

Monitoring und Kontrolle von Wasserstoff in Parabolrinnenanlagen



Wissen für Morgen



Inhalt

- Relevanz von Wasserstoff für Parabolrinnenkraftwerke
- Wasserstoffgrenzwerte für Receiver
- Einflussfaktoren auf die Wasserstoffkonzentration
- Bestimmung der Wasserstoffbildungsrate
- Monitoring der Wasserstoffkonzentration
- Ergebnisse aus Monitoring-Aktivitäten
- Zusammenfassung
- Ausblick



Inhalt

- **Relevanz von Wasserstoff für Parabolrinnenkraftwerke**
- Wasserstoffgrenzwerte für Receiver
- Einflussfaktoren auf die Wasserstoffkonzentration
- Bestimmung der Wasserstoffbildungsrate
- Monitoring der Wasserstoffkonzentration
- Ergebnisse aus Monitoring-Aktivitäten
- Zusammenfassung
- Ausblick



Relevanz von Wasserstoff für Parabolrinnenkraftwerke

- Dringt durch heiße Stahlwände (Richardson Gesetz)

$$J = \frac{\Phi_0 e^{-\frac{E_a}{RT}}}{d} (\sqrt{p_1} - \sqrt{p_2})$$

$$[J] = \frac{\text{mol}}{\text{s m}^2}$$

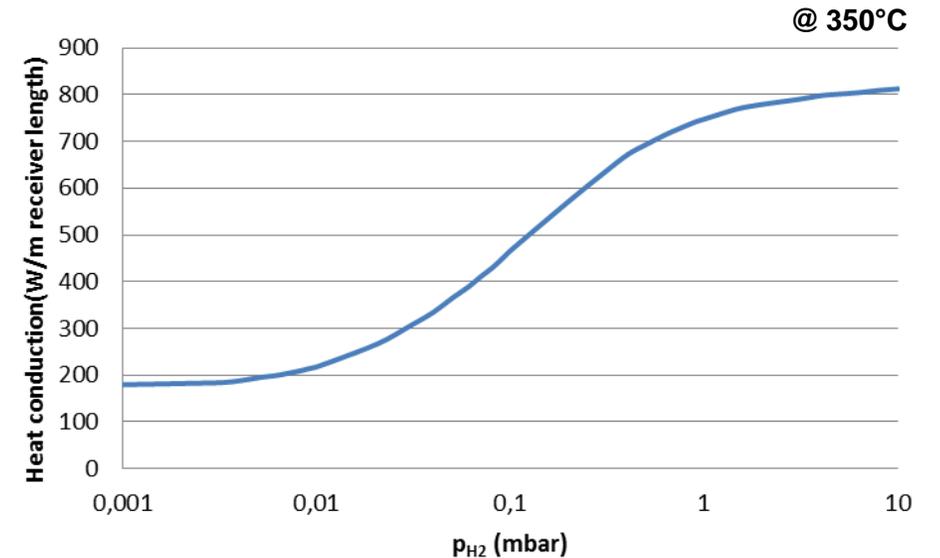
$$[\Phi_0] = \frac{\text{mol}}{\text{m} \sqrt{\text{Pa s}}}$$

$$[E_a] = \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

- Vakuumisolierung geht verloren wenn Getter erschöpft sind

- Gute Wärmeleitung von H₂ bei geringem Druck!

- “heiße Rohre”



nach Burkholder et al., SolarPACES 2011



Gettermaterial
(oberhalb Stahlrohr /
innerhalb Dehnungsbalg)

Vakuumisolierung

Inhalt

- Relevanz von Wasserstoff für Parabolrinnenkraftwerke
- **Wasserstoffgrenzwerte für Receiver**
- Einflussfaktoren auf die Wasserstoffkonzentration
- Bestimmung der Wasserstoffbildungsrate
- Monitoring der Wasserstoffkonzentration
- Ergebnisse aus Monitoring-Aktivitäten
- Zusammenfassung
- Ausblick



Wasserstoffgrenzwerte für Receiver

- Wasserstoffgrenzwert für mehrere Receiver: **0,3 mbar**
 - Kein direkt anwendbares Druckmessverfahren validiert
- Berechnung aus (messbarer) spezifischer Stoffmengenkonzentration (\mathbf{b}_{H_2}) via Henry-Gesetz ($\sim 0,8 \mu\text{mol/kg}$)

$$p_{\text{H}_2} = H_{\text{H}_2}(T) * \mathbf{b}_{\text{H}_2} * M_{\text{HTF}}$$

- Druck eines idealen Gases mit volumetrischer Wasserstoffkonzentration wie im Wärmeträger ($\sim 8 \mu\text{mol/kg}$)

$$p_{\text{H}_2} = R * T * \mathbf{b}_{\text{H}_2} * \rho_{\text{HTF}}(T)$$

- Korrelation von H_2 -Konzentration und H_2 -Druck, die zur gleichen H_2 -Permeationsrate führen
 - (noch) nicht bekannt!

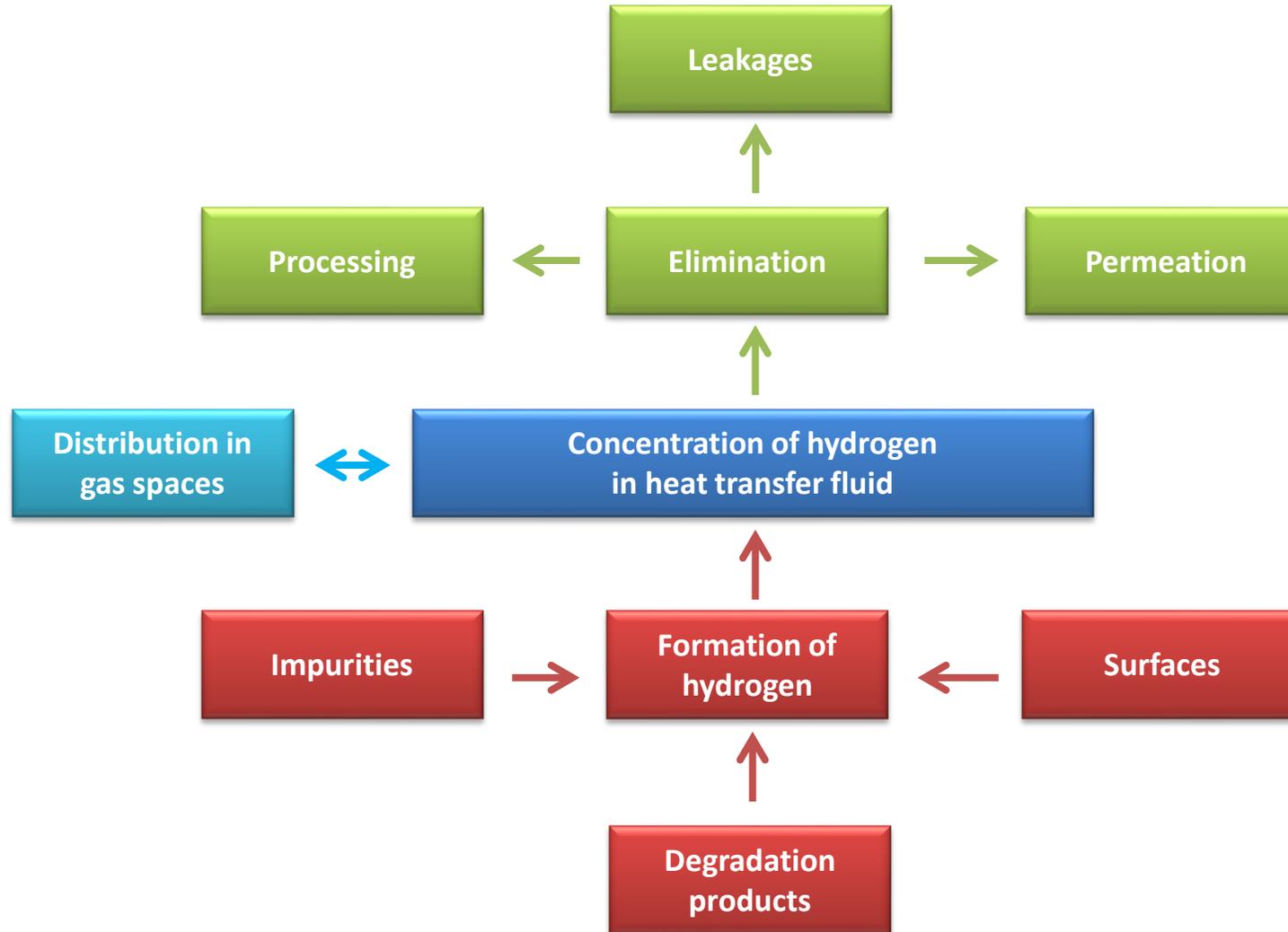


Inhalt

- Relevanz von Wasserstoff für Parabolrinnenkraftwerke
- Wasserstoffgrenzwerte für Receiver
- **Einflussfaktoren auf die Wasserstoffkonzentration**
- Bestimmung der Wasserstoffbildungsrate
- Monitoring der Wasserstoffkonzentration
- Ergebnisse aus Monitoring-Aktivitäten
- Zusammenfassung
- Ausblick



Einflussfaktoren auf die Wasserstoffkonzentration



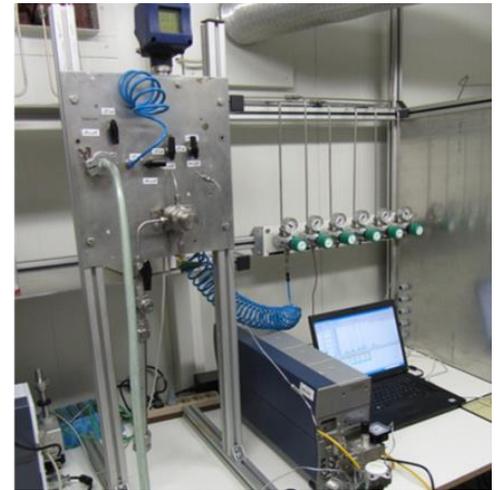
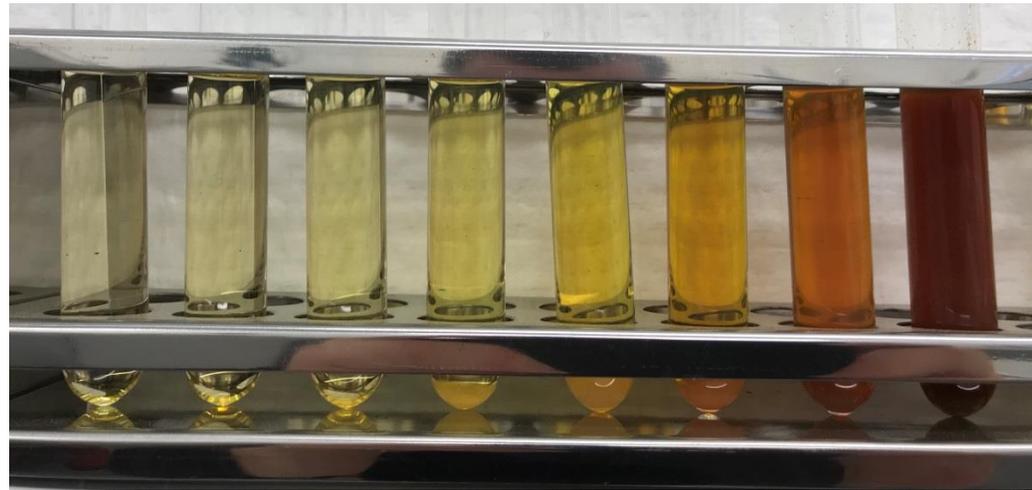
Inhalt

- Relevanz von Wasserstoff für Parabolrinnenkraftwerke
- Wasserstoffgrenzwerte für Receiver
- Einflussfaktoren auf die Wasserstoffkonzentration
- **Bestimmung der Wasserstoffbildungsrate**
- Monitoring der Wasserstoffkonzentration
- Ergebnisse aus Monitoring-Aktivitäten
- Zusammenfassung
- Ausblick



Bestimmung der Wasserstoffbildungsrate

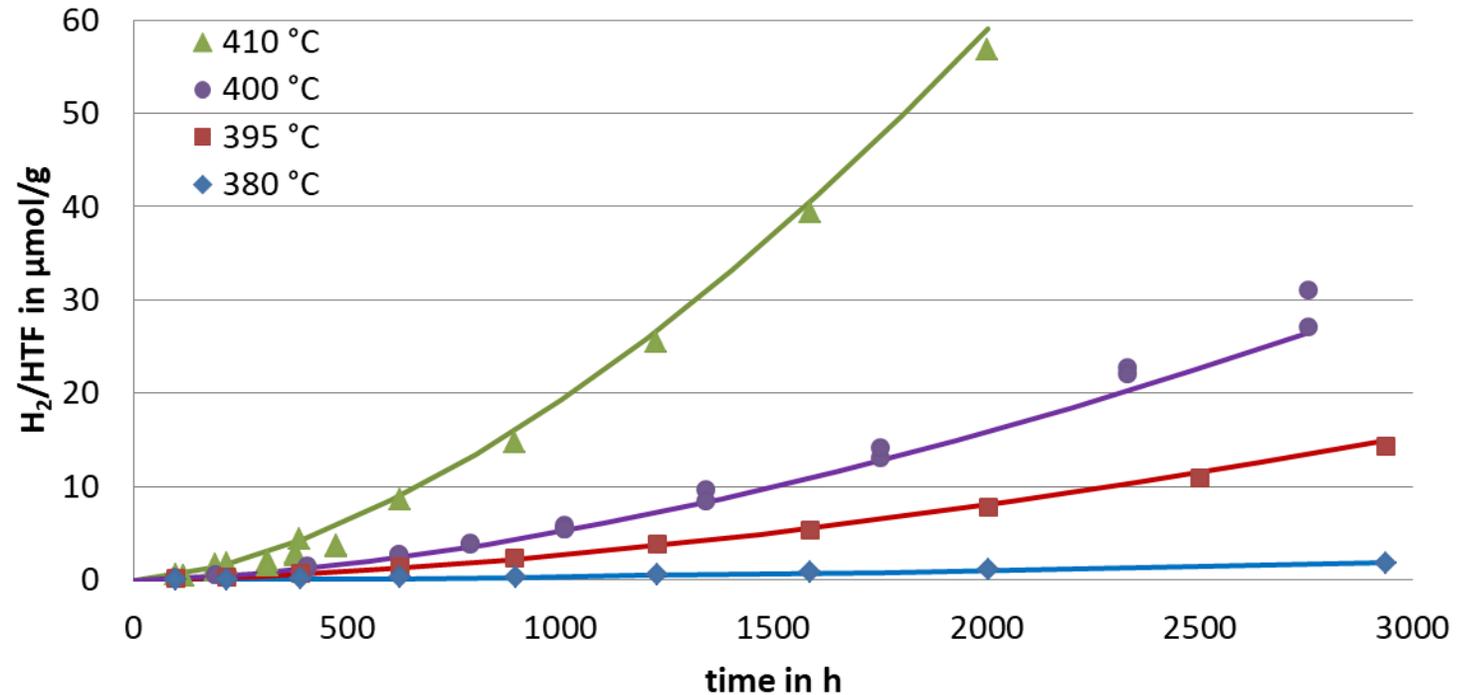
- Untersuchung als Materialeigenschaft im Laborexperiment
 - Wärmeträgerproben werden in inerte Glasampullen eingeschmolzen
 - Alterung bei definierten Temperaturen für definierte Zeit
 - Quantitative Bestimmung der gebildeten Gase jeder Probe nach Öffnung in Laborapparatur



Wasserstoffbildung von unbenutztem Biphenyl/Diphenylether

- Zeitabhängigkeit
 - Anfangs linear, dann exponentiell
 - Selbstverstärkender Prozess
- Temperaturabhängigkeit
 - Außerordentlich stark

380 °C	395 °C	400 °C	410 °C
100%	800%	1415%	3149%

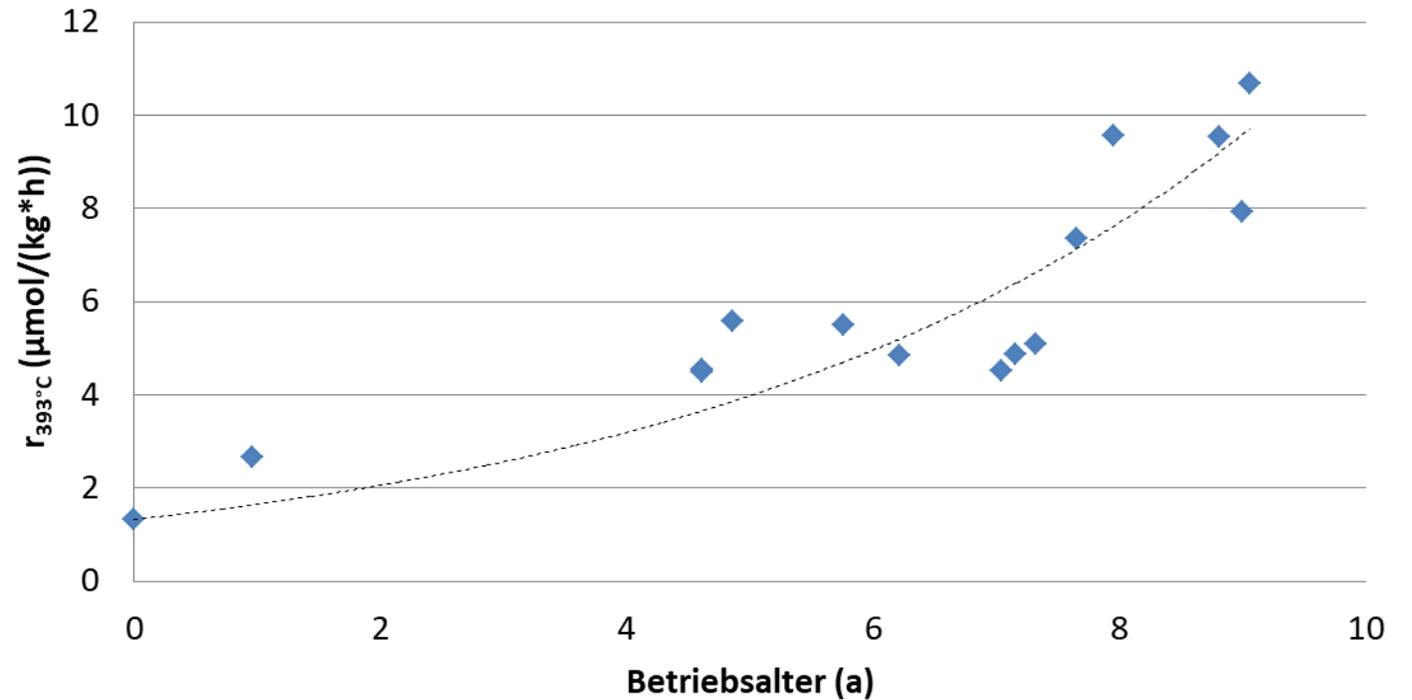


=> Bildungsrate hängt deutlich vom Fluidzustand ab



Wasserstoffbildung von benutztem Biphenyl/Diphenylether bei 393 °C

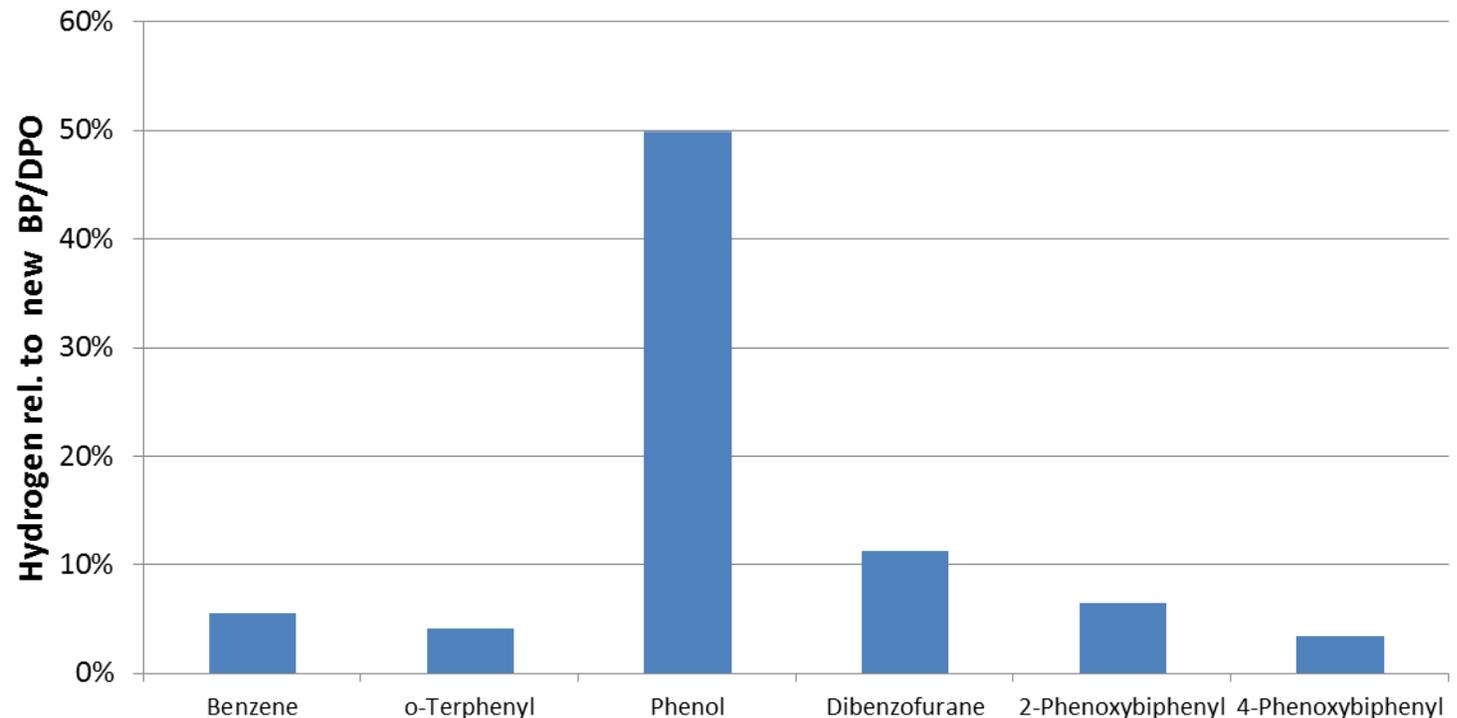
- Bildungsrate nach einem Jahr bereits 50% größer als im Neuzustand
- Langsamer Anstieg bis ca. 8 Jahre Anlagenbetrieb
- Nach ca. 8 Jahren deutlich schnellerer Anstieg der Bildung



Einfluss der Zersetzungsprodukte auf die Wasserstoffbildung

- Phenol (ein Leichtsieder) am stärksten induzierend
 - “schwache” O-H-Bindung erzeugt leicht H-Radikale
- Schwersieder ebenfalls induzierend
- Herstellerspezifikation für gebrauchtes BP/DPO
 - < 1% Leichtsieder
 - <10% Schwersieder

=> Bisher kaum Aufbereitung in den ersten Betriebsjahren!



Ungebrauchtes BP/DPO dotiert mit jeweils 1% des Zersetzungsprodukts (H₂-Bildung nach beschleunigter Alterung bei 480 h bei 430 °C)



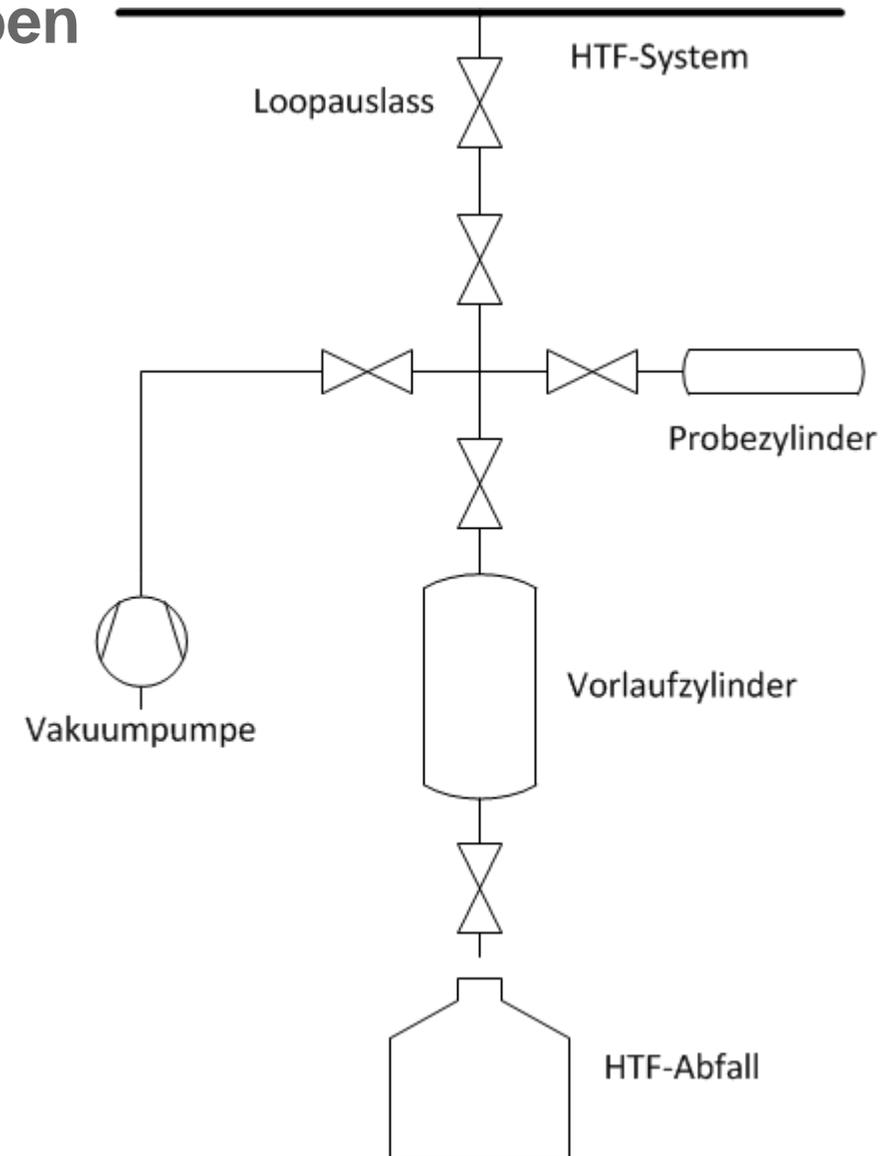
Inhalt

- Relevanz von Wasserstoff für Parabolrinnenkraftwerke
- Wasserstoffgrenzwerte für Receiver
- Einflussfaktoren auf die Wasserstoffkonzentration
- Bestimmung der Wasserstoffbildungsrate
- **Monitoring der Wasserstoffkonzentration**
- Ergebnisse aus Monitoring-Aktivitäten
- Zusammenfassung
- Ausblick



Monitoring gelöster Gase mittels Stahlzylinderproben

- Probenentnahme direkt aus dem HTF-Loop
- Überführung des heißen HTF bspw. vom Loop-Auslass in einen Stahlzylinder mit Hochtemperaturventil
- Vorab Evakuierung des Zylinders und Entnahme eines Vorlaufs
- Probe wird bei Betriebsdruck und –temperatur in den Zylinder überführt
 - Zusammensetzung entspricht HTF-Zustand im Moment der Entnahme

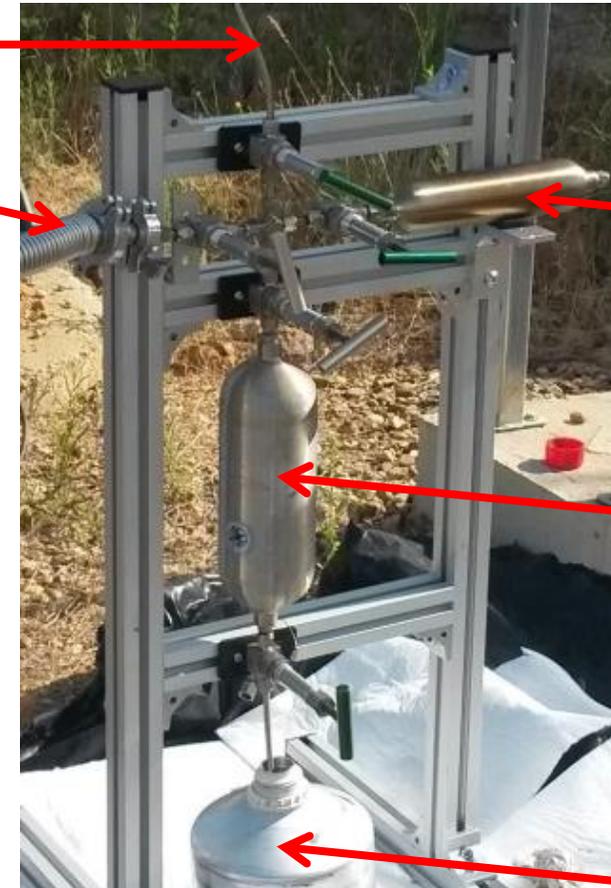


Monitoring gelöster Gase mittels Stahlzylinderproben

- Probenentnahme direkt aus dem HTF-Loop
- Überführung des heißen HTF bspw. vom Loop-Auslass in einen Stahlzylinder mit Hochtemperaturventil
- Vorab Evakuierung des Zylinders und Entnahme eines Vorlaufs
- Probe wird bei Betriebsdruck und –temperatur in den Zylinder überführt
 - Zusammensetzung entspricht HTF-Zustand im Moment der Entnahme

Loop-
auslass

Vakuumpumpe



Proben-
zylinder

Vorlauf-
zylinder

HTF-Abfall

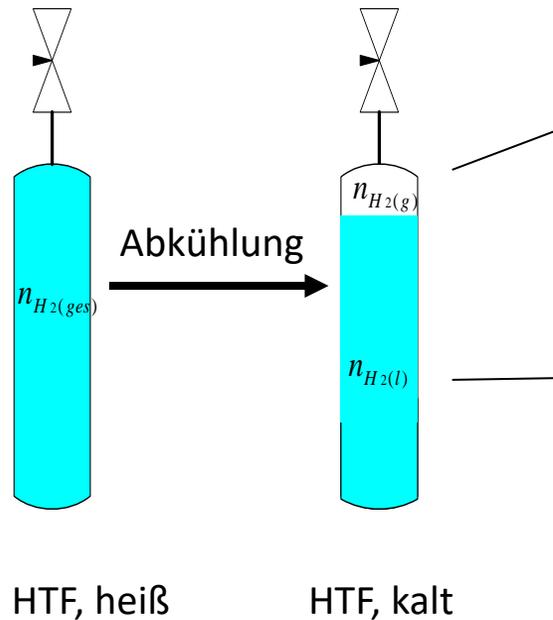


Monitoring gelöster Gase mittels Stahlzylinderproben

- Zylinder im Moment der Probenentnahme voll
- Kalter Zylinder nur teilweise gefüllt durch Dichtezunahme bei der Abkühlung
- Gasphase und Flüssigkeit müssen beide quantitativ analysiert werden
- Ergebnis =

Stoffmenge Wasserstoff in der HTF-Probe als spezifische Konzentration:

$$b_{H_2} = \frac{n_{H_2(l)} + n_{H_2(g)}}{m_{HTF}}$$



H₂ in der Gasphase

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

$$p_{H_2} = p_{ges} x_{H_2} \quad x_{H_2} \text{ via GC}$$

H₂ in der Flüssigkeit

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

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

Inhalt

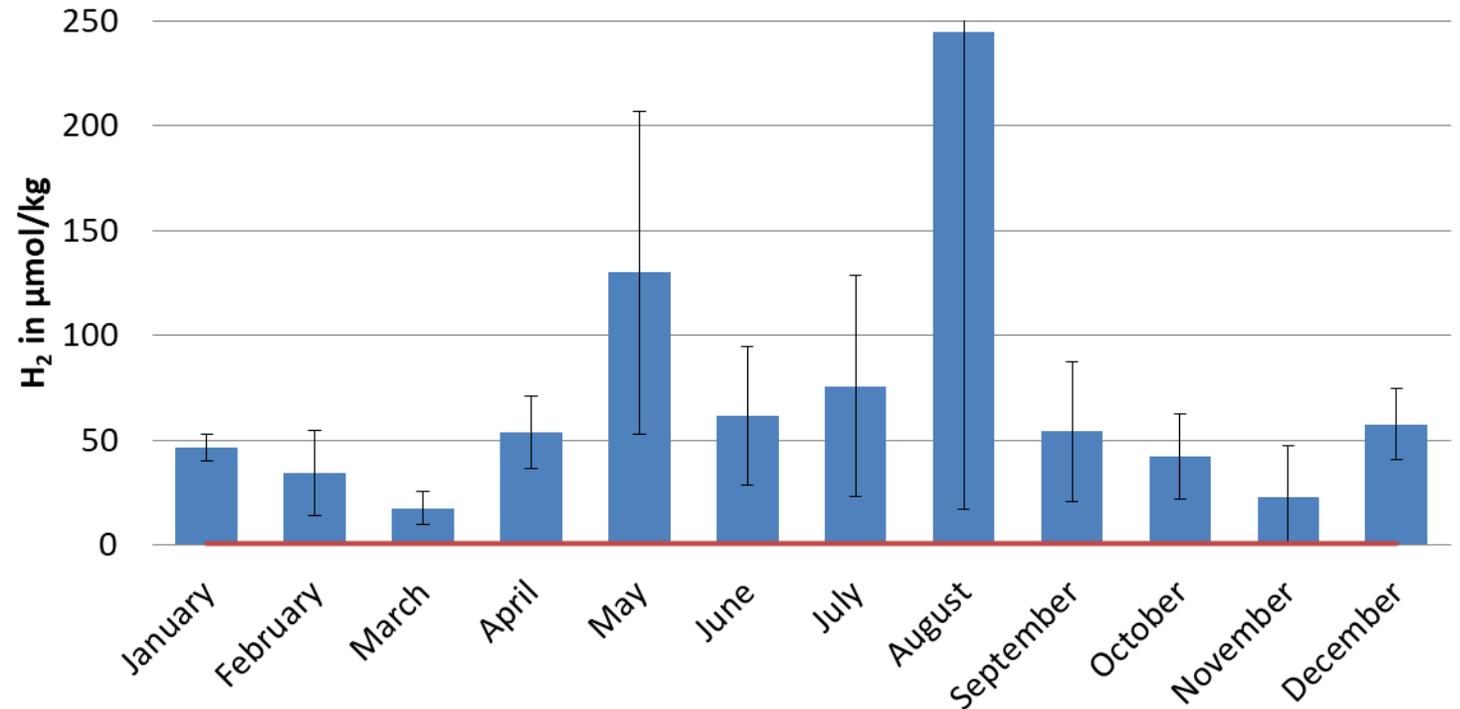
- Relevanz von Wasserstoff für Parabolrinnenkraftwerke
- Wasserstoffgrenzwerte für Receiver
- Einflussfaktoren auf die Wasserstoffkonzentration
- Bestimmung der Wasserstoffbildungsrate
- Monitoring der Wasserstoffkonzentration
- **Ergebnisse aus Monitoring-Aktivitäten**
- Zusammenfassung
- Ausblick



Messungen in 30 Anlagen 2017 - 2020

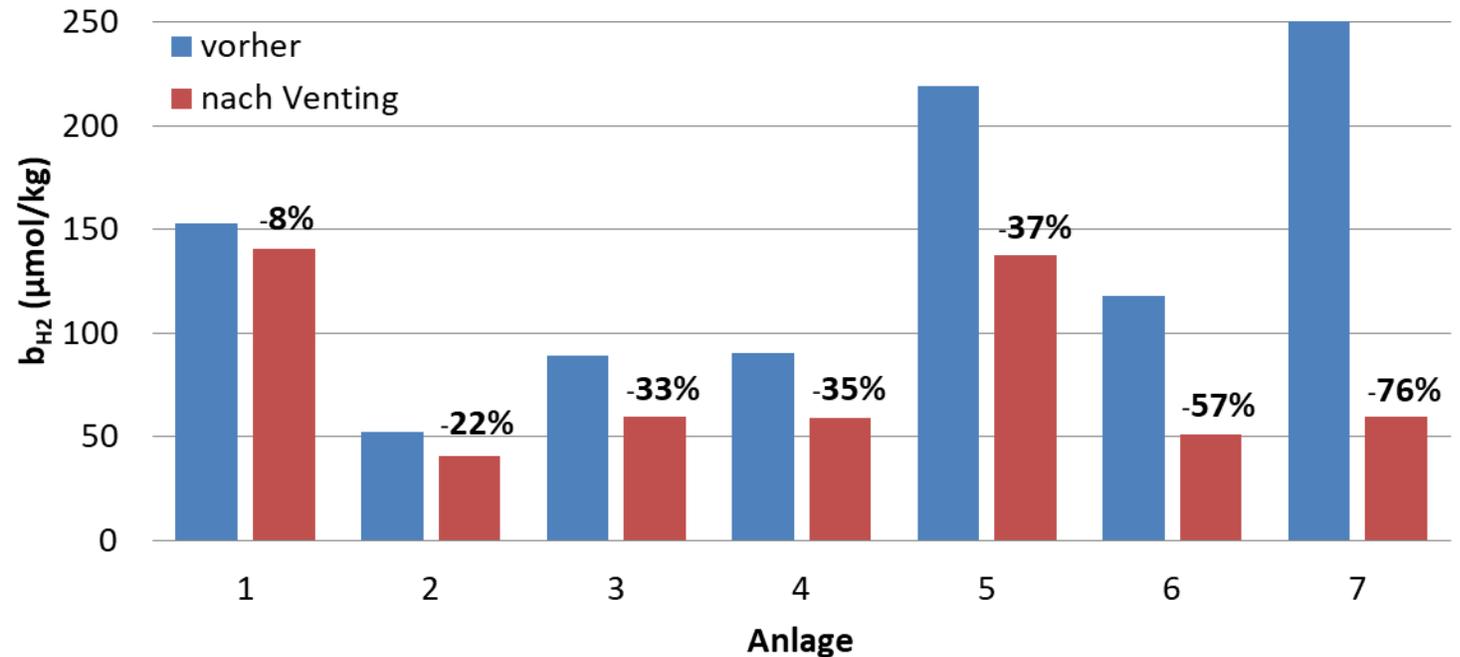
- 200 Proben analysiert
- Höchste Konzentrationen im Sommer
- Messwerte bis zu $1000 \times 0,8 \mu\text{mol/kg}$ – Limit
- Anlagen liegen meist auf bestimmten Konzentrationsniveaus

Monatliche Mittelwerte und Streuung der Messwerte



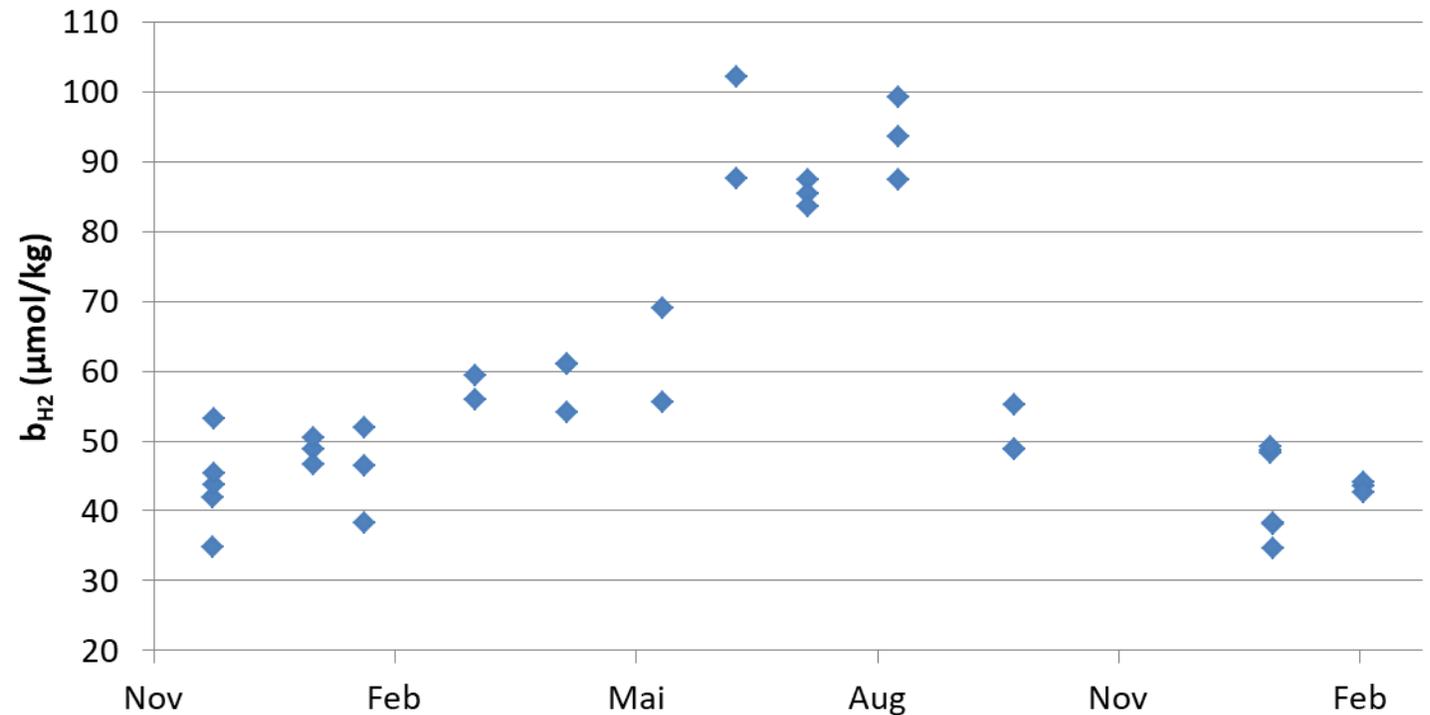
Minderung durch Venting/Stickstoffaustausch

- Gezielter Gasaustrag
 - Zusätzlicher Stickstoff beim Abkühlen & Abblasen des Überdrucks beim Anfahren
 - Dekompression beim Abkühlen & Ergänzen von Stickstoff vor dem Aufwärmen
- Minderung von Wasserstoff zwischen 8 – 76% je nach Intensität des Gasaustrags
- Venting / N₂-Austausch vermeidet extremste H₂-Konzentrationen



Minderung durch Venting/Stickstoffaustausch

- Anlagen mit thermischen Speicher schränken die Zeiten für den Ventingbetrieb ein
- Betriebsphasen mit langer Produktionsdauer verursachen besonders große Konzentrationen



Zusammenfassung

- Bildung, Verteilung und Austrag von Wasserstoff sind zu betrachten, um die resultierende Konzentration im Wärmeträger kontrollieren zu können
- Wasserstoffbildungsraten können im Labortest ermittelt werden
 - Nach 10 Betriebsjahren (bis ~393 °C) wird für BP/DPO eine sechsfach höhere Bildungsrate gefunden
 - Zersetzungsprodukte (Phenol & Schwersieder) sollten ab der Inbetriebnahme abgetrennt werden
- Monitoring in 30 Anlagen zeigt
 - Grenzwerte werden stets überschritten (3 – 1000fach höhere Werte als für Receiver vorgesehen)
 - Regelmäßiger Austausch von Stickstoff kann Wasserstoff erheblich mindern
- Kein Unterschreiten der Grenzwerte allein durch Gasaustrag mit den bestehenden Anlagen möglich
- Selektive Eliminierungstechniken oder Austausch gegen Silikonöle als neue Optionen zur H₂-Kontrolle



Ausblick

- 2006 bis 2008: Projekt AGAVA – erste Wasserstoffmessungen in Kraftwerken
- 2011 bis 2013: Projekt AReWa – erste kinetische Untersuchungen zur Wasserstoffbildung
- Seit 2012 Projekte Si-HTF, Sitef, SIMON – Entwicklung und Qualifizierung von Silikonölen für CSP
- Seit 2015 Wasserstoffuntersuchungen seitens CSP Services GmbH
- 2018 bis 2020: Projekt Hyconsys – Untersuchung, Modellierung und Kontrolle der H₂-Problematik in solarthermischen Parabolrinnenkraftwerken

Gefördert durch:



Bundesministerium
für Wirtschaft
und Energie

aufgrund eines Beschlusses
des Deutschen Bundestages

