

Untersuchung des Einflusses thermischer Zersetzungsprodukte auf die Alterung von Diphenylether/Biphenyl-Mischungen

Christian Jung, Victor Achterberg, Marion Senholdt



Abb. 1: Biphenyl und Diphenylether sind die Inhaltsstoffe des derzeit noch am häufigsten in solarthermischen Parabolrinnenkraftwerken eingesetzten Wärmeträgermediums.

Motivation

Die eutektische Mischung von Diphenylether und Biphenyl wird derzeit in allen solarthermischen Parabolrinnenkraftwerken als Wärmeträgermedium im Solarfeld eingesetzt (s. Abb. 1). Die hohen Betriebstemperaturen von maximal 400 °C lösen langsame Alterungsreaktionen aus, die u. a. zu Wasserstoff (H₂) führen. Dieser diffundiert in die Vakuumisolierungen der Receiver und wird dort durch sog. Getter absorbiert, um die isolierende Wirkung des Vakuums zu erhalten. Damit die Aufnahmekapazität der Getter nicht zu schnell erschöpft wird, muss die H₂-Konzentration im Wärmeträger begrenzt werden. Hierzu muss das Gas mindestens so schnell aus dem Wärmeträger entfernt werden wie es entsteht. Laborstudien zeigen, dass die H₂-Bildungsrate bei der Alterung stetig zunimmt (s. Abb. 2).

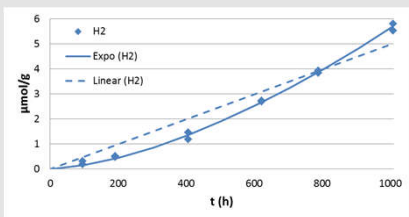


Abb. 2: Wasserstoffbildung im Laborexperiment bei 400 °C; es zeigt sich, dass die Bildungsrate nicht konstant ist, sondern deutlich ansteigt.

Die Ursachen des sich selbst verstärkenden Prozesses sollen ermittelt werden, um etwaige Maßnahmen gegen die Beschleunigung ableiten zu können. Hierdurch könnte die Kontrolle der H₂-Konzentration im Wärmeträger erleichtert werden.

Ansatz

Die Alterungsprodukte des Eutektikums sind hinlänglich bekannt. Im Rahmen dieser Studie wird zunächst eine Auswahl der Alterungsprodukte neuwertigen Wärmeträger zugesetzt. Die dotierten Proben werden einer beschleunigten Alterung in einem Laborexperiment unterzogen. Hierzu werden die Proben in Glasampullen (gasdicht) eingeschmolzen und für 20 Tage bei 430 °C gelagert. Anschließend wird die Zusammensetzung analysiert und dabei die Menge der gebildeten Gase quantifiziert (s. Abb. 3).

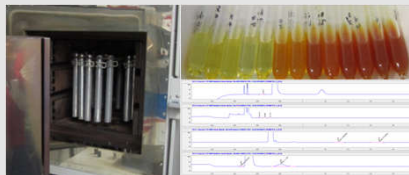


Abb. 3: Karussellofen (links) für die thermische Lagerung von Wärmeträgerproben (oben rechts) in Schutzrohren. Die gebildeten Gase können mittels 4Kanal-µGC umfassend analysiert werden.

Als Dotierungen werden zwei Kohlenwasserstoffe (Benzol und ortho-Terphenyl) sowie einige Sauerstoff enthaltende Zersetzungsprodukte (Phenol, Dibenzofuran, 2-Phenoxybiphenyl und 4-Phenoxybiphenyl) untersucht. Des Weiteren wird der neuwertige Wärmeträger im Kontakt mit verschiedenen Stahlproben gealtert, um den etwaigen Einfluss der Materialkontakte zu ermitteln. Es werden polierte und entfettete Rohrstücke aus Edelstahl (1.4571) bzw. Kohlenstoffstahl (ASME Grade B) getestet (neuwertig sowie bei 300 °C vorab oxidiert).

Ergebnisse und Diskussion

Die Zusätze von jeweils 1 % (m/m) der Zersetzungsprodukte führen lediglich bei Phenol zu einer sehr deutlich verstärkten Bildung von Wasserstoff (s. Abb. 4).

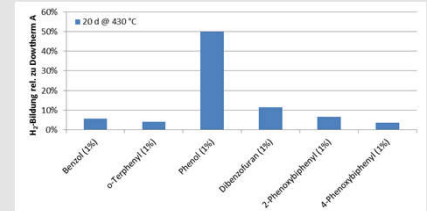


Abb. 4: H₂-Bildung von dotiertem Dowtherm A nach 20 Tagen bei 430 °C rel. zu undotiertem Fluid.

Die Zugabe von 1 % (m/m) der aromatischen Kohlenwasserstoffe oder der Phenoxybiphenyle bewirkt nur eine wenig signifikante Steigerung der H₂-Bildung. Dibenzofuran ergibt eine deutliche Steigerung um 10%, Phenol jedoch einen erheblichen Anstieg um 50%. Somit bietet dieser Befund einen ersten deutlichen Hinweis auf die Ursache der stetig zunehmenden H₂-Bildungsrate.

Die Zugabe der Metallrohrproben zu Dowtherm A führt jeweils zu einer verstärkten H₂-Bildung (s. Abb. 5).

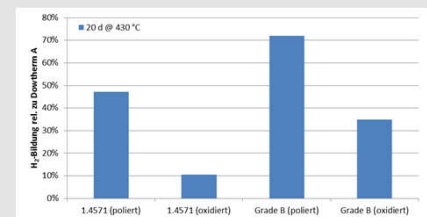


Abb. 5: H₂-Bildung von Dowtherm A im Kontakt mit Metallproben nach 20 Tagen bei 430 °C rel. zu undotiertem Fluid.

Die gereinigten und polierten Metalle führen jeweils zu deutlicheren Anstiegen der H₂-Bildung als die vorab zusätzlich bei 300 °C an Luft oxidierten Proben. Eine mögliche Ursache des zusätzlichen Wasserstoffs kann die Reaktion des in den Proben in geringer Konzentration (< 200 ppm) enthaltenen Wassers sein. Dies wird in der weitergehenden Untersuchung zu überprüfen sein.