

# Korrosionsschutz und thermische Belastbarkeit

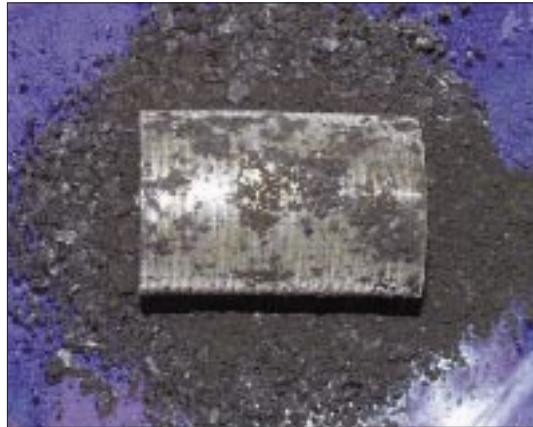
Stillstandstemperaturen bis zu 300 °C bei Vakuumröhrenkollektoren stellen hohe Anforderungen an die thermische Belastbarkeit des Wärmeträgers. Erforderlich sind rückstandsfrei verdampfbare Medien mit speziellem Korrosionsschutz-System.

**W**asser ist in vielerlei Hinsicht für den Wärmetransport und -austausch in thermischen Solaranlagen das ideale Medium. Es besitzt hervorragende thermophysikalische Eigenschaften wie hohe Wärmekapazität sowie Wärmeleitfähigkeit und niedrige Viskosität. Außerdem ist Wasser nicht brennbar, ungiftig und bei geringen Kosten leicht verfügbar. Nachteilig sind allerdings die korrosive Wirkung gegenüber Metallen sowie der Umstand, daß sich im Wasser gelöste Härtebildner bei Erwärmung als Feststoffe abscheiden. Darüber hinaus macht der begrenzte Temperaturbereich, in dem Wasser drucklos als Flüssigkeit vorliegt, den Zusatz einer gleichzeitig den Gefrierpunkt erniedrigenden und den Siedepunkt erhöhenden Komponente erforderlich.

- Frostschutz bis maximal –50 °C
- Wärmetransport/-übertragung ähnlich gut wie bei Wasser
- Unentzündbarkeit
- Korrosionsschutz für Metallwerkstoffe, Kompatibilität mit Dichtungsmaterialien
- Beständigkeit bei thermischer Belastung bis zu 200 °C
- Verhinderung von Ablagerungen und Schaumbildung
- Geringe Toxizität und Umweltverträglichkeit (gute biologische Abbaubarkeit)
- Lager- und Langzeitstabilität
- Ausgewogenes Preis/Leistungs-Verhältnis

**Tab. 1: Anforderungen an einen konventionellen Wärmeträger, damit ein störungsfreier Betrieb des Systems langfristig sichergestellt ist**

Das Ausmaß des Frostschutzes bzw. der Siedepunkterhöhung ist dabei von Natur und Menge der zugesetzten Substanz abhängig. Einwertige Alkohole wie Methanol und Ethanol ermöglichen sehr tiefe Gefrierpunkte bei geringer Viskosität und wurden deshalb seit 1920 bis



**Abb. 1: Abgelöste Kupferoxidablagerungen (Verzunderungen) aus einem in einer Solaranlage eingebauten Filterelement**

Fotos (4): BASF AG

in die 70er Jahre in großem Umfang u.a. im Automobilbereich verwendet. Die hohe Flüchtigkeit (Siedepunkte: 64 bei Methanol bzw. 78 °C bei Ethanol) [1], damit verbundene niedrige Flammpunkte auch in wäßriger Lösung sowie die Toxizität dieser Substanzen schließen jedoch den Einsatz in Solaranlagen aus.

Die teureren mehrwertigen Alkohole Ethylen- bzw. Propylenglykol (Siedepunkte bei 197 bzw. 188 °C) [2], senken den Gefrierpunkt in ähnlichem Maße, bewirken aber zusätzlich eine signifikante Siedepunkterhöhung ihrer wäßrigen Lösungen. Obwohl Ethylenglykol billiger und in Hinblick auf die Wärmeübertragung günstiger ist als Propylenglykol, sind Solarflüssigkeiten heutzutage fast ausschließlich auf letzterem aufgebaut. Ausschlaggebend hierfür sind allein die vorteilhaften toxikologischen Eigenschaften des Propylenglykols.

## Ein Korrosions-Hemmstoff für jeden einzelnen Werkstoff

Maßgeblich für die Korrosion von Metallwerkstoffen durch Wasser sind vor allem der Sauerstoffgehalt, die Anwesenheit gelöster Fremdstoffe (Chloride, Härtebildner) sowie der pH-Wert. Im

Gemisch mit Propylenglykol resultiert eine enorme Steigerung der Korrosivität, der durch Verwendung sogenannter Inhibitoren begegnet werden muß (siehe Fachwörter-ABC). Das Wirkprinzip dieser Schutzstoffe beruht überwiegend auf der Ausbildung eines den Angriff verhindernden Filmes auf der Metalloberfläche.

Solaranlagen werden zumeist als Mischinstallationen ausgeführt. Üblicherweise bestehen die einzelnen Komponenten des Systems aus Metallen bzw. Legierungen wie Kupfer, Messing, Stahl, Grauguß, Lot und (nur noch selten) Aluminium. Da ein Inhibitor zumeist nur für einen Werkstoff spezifisch wirksam ist, wird ein Inhibitorpaket, bestehend aus mehreren organischen und anorganischen festen Verbindungen, notwendig. Auswahlkriterien bei dessen Formulierung sind neben Wirksamkeit und Kompatibilität ökologische Verträglichkeit sowie geringe Toxizität. In Tab. 2 ist exemplarisch die Zusammensetzung

## Fachwörter-ABC:

**Propylenglykol** ist ein mehrwertiger, nicht-toxischer Alkohol, der den Gefrierpunkt von Wasser senkt und den Siedepunkt erhöht, jedoch auch die Korrosivität steigert.

**Inhibitoren** sind Hemmstoffe, die den korrosiven Angriff des Mediums z.B. durch Bildung eines Schutzfilmes auf der Metalloberfläche verhindern. In konventionellen Wärmeträgern (Temperaturen bis ca. 200 °C) kommen feste, gelöste Substanzen zum Einsatz. Für höhere thermische Belastungen werden spezielle flüssige Komponenten verwendet, die im Stagnationsfall mit dem Propylenglykol/Wassergemisch verdampfen können.

**Zunder** ist eine meist lockere Metalloxidschicht, die sich bei Erhitzung eines Werkstoffes in Luft oder anderen oxidierenden Gasen bildet.

eines konventionellen, für Solaranlagen mit nicht zu hoher thermischer Belastung einsetzbaren Wärmeträgerkonzentrates angegeben.

### Abgelöste Beläge verstopfen die Anlage

Ein langfristig korrosions- und störungs-sicherer Betrieb der Solaranlage ist nur möglich, wenn System und Wärmeträgerflüssigkeit optimal aufeinander abgestimmt sind. Dabei hängt die Lebensdauer der Anlage in hohem Maße von der Korrosionsbelastung ihrer Komponenten ab. Korrekte Anwendungskonzentration und ordnungsgemäßen Zustand der Wärmeträgerflüssigkeit vorausgesetzt, sind in anlagentechnischer Hinsicht Faktoren wie Betriebstemperatur, Wärmestromdichte, Strömungsverhältnisse, elektrochemische Beeinflussung durch Mischinstallation oder Fremdpotentiale sowie das Verhältnis von Anlagenoberfläche zu Flüssigkeitsvolumen relevant.

Von besonderer Bedeutung sind weiterhin die Beschaffenheit der Werkstoffoberfläche sowie die dort herrschenden Temperaturen. Bei Wärmedurchgang und uneinheitlicher Oberfläche, z.B. verursacht durch Beläge bzw. Zunderschichten (siehe Fachwörter-ABC), können in solchen Arealen Temperaturen auftreten, die erheblich über der des Wärmeträgers liegen und zu lokal beschleunigter Korrosion sowie thermischer Überlastung des Mediums führen. Besonders zu erwähnen sind in diesem Zusammenhang aus Kupferrohren stammende

Komponente	Gew.-%	Funktion
1,2-Propylenglykol	92 - 94	Frostschutz
Salze organischer Säuren	3 - 4	Schutz für Eisenmetalle
Silikate	< 1	Schutz für Aluminium
Triazole	≤ 0,2	Schutz für Buntmetalle
Borax	1 - 1,5	Alkalireserve
Kaliumhydroxid	< 1	Neutralisationsmittel
Wasser	3 - 4	Lösungsmittel für Inhibitoren
Stabilisatoren/Dispergatoren Entschäumer, Farbstoff	0,1 - 0,3	Härtstabilisierung, Kennzeichnung

Tab. 2: Zusammensetzung konventioneller Solarmedien (Konzentrate) mit Inhibitorpaket

Verzunderungen, die infolge örtlicher Überhitzungen bei der Montage oder Fertigung durch Schweißen oder Hartlöten entstehen. Diese Beläge werden durch das heiße Propylenglykol/Wasser-Gemisch langsam und ungleichmäßig mechanisch abgelöst. Die im Wärmeträger unlöslichen Partikel setzen sich dann an Stellen mit geringer Durchströmung ab und können auf diese Weise zu Verstopfungen von Filterelementen bzw. Rohrleitungsabschnitten führen (siehe Abb. 1).

Ihren Niederschlag finden diese zum Teil sehr komplexen Verhältnisse in den von der Arbeitsgemeinschaft Korrosion e.V. erarbeiteten »Regeln zum Korrosionsschutz von Solaranlagen« [3]. Konzeption und Installation des Solarsystems sollten darum unter Berücksichtigung dieser Richtlinien vorgenommen werden.

### Hohe Stillstandstemperaturen belasten den Wärmeträger

Innenseitig auftretende Korrosionsschäden sind bei mit Flachkollektoren ausgerüsteten Anlagen zur seltenen Ausnahme geworden. Durch die Entwicklung neuer Beschichtungsmaterialien konnte weiterhin die Kollektoreffizienz fortlaufend gesteigert werden. Damit einhergehend sind jedoch

mittlerweile Stillstandstemperaturen von bis zu 200 °C möglich, wodurch sich für die Wärmeträgerflüssigkeit eine deutlich höhere thermische Belastung ergibt.

Wird ein auf einer Propylenglykol/Wasser-Mischung basierendes Medium diesen Temperaturen unterworfen, so kommt es zur vorzeitigen Alterung der Flüssigkeit, die mit Dunkelfärbung sowie langsamer Abnahme des pH-Wertes einhergeht. Chemisch gesehen wird das Propylenglykol dabei im Verlaufe oxidativer Prozesse langsam abgebaut. Als Reaktionsprodukte sind unter anderem Milch-, Oxal-, Essig- und Ameisensäure nachweisbar [3]. Diese Verbindungen werden zunächst durch die vorhandene Alkalireserve neutralisiert. Ist die Pufferwirkung jedoch erschöpft, so fällt der pH-Wert des Wärmeträgers in den sauren Bereich < 7, der Korrosionsschutz für die Solaranlage ist nicht mehr gege-



Ja, ich bestelle die **Sonne Wind & Wärme** im Abonnement zum Preis von DM 96,60 pro Jahr (im Ausland zzgl. Porto).

Ich erhalte sechsmal jährlich das Branchenmagazin SW&W sowie ebenfalls sechsmal jährlich die SW&W news.

### Abo-Coupon

Name \_\_\_\_\_

Straße \_\_\_\_\_

PLZ \_\_\_\_\_ Ort \_\_\_\_\_

Datum \_\_\_\_\_ Unterschrift \_\_\_\_\_

Vertrauensgarantie! Mir ist bekannt, daß ich diesen Auftrag innerhalb von 10 Tagen schriftlich bei der Bielefelder Verlagsanstalt GmbH & Co. KG, Postfach 10 06 53, 33506 Bielefeld, widerrufen kann. Die Widerrufsfrist beginnt mit Absendung dieses Abonnement-Coupons (Poststempel). Zur Wahrung der Widerrufsfrist genügt die Absendung innerhalb von 10 Tagen nach Beginn der Widerrufsfrist (Poststempel). Die Kenntnisnahme dieses Hinweises bestätige ich mit meiner 2. Unterschrift.

Datum \_\_\_\_\_ Unterschrift \_\_\_\_\_

Bitte per Post oder Fax an:  
Bielefelder Verlagsanstalt, Postfach 10 06 53, 33506 Bielefeld,  
Fax: 05 21 / 59 55 07.

Dieser Beitrag erschien in der Zeitschrift **Sonne Wind & Wärme**, ehemals **Sonnenenergie & Wärmetechnik**.

ben. Allgemein laufen diese Vorgänge um so schneller ab, je größer das Sauerstoffangebot bzw. je höher die Temperatur ist. Die Gegenwart ungeschützter Kupferoberflächen beschleunigt ebenfalls die Abbaureaktion [3] (siehe Abb. 2).

Demzufolge gilt es zu verhindern, daß der Wärmeträger über einen längeren Zeitraum hohen Temperaturen ausgesetzt wird. Als wirksame konstruktive Präventivmaßnahme hat sich in der Praxis bewährt, das Ausgleichsgefäß der Anlage so groß zu dimensionieren, daß die im Kollektor befindliche Flüssigkeit vollständig von diesem aufgenommen werden kann. Bei Überschreitung der Siedetemperatur drücken lokal entstehende Dampfblasen schubweise die Flüssigkeit aus dem Kollektor heraus. Nach Verdampfung der letzten Flüssigkeit verbleiben auf den Rohrwandungen nur mehr geringe Reste an festen, nicht verdampfenden Inhibitoren. Ob diese



**Abb. 2: Die Dunkelfärbung des Wärmeträgers rechts (pH-Wert 6,8) gegenüber dem ungebrauchten Wärmeträger (pH-Wert 8,2) zeigt den Alterungsprozeß deutlich.**

Rückstände dann nach Aufhebung des Stagnationszustandes bei erneuter Durchströmung des Kollektors vom abgekühlten Fluid vollständig, teilweise, oder im ungünstigsten Fall überhaupt nicht mehr aufgenommen werden (siehe Abb. 3), hängt entscheidend von der Zusammensetzung des Inhibitorsystems ab. Unzureichende bzw. fehlende Wiederauflösbarkeit der entstandenen Beläge kann mit der Zeit zu Verengungen der Rohrquerschnitte (mit einhergehender starker Verminderung der Kollektorleistung) bis hin zur Verstopfung der Strömungskanäle führen. Außerdem verringert sich durch die so entstehende Verarmung an Inhibitoren die Korrosionsschutzwirkung des Mediums.

## Alterung binnen weniger Stunden

Der Stagnationsbetrieb von mit Flachkollektoren versehenen Solaranlagen ist in der Regel weniger problematisch und bei Einsatz konventioneller Wärmeträger mit geeignetem Inhibitorsystem noch beherrschbar.

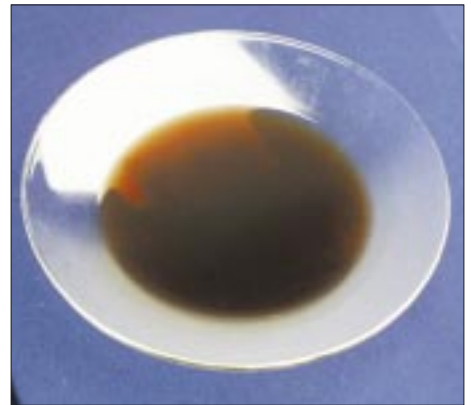
Weitaus höheren thermischen Belastungen ist das Solarmedium in Anlagen ausgesetzt, die mit Vakuumröhrenkollektoren ausgestattet sind. Hier werden je nach Konstruktionsart Stillstandstemperaturen von bis zu 300 °C erreicht, so daß die oben beschriebene Zersetzung des Propylenglykols beschleunigt abläuft. Die hierfür typischen Anzeichen (Dunkelfärbung des Mediums, Absenkung des pH-Wertes) stellen sich bei solch hohen Temperaturen binnen weniger Stunden ein. Unter Umständen bilden sich außerdem vermehrt feste, nicht mehr auflösbare dunkle Rückstände.

Gerät eine Röhrenkollektoranlage bei entsprechender Sonneneinstrahlung über einen Zeitraum von zwei bis drei Wochen ständig in Stagnation, so kann ein konventioneller Wärmeträger thermisch überlastet und dadurch irreversibel geschädigt werden.

Damit in Systemen mit Stagnationstemperaturen von deutlich mehr als 200 °C Wärmeträger auf Propylenglykol/Wasser-Basis überhaupt noch eingesetzt werden können, ist selbst bei Voraussetzung optimaler Konzeption bzw. anlagentechnischer Ausführung der Solaranlage eine Weiterentwicklung des Inhibitorsystems unumgänglich. Durch Verwendung flüssiger Korrosionsinhibitoren kann die bei konventionellen Wärmeträgern auftretende Rückstandsbildung vermieden werden, da im Stagnationsfall das Medium vollständig – d.h. Propylenglykol, Wasser und die Inhibitoren – aus den Kollektoren verdampfen kann.

Aus jüngster Zeit stammende praktische Erfahrungen belegen, daß mit einem derart konzipierten Medium in einer mit ausreichend dimensionierten Ausgleichsgefäßen versehenen Solaranlage Stillstandstemperaturen von bis zu 300 °C im Kollektor beherrschbar sind.

Gleichwohl muß mit Bezug auf das in den vorangegangenen Abschnitten Gesagte betont werden, daß derartige Belastungen die Lebensdauer der Anlagenfüllung generell herabsetzen. Es wird deshalb eine jährliche labortechnische Über-



**Abb. 3: Eindeutiger Qualitätsunterschied: ein thermisch leicht beschädigter Wärmeträger mit auflösbaren Rückständen (oben) gegenüber einem Medium mit nicht auflösbaren Rückständen (unten)**

prüfung des Mediums (u. a. hinsichtlich Dichte, Konzentration, Korrosionsschutz, pH-Wert) empfohlen. Entsprechen die hierbei untersuchten Parameter nicht mehr den Vorgaben, so ist der Wärmeträger vollständig zu ersetzen. \*

FRANK HILLERNS  
HANS SCHRIMPF

Dr. Frank Hillerns ist Mitarbeiter der Abteilung Forschung und Entwicklung der Firma Tyforop Chemie GmbH, Hamburg, Dipl.-Ing. Hans Schrimpf arbeitet bei der BASF AG, Ludwigshafen.

### Anschrift der Autoren:

Tyforop Chemie GmbH, Hellbrookstr. 5a, 22305 Hamburg, Tel. 0 40/61 21 69, Fax 0 40/61 52 99, E-Mail: info@tyfo.de

BASF AG, ESB/AV-J550, 67056 Ludwigshafen, Tel. 06 21/6 04 24 68, Fax 0 40/6 02 09 95, E-Mail: hans.schrimpf@basf-ag.de

### Literatur:

- [1] Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie, 3. Aufl., Bd. 8, München, Berlin, Wien: Urban und Schwarzenberg 1957, S.1-6.
- [2] Ullmanns Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5th ed. Weinheim, Volume A 10 (1987) 101-115, Vol A 22 (1993) 163-171
- [3] Arbeitsgemeinschaft Korrosion e.V., Regeln zum Korrosionsschutz von Solaranlagen. Werkstoffe und Korrosion, 39, 297-304 (1988)
- [4] W. J. Rossiter Jr, P. W. Brown, McClure Godette, The determination of acidic degradation products in aqueous ethylene glycol and propylene glycol solutions using ion chromatography. Solar Energy Materials 9, 1983