

Quantifizierung der gasförmigen Zersetzungsprodukte bei der Alterung von Wärmeträgermedien

Christian Jung*, Marion Senholdt, Manuel Thome

Deutsches Zentrum für Luft- und Raumfahrt e. V., Linder Höhe, 51147 Köln

Kurzzusammenfassung

Eine Labormethode zur beschleunigten Alterung synthetischer Wärmeträger wird vorgestellt, die insbesondere eine quantitative Analyse der gasförmigen Zersetzungsprodukte gestattet. Erste Ergebnisse zum Alterungsverhalten verschiedener Wärmeträgerqualitäten werden präsentiert.

1 Einführung und Ziele

In solarthermischen Parabolrinnenkraftwerken wird bisher eine eutektische Mischung von Biphenyl (BP) und Diphenylether (DPO) als Wärmeträger eingesetzt. Insbesondere bei der maximalen Betriebstemperatur von 400°C unterliegt das Fluid einer allmählichen Alterung. Als Zersetzungsprodukte treten neben organischen Verbindungen bspw. Kohlenmonoxid und Wasserstoff auf.^[1] Die Kenntnis der Bildungsrate leichtflüchtiger Stoffe und Gase ist zur Auslegung von Kraftwerkskomponenten wie der Solarreceiver oder des Wärmeträgeraufbereitungssystems von Interesse. Quantitative Daten zur Bildungsrate vieler und insbesondere der gasförmigen Stoffe liegen bislang nicht vor. Die Zersetzung des Wärmeträgers wurde noch nicht eingehend unter Berücksichtigung der möglichen Einflüsse von Anlagenkomponenten untersucht. Auch liegen keine Daten für Wärmeträgerqualitäten in Abhängigkeit von der Einsatzdauer vor.

Eine zuverlässige Labormethode zur quantitativen Bestimmung der Zersetzungsprodukte wurde daher gesucht, um den Herstellern von Komponenten, Anlagenplanern und –betreibern Bildungsdaten aus entsprechenden Alterungsuntersuchungen zur Verfügung stellen zu können.

2 Resultate

Zur beschleunigten Alterung von Wärmeträgern werden Proben des zu untersuchenden Materials in Glasampullen im Vakuum eingeschmolzen und oberhalb der vorgesehenen Betriebstemperatur in einem homogen temperierten Ofen gelagert.

Zu bestimmten Zeitpunkten werden Proben entnommen, abgekühlt und analysiert. Hierzu werden die Ampullen in einem evakuierten Stahlzylinder geöffnet, mit einem definierten Stickstoffdruck beaufschlagt und die Konzentrationen der gasförmigen Zersetzungsprodukte durch Probentransfer in einen direkt angeschlossenen Mikrogaschromatographen quantifiziert. Aus Volumen, Druck und Konzentration können die gebildeten Mengen der gasförmigen Zersetzungsprodukte ermittelt werden. Darüber hinaus bleibt die flüssige Probenphase für die weitere Analyse verfügbar.

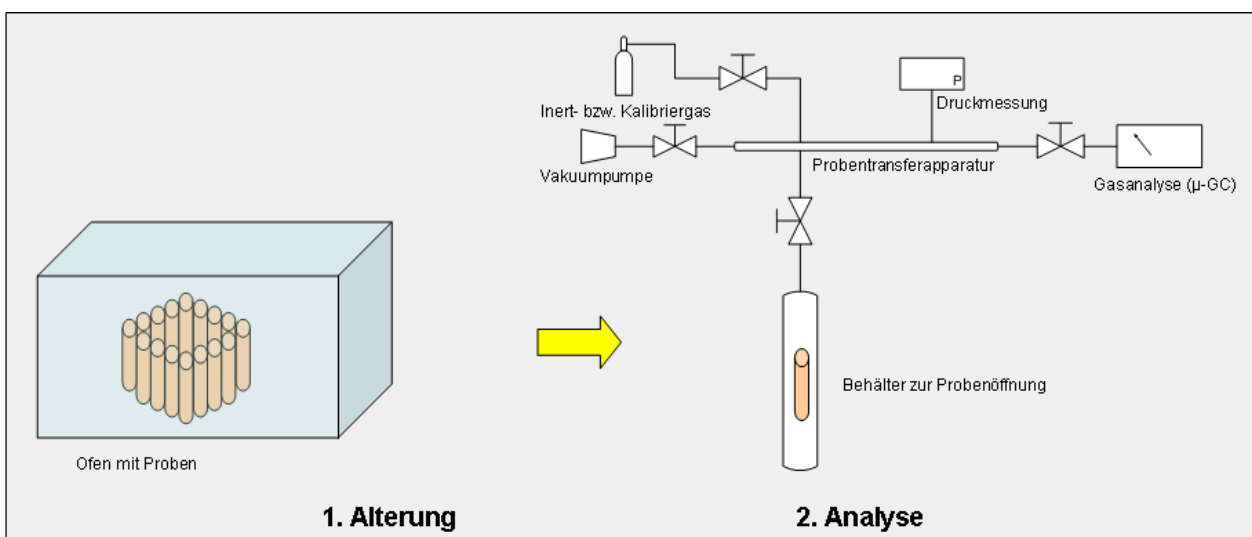


Abbildung 1 Schema Alterungsexperiment: 1. Alterung im Ofen; 2. Probenöffnung, –transfer und Gasanalyse

Im Zuge der laufenden Arbeiten wurden bisher eine neuwertige Wärmeträgerprobe und eine unter inerten Bedingungen der SEGS V-Anlage in Kramer Junction, USA, entnommene Probe^[1] bei 430°C einer beschleunigten Alterung unterzogen. Die primär gebildeten Gase umfassen Kohlenmonoxid, Methan und Wasserstoff.

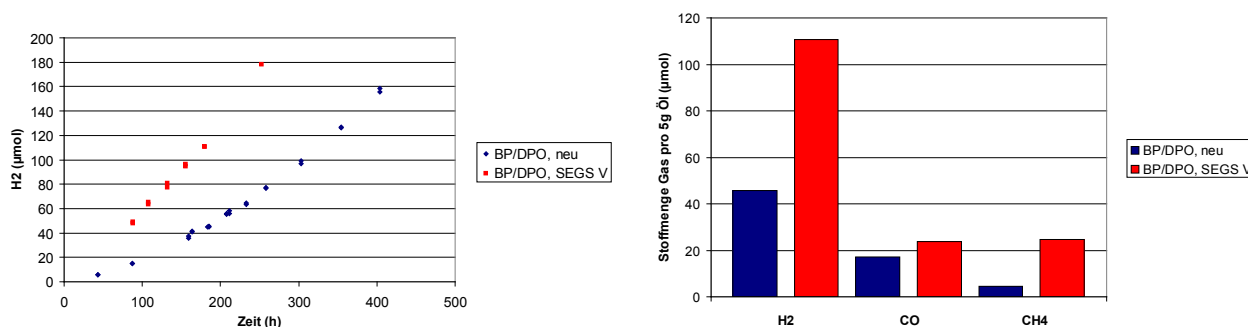


Abbildung 2 links: Bildung von Wasserstoff aus 5g neuwertigem und einem Parabolrinnenkraftwerk (SEGS V, Kramer Junction, USA) entnommenen Wärmeträger bei 430°C im Verlauf eines Alterungstests; rechts: gebildete Mengen Wasserstoff, Kohlenmonoxid und Methan nach 180 h.

Das Alterungsverhalten des neuwertigen und des langjährig gebrauchten Wärmeträgers unterscheidet sich deutlich. So entstehen aus der Probe des Parabolrinnenkraftwerks bei 430°C in 3 Stunden ca. 40% mehr Kohlenmonoxid, 150% mehr Wasserstoff und 450% mehr Methan.

Weitere Gase wie Kohlendioxid und weitere Kohlenwasserstoffe ab zwei C-Atomen entstehen in deutlich geringerer Menge und lassen sich nur im Spurenbereich nachweisen.

3 Diskussion

Die ersten Ergebnisse der in Doppelbestimmung durchgeführten Experimente belegen sehr deutlich Unterschiede im Alterungsverhalten des neuwertigen und des langjährig gealterten Wärmeträgers. Frühere Analysen zeigten, dass das alte Medium deutliche Anteile an Phenol, Dibenzofuran sowie Terphenyl, Quaterphenyle, Phenoxy- und Bisphenoxyldiphenyle, weiterer organischer Stoffe, Wasser und geringe Mengen Eisen enthält.^[2] Diese Stoffe können sich voraussichtlich leichter als BP und DPO zersetzen bzw. das Zersetzungsverhalten beeinflussen und so zu den beobachteten Unterschieden führen.

4 Zusammenfassung und Ausblick

Die beschleunigte Alterung von Wärmeträgerproben in Glasampullen gestattet die Untersuchung in inerter bzw. definierter Umgebung. Das beschriebene Verfahren ermöglicht hierbei die quantitative Analyse der Gasphase neben der Untersuchung der Probenflüssigkeit.

Neben der Ermittlung der immanenten Zersetzungseigenschaften in Abhängigkeit von der Temperatur können durch die Zugabe von Materialproben deren Einflüsse untersucht werden.

Die Autoren danken dem Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit für die Unterstützung im Rahmen der Projekte AGAVA und AReWa.

Literatur

^[1] Jung, C.; Lüpfert, E.; Senholdt, M.; Bestimmung der Wasserstoffkonzentration im organischen Wärmeträger von solarthermischen Parabolrinnenkraftwerken. 12. Kölner Sonnenkolloquium, 09.06.2009, Köln.

^[2] Jung, C.; Analyse und Prävention der Bildung von Wasserstoff im Betrieb von Parabolrinnen-Receiver (AGAVA), Schlussbericht, Report Nr. 03UM0082, Köln, 2008.