

Meßsensor für gelösten Wasserstoff mit in-line Kalibration

von
Uwe Gronowski

1 Einleitung

Wasserstoff wird als technisches Gas in bestimmten Technik-Bereichen in relativ neuen Anwendungen verstärkt eingesetzt: in Kraftwerken u.a. zur Restwasserstoffbestimmung als Korrosionsindikator im Kesselspeisewasser oder im Wasser-Dampf-Kreislauf [1,2,3] ebenso wie zur Wasserstoffdosierung in Siedewasserreaktoren [4], [5], zur katalysierten Sauerstoffreduktion [6], zum Nitratabbau in der Trinkwasseraufbereitung [7] und zukünftig evtl. auch in der Abwasserbehandlung [8]. Dies erfordert auch eine entsprechende Betriebsanalytik. An ein Meßsystem für die kontinuierliche quantitative Analyse von gelöstem Wasserstoff werden besondere Anforderungen gestellt hinsichtlich Druckfestigkeit, Zuverlässigkeit und Kalibrierung, Meßbereichsumfang, Bedien- und Wartungseigenschaften.

Die meßtechnische Zuverlässigkeit und Genauigkeit im betrieblichen Einsatz hängt entscheidend von der Kalibrierung ab. Wünschenswert ist ein in-line System, ohne von außen zuzuführende Kalibriermittel und ohne das System öffnen zu müssen. Eine einfache und schnelle Kalibrierung mit automatischer Empfindlichkeitskorrektur ist die Voraussetzung für eine höhere Kalibrierfrequenz und eine hohe Bediener-sicherheit und damit für die Forderungen Zuverlässigkeit und Genauigkeit.

Der Wasserstoff in einem Wasser-Dampf-Kreislauf eines Kraftwerkes entsteht in der Hauptsache durch die Umsetzung zwischen Eisen und Wasser oder Dampf. Eine unter mehreren möglichen Reaktionsstufen je nach Betriebszustand für die Vorgänge lautet:



Diese Reaktion (1) wird Schikorr-Reaktion genannt. Neben Wasserstoff entsteht eine mehr oder weniger kompakte Magnetitschicht (Fe_3O_4). Diese Magnetitschicht ist chemisch sehr widerstandsfähig und schützt das darunter liegende Eisen auf Grund ihrer Unlöslichkeit im Wasser, sowie der dichten Oberflächenbeschaffenheit vor weiterem Angriff. In diesem Fall handelt es sich folglich um eine erwünschte (Korrosion)Reaktion. Es ist also ein Ziel, die Kraftwerksanlage mit solchen Betriebsparametern zu betreiben, daß sich solch eine Schutzschicht möglichst schnell und kompakt ausbildet. Im normalen Betrieb dürften daher nur geringste Wasserstoffmengen zu beobachten sein. Diese Restwasserstoffmengen entstehen dadurch, daß unter Einfluß der Temperatur ständig Eisenatome durch die Schutzschicht in die Lösung diffundieren, da die Dicke der Magnetitschicht nur eine Stärke von einigen μ -Metern

(ca. 50 μm) besitzt. Um diese Schutzschichtbildung zu ermöglichen, sind chemische Konditionierungen der Wasser-Dampfkreisläufe nötig.

Dabei sind in konventionellen Kraftwerken zwei unterschiedliche Fahrweisen des Wasser-Dampf-Kreislauf gebräuchlich: alkalische Fahrweise oder combi- bzw. neutrale Fahrweise. Die alkalische Fahrweise erfordert praktisch sauerstofffreies Wasser (gemäß Richtlinie kleiner als 20 $\mu\text{g/l}$ Sauerstoff) bei pH-Werten von ca. 9,0 bis 9,5 und Leitfähigkeitswerte von kleiner 0,2 $\mu\text{S/cm}$.

Eine deutlich widerstandsfähigere Schutzschichtbildung ergibt sich bei der combi- bzw. neutralen Fahrweise durch Zudosierung von Sauerstoff in den Wasserkreislauf. Hierbei ist es auch erforderlich, die Leitfähigkeit des Kreislaufwassers auf kleiner 0,2 $\mu\text{S/cm}$ herabzusetzen, also mit vollentsalztem Speisewasser zu arbeiten. Weiterhin muß neben dem Alkalisierungsmittel (z. B. Ammoniak NH_3) zur Einstellung des pH-Werts von ca. 8 bis 9 in Abhängigkeit vom pH-Wert Sauerstoff zudosiert werden. Dieser zur Stabilität der Fe_3O_4 Schutzschicht erforderliche freie oder gebundene (z. B. Wasserstoffperoxyd H_2O_2) Sauerstoff sollte in der Größenordnung von 50 $\mu\text{g/l}$ bis 150 $\mu\text{g/l}$ liegen. Diese Fahrweise einer Kesselanlage wird auch combi-Fahrweise genannt. Die neutrale Fahrweise erfordert eine pH-Wert-Einstellung von 7-8.

Die Wasserstoffkonzentrationen liegen in normaler, störungsfreier Betriebsfahrweise etwa in der Größenordnung von einigen $\mu\text{g/l}$, zum Teil auch unter 1 $\mu\text{g/l}$ und einigen hundert $\mu\text{g/l}$ im Anfahrbetrieb, da die Magnetitschicht erst nach ca. 50 Betriebstunden ausgebildet ist. Für eine optimale Ausbildung der Magnetitschutzschicht und damit zusammenhängend für einen späteren störungsfreien Normalbetrieb ist es somit wichtig, die Schutzschicht in ihrer Aufbauphase zu verfolgen.

Voraussetzung ist dabei, daß die Wasserstoffmessung keine Querempfindlichkeit gegenüber dem bei der combi-Fahrweise anwesenden Sauerstoff aufweist. Sollten dagegen Wasserstoffwerte von größer 10 $\mu\text{g/l}$ bis 50 $\mu\text{g/l}$ im Normalbetrieb festgestellt werden, bedeutet das, daß im System weiterhin Korrosionsvorgänge stattfinden, die zu Korrosionsschäden am Material führen können. Ebenso können Laständerungen die Magnetitschutzschicht aufgrund von Druckstößen oder geänderten Strömungszuständen beschädigen und somit weitere chemische Reaktionen, verbunden mit Wasserstoffbildung, auslösen. In Abbildung 1 ist der Verlauf einer Wasserstoffmessung über einen Zeitraum von 3 Tagen in einem Berliner Heizkraftwerk unter normalen Betriebsbedingungen dargestellt. Wohingegen in Abbildung 2 die gemessene Wasserstoffkonzentration aufgrund der hohen Wasserstoffwerte auf Korrosionsvorgänge im System schließen läßt. Diese Messungen wurden im Frischdampf nach Zwischenüberhitzer (ZÜ)

eines Heizkraftwerkes durchgeführt. Deutlich ist bei dieser Meßaufgabe die in-line Kalibrierung des Sensors zu erkennen. Aus dem Zuwachs des Meßsignales während des Kalibriervorganges wird automatisch die aktuelle Empfindlichkeit des Wasserstoffsensors ermittelt und gegebenenfalls neu angepaßt.

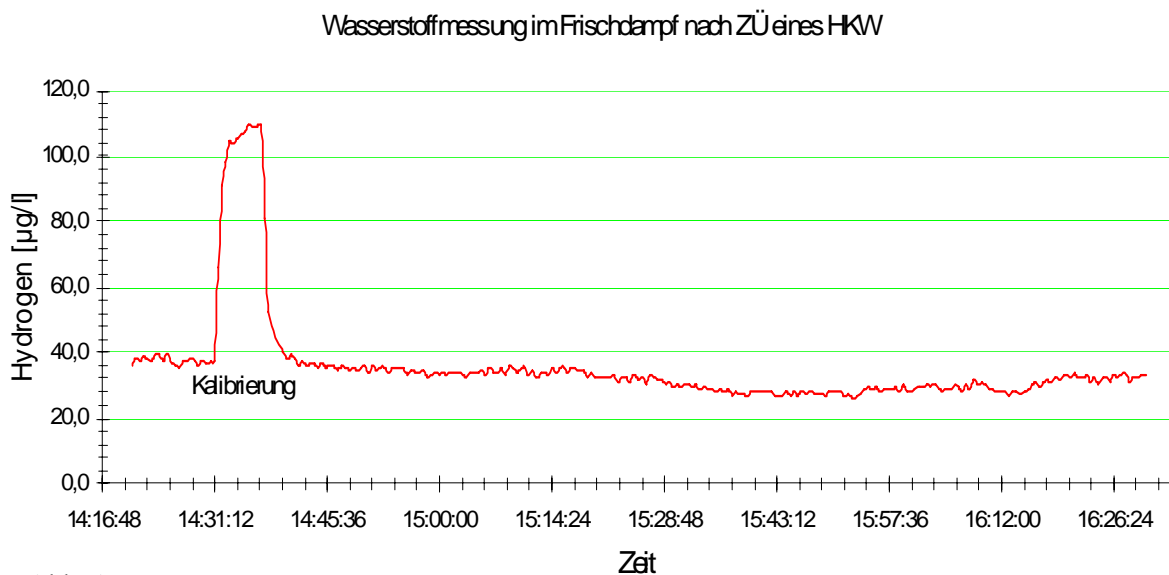


Abb. 1

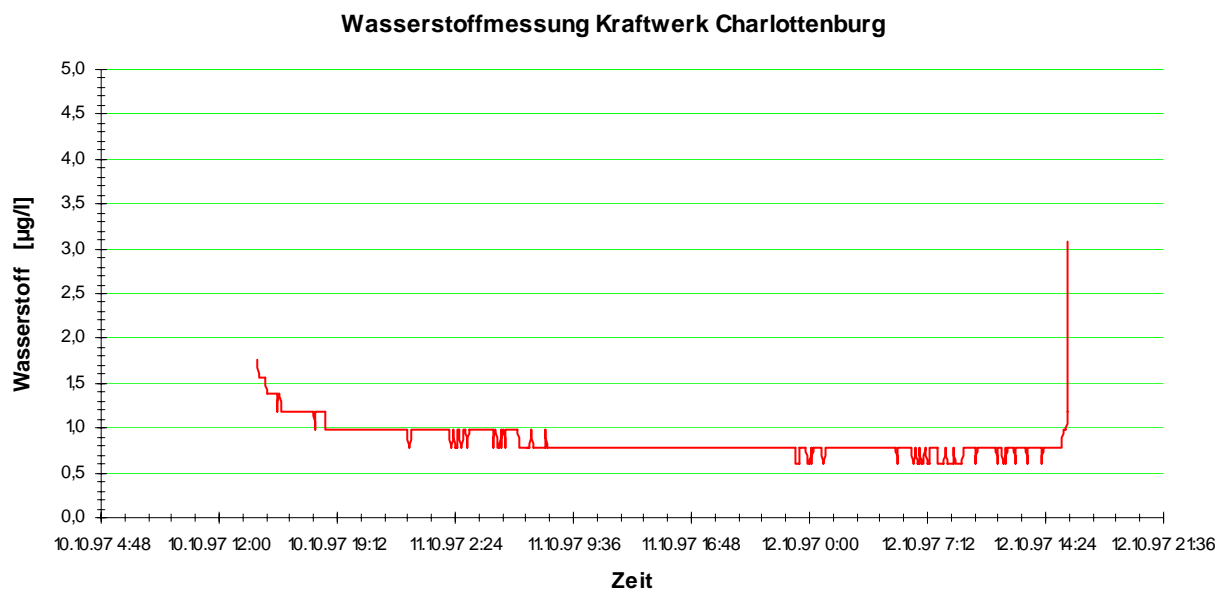


Abb. 2

Die Wasserstoffkonzentration liefert somit qualitative und quantitative Aussagen über Korrosionsvorgänge und damit zusammenhängend Aussagen über übermäßige Schutzschichtbildung oder Schutzschichtzerstörung im Leitungs- und Kesselsystem durch chemischen Angriff bzw. durch thermischen Einfluß.

Ein weiterer wichtiger Betriebsparameter für die Wasserqualität stellt der Eisengehalt im Kreislaufwasser dar, besonders im Hinblick auf Laständerungen. Die Bestimmung des

Eisengehaltes ist ein aufwendiges und langwieriges Verfahren, welches besondere Rahmenbedingungen für die Durchführung vorschreibt, z. B. Lastschwankungen oder Änderungen der Durchflussmengen für die Proben. Die Analysen werden häufig nicht kontinuierlich durchgeführt, z. B. mittels ICP nach erfolgter Probenaufbereitung, so daß eine zeitliche Zuordnung zu den Eisenwerten auf Grund betriebsbedingter Zustände oftmals nur schwer möglich ist. Da nach Gleichung (1) eine feste Relation zwischen Wasserstoff und Eisenumsatz besteht, sollte eine Wasserstoffmessung Informationen über die vorhandenen Eisenwerte erlauben, welche selbstverständlich kontinuierlich erfolgen. Im Rahmen einer Diplomarbeit [9] wurden Untersuchungen dahingehend durchgeführt, ob eine Beziehung zwischen gemessenen Wasserstoffgehalten und chemisch bestimmten Eisenwerten vorlagen. Abbildung 3 zeigt die ermittelten Werte, wobei anzumerken sei, daß die absoluten Werte an dieser Meßstelle sehr niedrig lagen, was die chemische Bestimmung der Eisenwerte erschwerte. Tendenziell spiegeln sich Änderungen im Eisengehalt wie erwartet auch in den entsprechenden Wasserstoffwerten wieder.

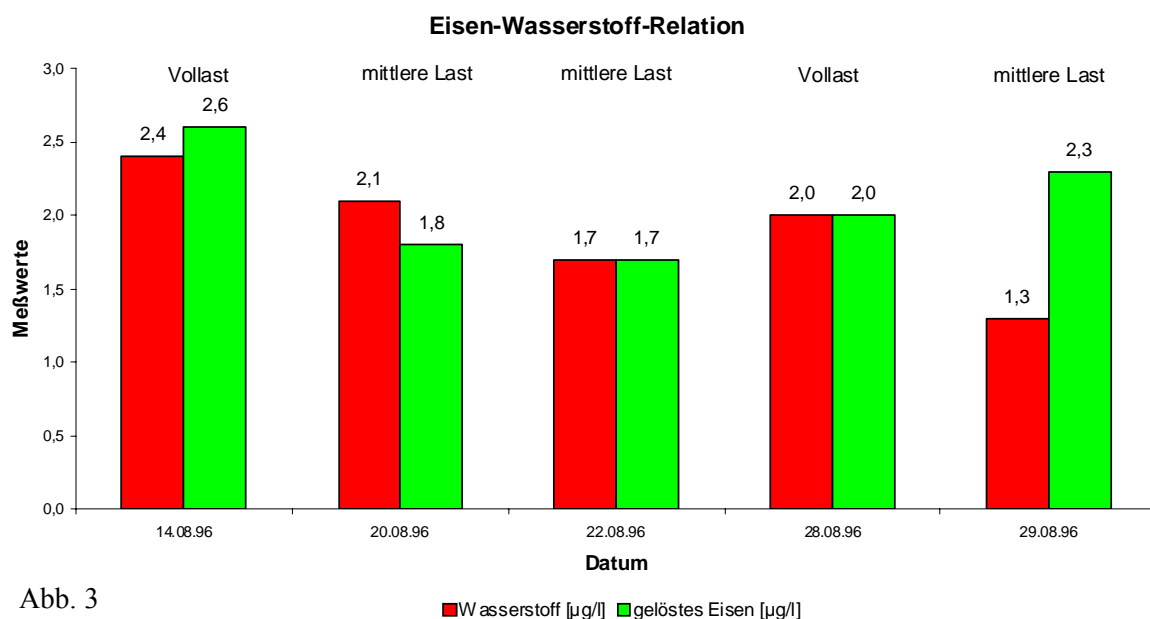


Abb. 3

Die Wasserstoffmessung in einem Primärkreislauf eines Kernkraftwerkes verläuft unter anderen Gesichtspunkten. Dem Reaktorwasser wird molekularer Wasserstoff in der Größenordnung von 3 mg/l bis 5 mg/l zudosiert. Er hat die Aufgabe, den durch Radiolyse entstandenen Sauerstoff zu binden. Außerdem reduziert der Wasserstoff im Kreislaufwasser das elektro-chemischen Potentials (ECP) zwischen dem Wandmaterial und dem Innenbereich des Reaktorwassers und verringert dadurch die Korrosionsanfälligkeit des Werkstoffes. Materialprüfungen in Verbindung mit Versuchen der Wasserstoffdosierung haben eindeutig bestätigt, daß interkristalline Spannungsrißkorrosion von sensibilisiertem Stahl im Reaktorwasser vermieden wird. In Abbildung 4 ist der Verlauf der Wasserstoffkonzentration im Reaktorwasser

und Reaktordruckhaltebehälter des Kernkraftwerks Grohnde dargestellt. Aber auch Konzentrationen von ca. 20 mg/l treten auf, z. B. bei der Denitrifizierung von Trinkwasser oder bei der katalysierten Reduktion von Sauerstoff aus Produktwässern, wie z. B. sauerstofffreies Wasser für der Getränkeindustrie oder für die Kesselspeisewasseraufbereitung in Kraftwerksanlagen.

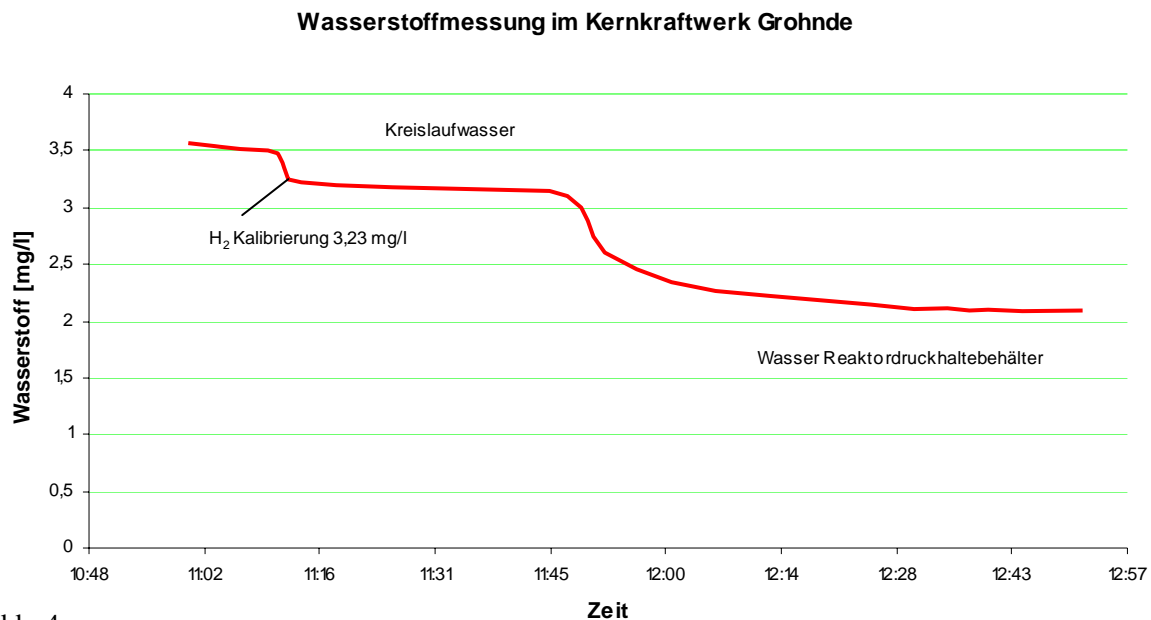
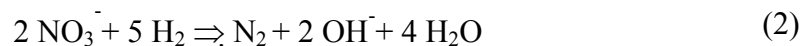


Abb. 4

Hierbei wird dem sauerstoffhaltigen Wasser gelöster (molekularer) Wasserstoff zugesetzt. Durch Kontakt mit einem Katalysator werden die molekularen Bindungskräfte des Wasserstoffes aufgebrochen, und der nun vorliegende elementare Wasserstoff reagiert mit dem vorhandenen Sauerstoff zu Wasser (Knallgasreaktion). Ziel der Nitratentfernung ist, das im Wasser vorhandene Nitrat bzw. Nitrit mittels Hydrierkatalysatoren und Wasserstoff zu Stickstoff zu reduzieren ohne schädigende Nebenprodukte zu bilden (2).



Diese Umsetzungen finden an für diesen Zweck katalytisch wirksamen Edelmetalloberflächen (z. B. Palladium oder Platin auf γ -Aluminiumoxid oder Aktivkohle) statt (Abbildung 5).

Wichtig für die korrekten und ökonomischen Durchführungen der Reduktionsverfahren ist eine exakte, d. h. stöchiometrische Dosierung des benötigten Wasserstoffes. Außerdem kann durch Messung der Wasserstoffkonzentration am Auslauf die Effektivität der Katalysatoren ermittelt werden oder unter Umständen ein Konzentrationswert, der beim Entweichen in die Umgebung zu einem explosionsfähigem Gas führen kann.

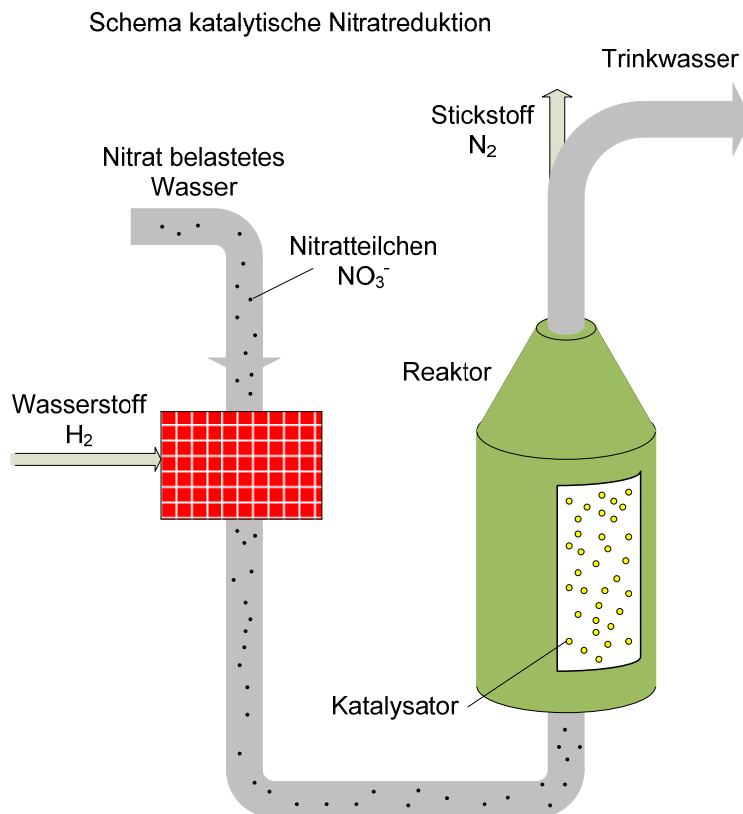
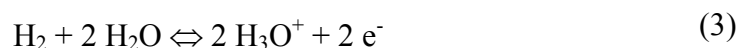


Abb. 5

2 Grundlagen, Problemstellung

Der neue, patentierte elektrochemische Wasserstoffsensoren HYDROLYT LP 100 [10] arbeitet amperometrisch und ist meßspannungsgeregelt. Er besteht aus drei Elektroden mit einer offenen Meßelektrode. Diese ist ein mit Platin beschichteter Titankörper, die Gegenelektrode aus Edelstahl und die Referenzelektrode auf der Basis Silber/Silberchlorid [11]. Offene Meßelektrode heißt, es besteht ein direkter Kontakt von Sensor- und Gegenelektroden-Oberfläche mit dem Meßmedium. Eine Membrane ist nicht vorhanden. Für die Messung des gelösten molekularen Wasserstoffs im Medium wird das Meßgut kontinuierlich durch einen Ringspalt zwischen der Meßelektrode aus Platin und der Gegenelektrode geleitet. Der Meßelektrode wird ein definiertes Potential aufgeregelt. Dieses ist für die selektive oxidative Umsetzung des molekularen Wasserstoffs und andere wichtige Eigenschaften des Sensors spezifisch und medienabhängig, gemäß Bruttogleichung (3):



Gl. (3) beschreibt die anodische Oxidation des Wasserstoffs in sauren Medien. Das charakteristische Potential für die Wasserstoffoxidation, bei dem die Meßreaktion selektiv in Konkurrenz zu anderen abläuft, wird gegen die Referenzelektrode über ein Diaphragma gemessen und mit einem Potentiostaten konstant gehalten. Unter diesen Bedingungen wird die elektro-

chemische Reaktionsgeschwindigkeit vorherrschend durch die Diffusion der Wasserstoffmoleküle zur Elektrodenoberfläche und/oder den diffusiven Abtransport der Reaktionsprodukte H_3O^+ bestimmt, d. h. durch einen oder mehrere Transportvorgänge.

Unter Einhaltung der Bedingung, daß das eingestellte Potential der Meßelektrode im Diffusionsgrenzstromgebiet der Strom-Spannungs-Kennlinie liegt, liefert die elektrochemische Zelle einen elektrischen Strom, dessen Größe linear von der Konzentration des im Meßgut gelösten Wasserstoffs abhängt. Das in H_3O^+ umgewandelte Wasserstoffmolekül entlädt sich an der Gegenelektrode in Umkehrung von Reaktion (3). Es tritt über die nach außen geführten Leiter und das Schaltteil ein elektrischer Strom auf, der an der Elektrode auch als Diffusionsgrenzstrom I_{diff} bezeichnet wird [12]:

$$I_{\text{diff}} = f(c_{\text{H}_2}) \quad (4)$$

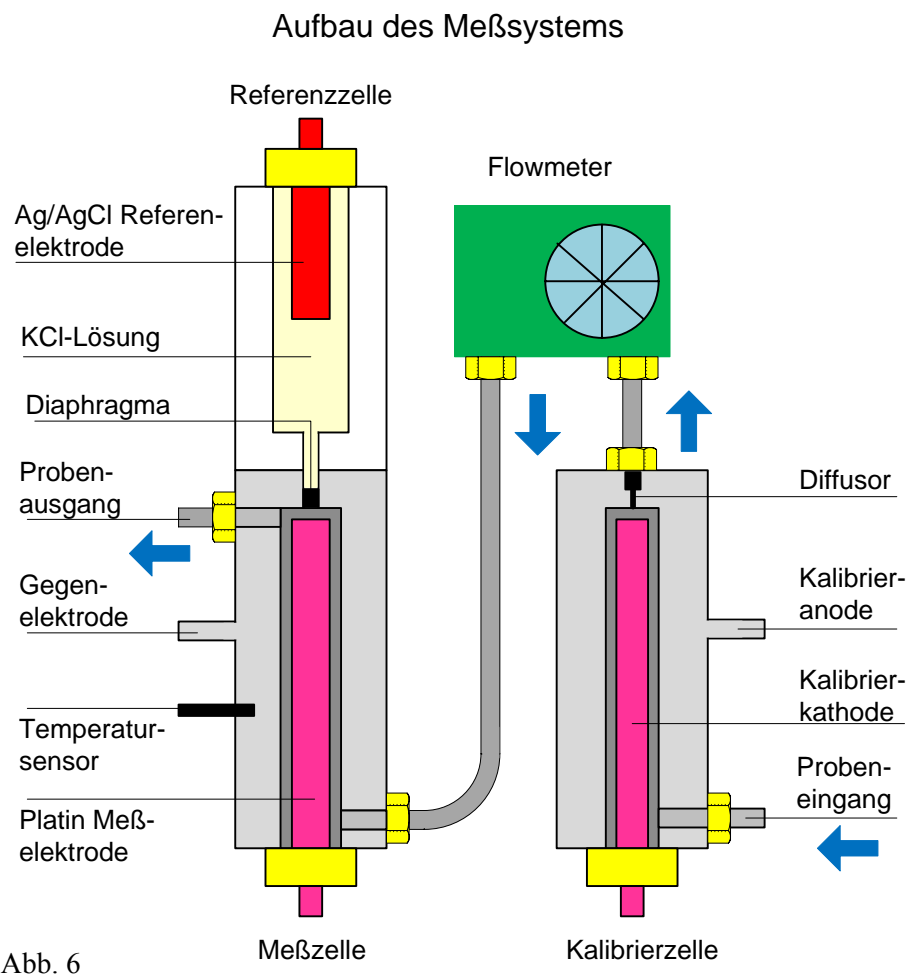
Dieser Strom hängt einerseits stark vom Stofftransport der elektrochemisch aktiven Komponenten ab, und damit von der Hydrodynamik in der Meßzelle zum Zeitpunkt des Meßvorgangs. Deshalb ändert er sich nicht unerheblich mit den Parametern Temperatur und Anströmgeschwindigkeit in der Sensorumgebung. Diese Zusammenhänge sind bei definierten Zellgeometrie und Strömungszustand einer quantitativen Beschreibung zugänglich, teilweise mit Ähnlichkeitstheoretischen Methoden. Ein zweiter wichtiger Einflußbereich auf den Meßvorgang sind die Sensoroberfläche und ihr adsorptiver und oxidativer Bedeckungszustand. Dieser Bereich ist von den Strömungsbedingungen unabhängig. Er hängt vielmehr in erster Linie von der Meßspannung zwischen Metall und Elektrolyt ab, dann von der Meßgutmatrix, hier zuerst vom pH-Wert, und von der jeweiligen "Vorgeschichte" des Platin-Sensors. Diese Zusammenhänge sind multifaktoriell, vor allem so stark zeitabhängig, daß sie sich einer allgemeinen quantitativen Beschreibung mit vertretbarem Aufwand im Hinblick auf dieses analytentechnische System entziehen. Andererseits ist ein Platinmetall als Elektrodenwerkstoff ohne praktische Alternative, hier ein Muß. Im betrieblichen Einsatz können die Parameter Durchfluß und Temperatur in einem weiten Bereich verschiedene Werte annehmen, aber durch eingebaute Meßwertaufnehmer erfaßt werden. Auch die Meßgutmatrix kann sowohl aktuell als auch grundsätzlich unterschiedlich sein.

Als Lösung dieser dargestellten Problematik bietet sich die Ermittlung empirischer experimenteller Daten ($I = f(D)$ und $I = f(T)$) zu den funktionalen Zusammenhängen an. Deren mathematische Verallgemeinerung und Anwendung geschieht dann durch Approximation. Mit Hilfe von Verrechnungsroutinen im prozessorgestützten Schaltteil lassen sich so aktuelle Meßströme in richtige Konzentrationswerte korrigieren, wofür auch der Begriff Kompensation gebräuchlich ist. Es stehen analoge und digitale Schnittstellen zur Kommunikation mit

peripheren Geräten zur Verfügung, wodurch ein hoher Automatisierungsgrad des Sensorsystems gewährleistet ist.

3 Aufbau und Funktion des Meßsystems

Das Meßmedium gelangt (Abbildung 6) von rechts in die Kalibrierzelle [13, 14]. Diese besteht aus zwei Edelstahl-Elektroden, an denen unter geregelter Stromstärke Wasser elektrolytisch zersetzt wird. Die Stromstärke wird gemäß dem Faradayschen Gesetz genau so bemessen, daß in dem eingestellten Meßgutdurchfluß eine definierte Konzentrationsdifferenz Δc_{H_2} zu dem aktuellen Gehalt addiert wird. Diese Differenz kann entsprechend dem Meßbereichsumfang unterschiedlich groß gewählt werden. Schematischer Aufbau des analytischen Teils des Meßgerätes Abbildung 6.



Ein konstanter elektrischer Strom von 26,8 mA erzeugt in der Kalibrierzelle z.B. bei einem Standard-Durchfluß von 10 l/h, bei homogener Verteilung und Vermeidung von Zehrungen, eine Wasserstoffkonzentration von 100 µg/l zusätzlich. Aus dem Zuwachs des elektrischen

Meßstromes in der Meßzelle während der Kalibrierphase wird dann die aktuelle Empfindlichkeit der Meßelektrode automatisch vom Prozessor errechnet und gespeichert. Im Anschluß an die Kalibrierzelle durchströmt das Meßgut die Durchflußmeßeinrichtung, ein Flügelradzähler, die im Falle der Wasserelektrolyse in der Kalibrierzelle zugleich als Misch- und Homogenisierungsstrecke wirkt. Zusätzlich befindet sich zum gleichen Zweck ein Diffusor am Ausgang der Kalibrierzelle. Nach der Flügelradkammer fließt das Meßgut in die eigentliche Meßzelle, durch einen Ringspalt zwischen Meß- und Gegenelektrode. Dessen geometrische Abmessungen sind hinsichtlich der Reynoldszahl des Strömungszustandes so optimiert, daß sich im Bereich des zulässigen Meßgutdurchsatzes ein stabiler, laminarer Meßgutstrom einstellt. In Zusammenarbeit mit der Technischen Fachhochschule Berlin wurden mit Hilfe von Labormeßeinrichtungen typische Strom-Spannungskurven (Abbildung 7) der anodischen Wasserstoffreaktion an galvanisch beschichtetem Platinmetall auf einem Titankörper gemessen und aufgezeichnet, um den optimalen Arbeitsbereich des Elektrodensystems zu definieren.

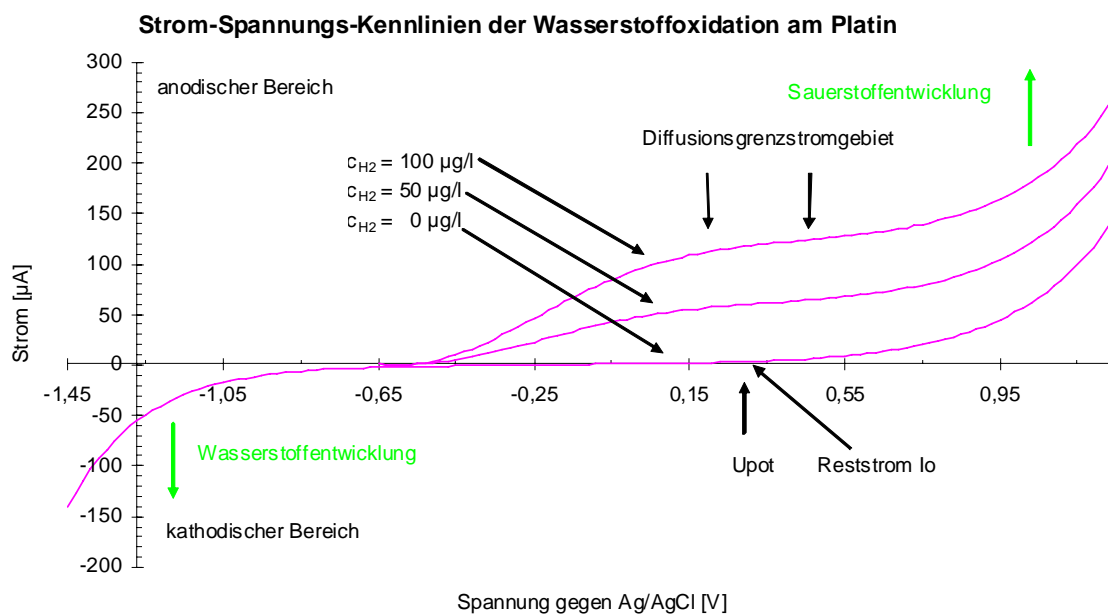


Abb. 7

Für praktische Analysen eignet sich nicht das gesamte Diffusionsgrenzstromgebiet zur Etablierung der geregelten Meßspannung. In erster Linie wird der Plateaubereich durch die anodische Sauerstoff- und kathodischer Wasserstoffentwicklung begrenzt. Weiterhin ist zunächst je nach Meßmedien-Art, vorzugsweise nach pH-Werten eingeteilt, ein spezifischer Wert zu ermitteln und eine Optimierung hinsichtlich der "Null"-Anzeige, hier Reststrom I_0 genannt, bei Abwesenheit von Wasserstoff vorzunehmen. Gekoppelt ist diese Optimierung auch immer

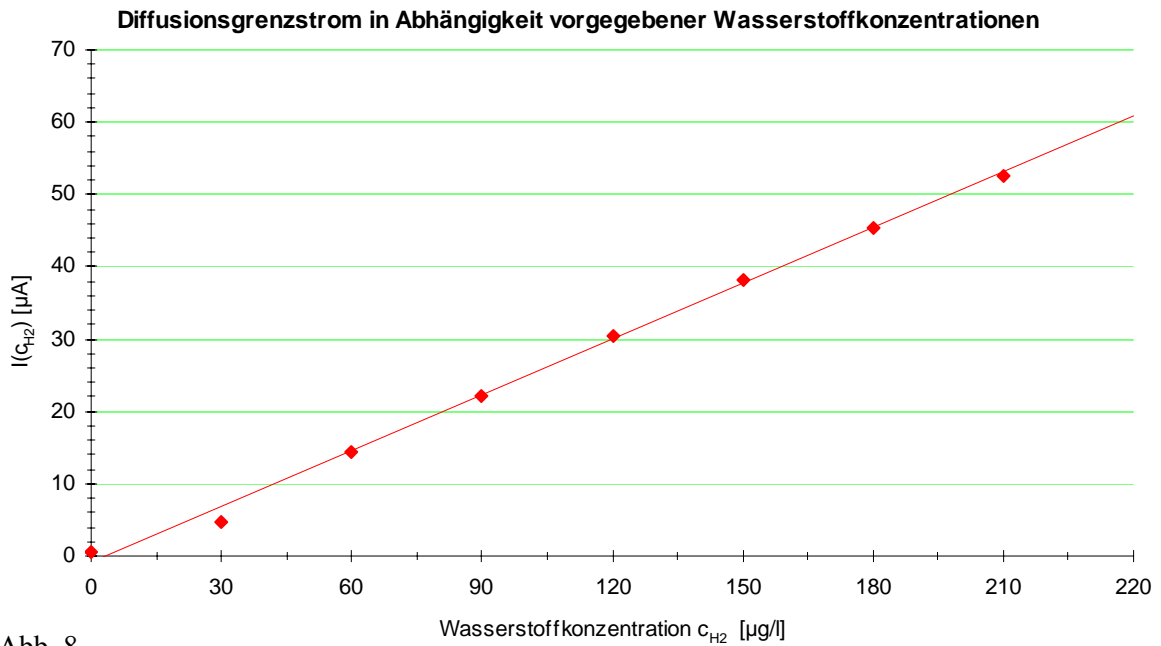


Abb. 8

mit der spezifischen Geometrie der Meßzelle. In Abbildung 8 ist der Zusammenhang zwischen Meßstrom und der Wasserstoffkonzentration für einen konkreten Parameterfall bei entsprechend optimiertem Meßpotential dargestellt. Der in diesem Grenzstrombereich theoretisch geforderte lineare Zusammenhang zwischen Wasserstoffkonzentration und Strom ist zu erkennen.

4 Literaturstellen

- [1] Kittel, H., Schlizio H., VGB KRAFTWERKSTECHNIK 56 (1976), H. 1 S. 33-45
- [2] Schlizio, H., u. a., VGB KRAFTWERKSTECHNIK 65 (1985), H. 7 S. 687-693
- [3] Köhle, H., Fuhrmann, H., VGB KRAFTWERKSTECHNIK 52 (1972), H.3 S. 243-248
- [4] Fejes, P., VGB KRAFTWERKSTECHNIK 66 (1986), H. 12 S. 1162-1177
- [5] Cowan, R. L., VGB KRAFTWERKSTECHNIK 75 (1995), H. 8 S. 739-744
- [6] Thomas, P., VGB KRAFTWERKSTECHNIK 61 (1981), H. 1 S. 59-61
- [7] Vorlop, K. D., Tacke, T., Chem.-Ing.-Tech. 61 (1989), H. 10 S. 836-837
- [8] Meierer, M., u. a., VGB KRAFTWERKSTECHNIK 75 (1995), H. 10 S. 902-07
- [9] Höpken, T., Wassersoffmessungen zur Bestimmung von spezifischen Korrosionsvorgängen in Wasser-Dampf-Kreisläufen von Kraftwerksanlagen; Diplomarbeit 1997; FH Ostfriesland, Emden
- [10] DE Patent 195 18 239 A1 (1995) U. Gronowski
- [11] Haman, C.H., Vielstich W., Elektrochemie II Weinheim 1981
- [12] Vetter, J. K., Elektrochemische Kinetik Springer Verlag Berlin 1961
- [13] Gronowski, U., Steppke H. D., Chem.-Ing.-Tech. 68 (1996), H. 12 S. 1585-1589
- [14] Gronowski, U., CHEMICAL TECHNOLOGY EUROPE 3 (1996), H. 4 S. 18-19