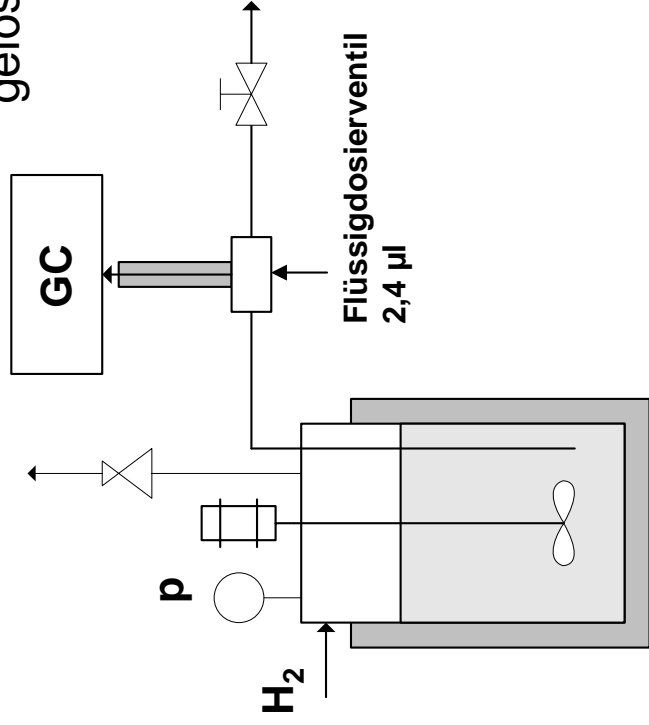
Bestimmung des Wasserstoffpartialdrucks

- ↘ Bestimmung p_{ges}
- ↘ Auftrennung von H_2 von anderen Gasen wie N_2 , O_2 , CH_4 , CO
- ↘ Detektion von H_2 mittels Helium Ionisation



Bestimmung des Henry Koeffizienten von H₂

- $p_{H_2} = \frac{n_{H_2}}{n_{HTF}} \cdot H_{H_2}$
- $H_{H_2} = p_{H_2} \cdot \frac{n_{HTF}}{n_{H_2}}$
- Druckreaktor mit Wärmeträger wird bei verschiedenen Temperaturen mit H₂ (~5-40bar) überschichtet
 - Nach Gleichgewichtseinstellung (1,5h) wird über eine Tauchleitung, ein Flüssigdosierventil der [konzentriert] gelöste H₂ gaschromatographisch bestimmt



Henry Koeffizienten von Wasserstoff und Stickstoff

Gibbs-Helmholtz-Beziehung $\frac{\partial (\ln H)}{\partial (1/T)} = + \frac{\Delta h_1}{R}$ Δh_1 Partielle Lösungsenthalpie des Gases
 R Gaskonstante



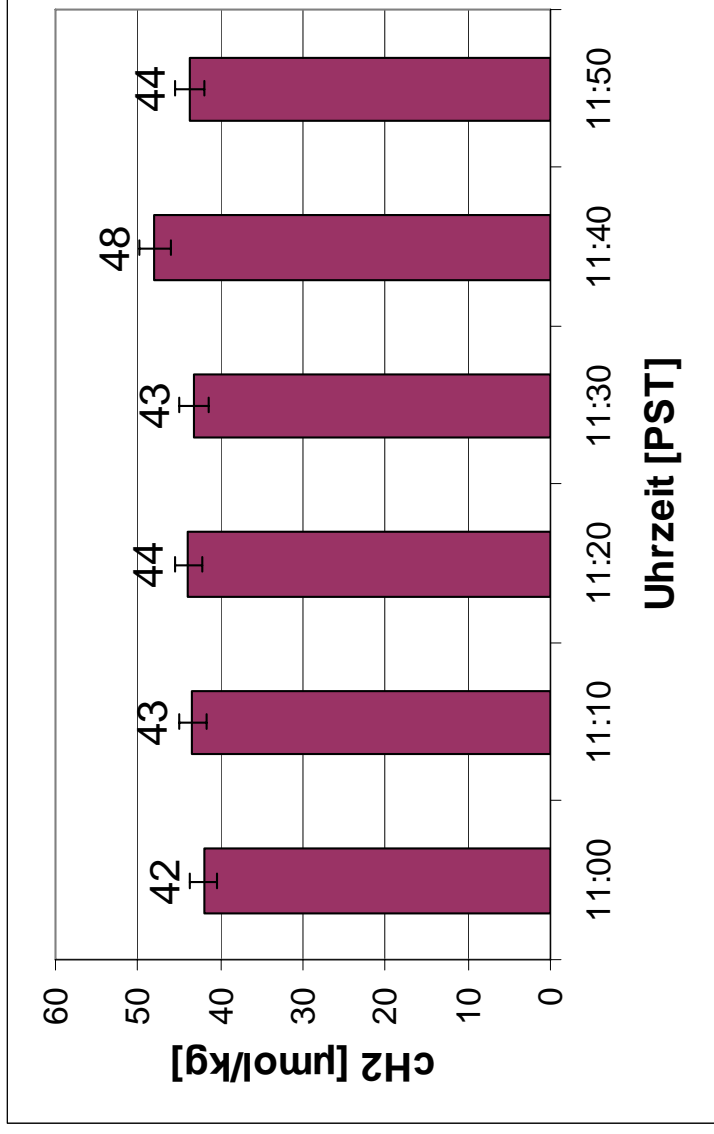
$$p_{H_2} = H_{H_2} \cdot \frac{n_{H_2}}{n_{HTF}}$$

Feldmessungen in SEGS V, Kramer Junction August/September 2008



Abschätzung der Reproduzierbarkeit

- Entnahme von sechs Proben am Rücklauf eines Loops und Analyse innerhalb von 24h vor Ort (at-line)
- Mittelwert c_{H_2} : 44,2 $\mu\text{mol}/\text{kg}$, rel. STABW +/- 4 %

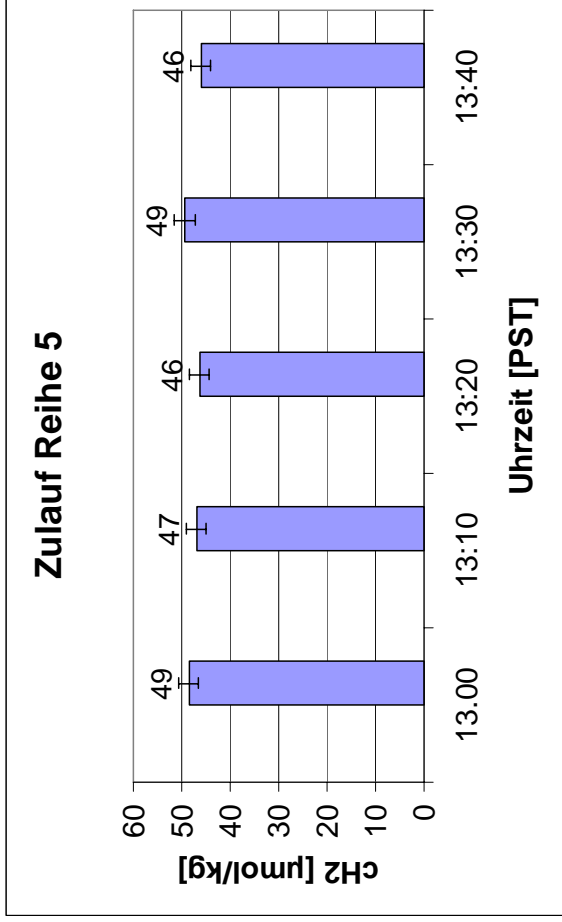


Abschätzung der Bildungsgeschwindigkeit

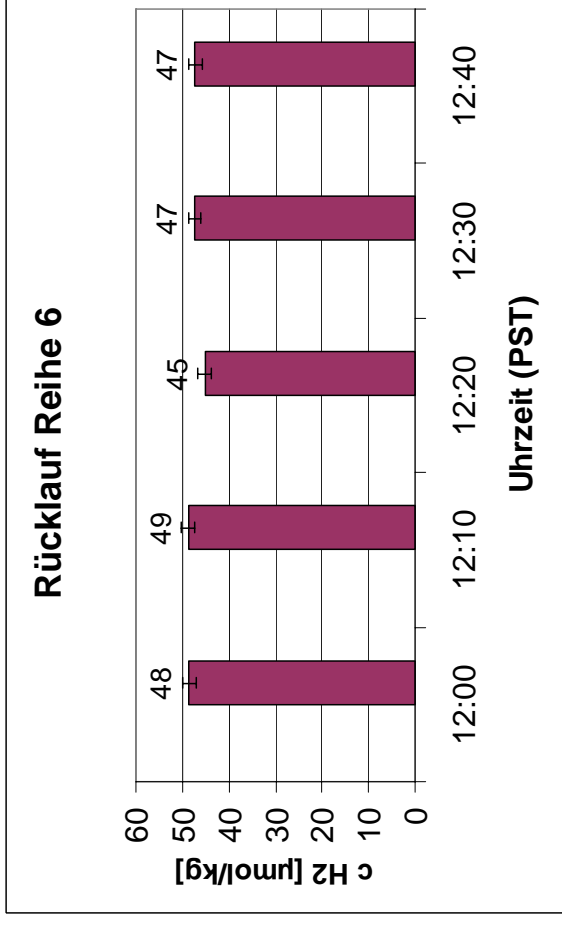
Verweilzeit in einem Loop ~5-8 min

- Untersuchung von jeweils fünf Proben des Zulaufs (Reihe 5) und des Rücklaufs (Reihe 6)

Mittelwert cH_2 : 47,5 $\mu\text{mol/kg}$ (rel. STABW +/- 4,4 %)

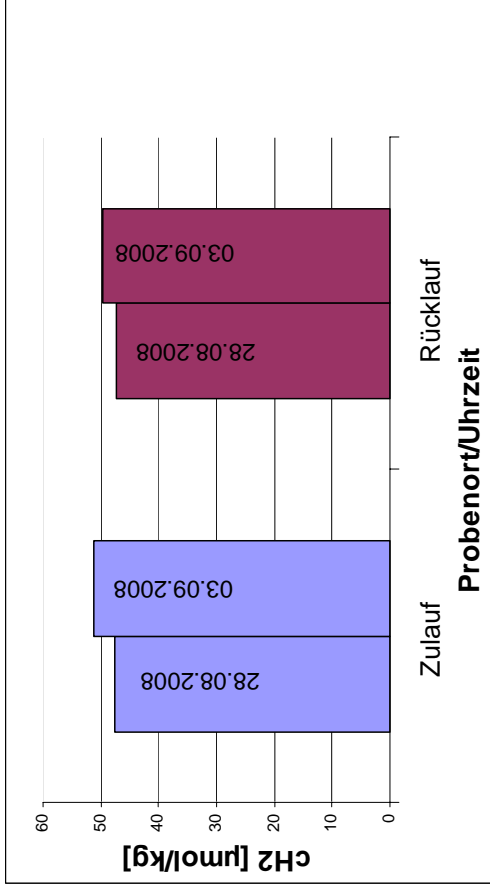


Mittelwert cH_2 : 47,4 $\mu\text{mol/kg}$ (rel. STABW +/- 3,0 %)



Untersuchung der Variation innerhalb von 7 Tagen

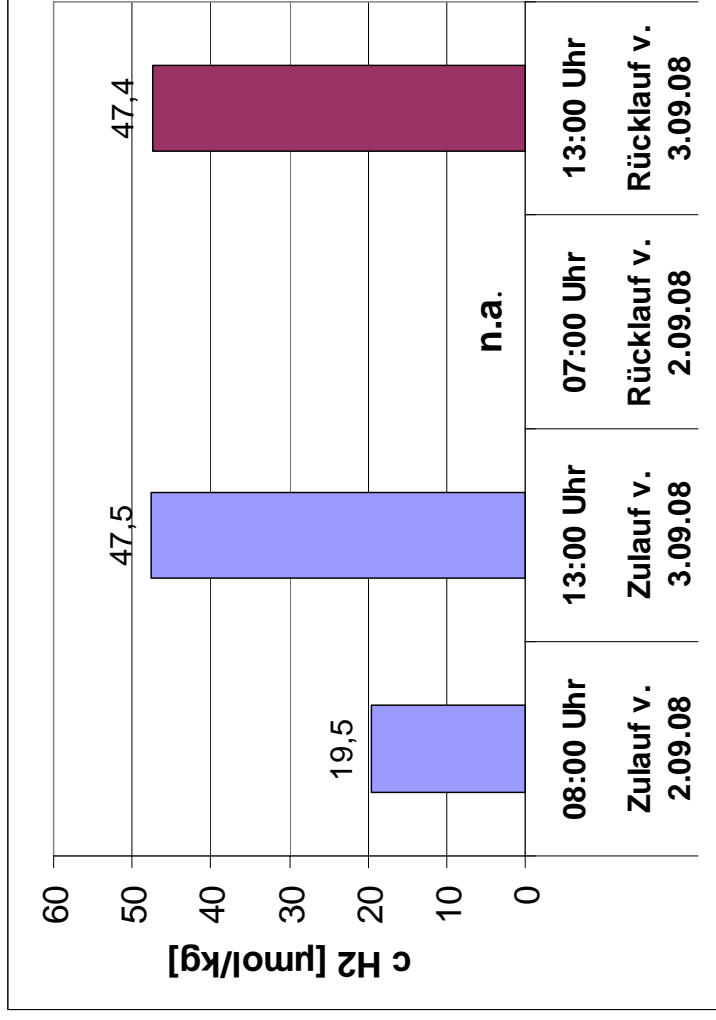
- Entnahme von jeweils fünf Proben am Zulauf und am Rücklauf
- Zunahme im Bereich der Streuung; praktisch konstante Konzentrationen



Zulauf		Rücklauf	
Datum	Uhrzeit (PST)	Datum	Uhrzeit (PST)
28.08.2008	13.30	28.08.2008	12.00
03.09.2008	14.00	03.09.2008	13.00
	c H ₂		c H ₂
	µmol/kg		µmol/kg
	47,5		47,4
	51,2		49,6

Untersuchung der Variation innerhalb eines Tages

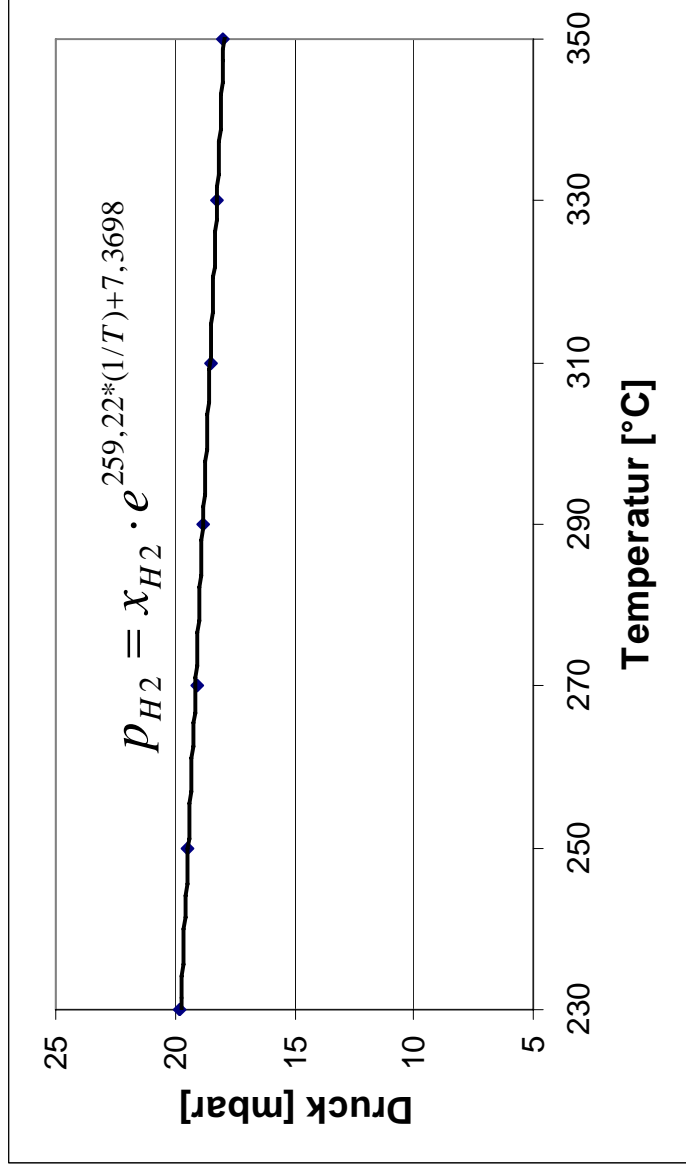
- Probenahme morgens zwischen 7.00 Uhr und 8.00 Uhr jeweils am Zulauf und am Rücklauf und Vergleich mit der Mittagszeit des Vortages
- Morgens im Zulauf nur ca. 40% der H₂-Konzentration der Mittagszeit
- Keine Auswertung der Rücklaufproben aufgrund niedrigen Druckes



Darstellung der H₂-Konzentration als Partialdruck

p_{H_2} stark abhängig von der Temperatur (Henry Gesetz)

Beispiel:
45 $\mu\text{mol/kg}$ ergeben bei 250°C einen Druck von 19,5 mbar



Zusammenfassung

- Entwicklung einer at-line Analysenmethode für die quantitative Bestimmung von Wasserstoff im Wärmeträgerfluid
- Erste zuverlässige Wasserstoffkonzentrationsmessungen in einem Parabolrinnenkraftwerk
- Kein messbarer Anstieg der Wasserstoffkonzentration innerhalb eines Loop-Durchlaufs
- In SEGS V mittags durchschnittlich 40 bis 50 $\mu\text{mol H}_2$ / kg Wärmeträger; morgens deutlich geringere Werte ($<20 \mu\text{mol/kg}$)
- Offensichtlich sehr gute Reproduzierbarkeit; Erreichen eines Konzentrationsplateaus um die Mittagszeit
- Sehr ähnliche Ergebnisse bezüglich der Wasserstoffkonzentration über 7 Tage
- Erste Datenbasis zur Korrelation mit reaktionskinetischen Daten zur Bildung von Zersetzungsprodukten in Laborversuchen erreicht