

CH 83 B0527

EIR-Bericht Nr. 457

EIR-Bericht Nr. 457

Eidg. Institut für Reaktorforschung Würenlingen
Schweiz

Sonnenenergieanlage OASE des EIR

Untersuchungen der Wärmeträgerflüssigkeit
und des Korrosionsverhaltens von
Werkstoffen im Flachkollektorkreislauf

K. H. Wiedemann



Würenlingen, März 1982

SONNENERGIEANLAGE OASE DES EIR -
UNTERSUCHUNGEN DER WÄRMETRÄGERFLÜSSIGKEIT
UND DES KORROSIONSV ERHALTENS VON WERKSTOFFEN
IM FLACHKOLLEKTORKREISLAUF

K.H. Wiedemann

März 1982

Sonnenenergieanlage OASE des EIR -
Untersuchungen der Wärmeträgerflüssigkeit und des Korrosions-
verhaltens von Werkstoffen im Flachkollektorkreislauf

Zusammenfassung

Im Rahmen eines Korrosionsüberwachungsprogramms für die Sonnenenergieanlage OASE des EIR werden periodisch die Wärmeträgerflüssigkeit des Flachkollektorkreislaufes kontrolliert und Werkstoffproben aus Teststrecken untersucht. Die Ergebnisse des ersten Ueberwachungsjahres wurden ausgewertet. Daneben wurden Wasser-Aethylenglykol-Mischungen ohne und mit Inhibitoren untersucht.

- Durch p_H - und Leitfähigkeitmessungen an der Kreislaufflüssigkeit lassen sich nur die Aethylenglykol- und Inhibitor-konzentration kontrollieren.
- Aus Kreislaufflüssigkeitsproben erhält man Hinweise auf Korrosionen an Kreislaufwerkstoffen nur durch analytische Bestimmung der entsprechenden Metalle in der Flüssigkeit.
- Werkstoffproben, die in Teststrecken in den Kreislauf eingebaut und periodisch entnommen werden, geben Aufschluss über das Korrosionsverhalten der Kreislaufwerkstoffe unter Betriebsbedingungen.
- Korrosionen können durch Inhibitoren verhindert oder vermindert werden. Die optimale Inhibitorzusammensetzung muss für die jeweiligen Werkstoffkombinationen und Wärmeträgerflüssigkeit in Laborversuchen herausgefunden werden.
- Die im Flachkollektorkreislauf verwendete Inhibitor-komposition erwies sich in Laborversuchen nicht als optimal: die Korrosion des Reinaluminiums der Rollbond-Absorberplatinen wird nicht verhindert.

Analyse du fluide caloporteur et des phénomènes de corrosion des matériaux du circuit des capteurs plans de l'installation solaire OASE de l'EIR

Résumé

Dans le cadre d'un programme de surveillance de la corrosion, on contrôle périodiquement le fluide caloporteur du circuit des capteurs plans de l'installation solaire OASE de l'EIR et on analyse des échantillons de matériaux prélevés de sections d'essai aménagées dans le circuit. On dispose actuellement des résultats de la première année du programme de surveillance. On a également analysé en laboratoire des mélanges d'éthylèneglycol et d'eau, avec ou sans inhibiteur.

- La mesure du p_H et de la conductivité électrique du caloporteur permet seulement de contrôler la concentration de l'éthylèneglycol et de l'inhibiteur.
- Si on veut utiliser des échantillons de caloporteur pour surveiller la corrosion des matériaux du circuit, il faut procéder à une analyse quantitative (dosage) des métaux correspondants dans le liquide.
- Des échantillons de matériaux, montés dans des sections d'essai aménagées dans le circuit et retirés à intervalle régulier, permettent de suivre la progression de la corrosion des matériaux du circuit en conditions réelles d'exploitation.
- Il est possible, grâce à des inhibiteurs, d'empêcher ou de retarder la corrosion. La composition optimale de l'inhibiteur doit être déterminée en laboratoire en utilisant le fluide caloporteur et des échantillons des matériaux du circuit.

- On est arrivé à la conclusion que la composition de l'inhibiteur utilisé actuellement dans le circuit des capteurs plans de l'installation de l'EIR n'est pas optimale: la corrosion de l'aluminium par des absorbeurs des capteurs (fabriqués par le procédé "rollband") continue sa progression.

EIR Solar Heating Plant OASE -
Investigations on the Circuit Coolant and on the Corrosion
Behaviour of Flat Collector Circuit Materials

Abstract

For a corrosion surveillance program of the EIR solar heating unit OASE, the coolant of the flat collector circuit is controlled and material samples mounted in a circuit by-pass are tested periodically. The results of the first year of surveillance have been evaluated and interpreted. Furthermore water-ethyleneglycol mixtures without and with corrosion inhibiting additives have been tested.

- Only the ethyleneglycol and inhibitor contents may be controlled by means of p_H and electrical conductivity tests.
- The metal content in the coolant as a corrosion indicator is not recorded by p_H or electrical conductivity readings - they must be determined by chemical analysis.
- Samples of the different materials used in the coolant circuit, mounted in a test by-pass of the circuit and taken out every year for testing give information on the corrosion behaviour of these materials under service conditions.
- Corrosion can be prevented or reduced by adding inhibitors to the coolant. The optimum inhibitor composition for the concerned material combinations and for the coolant must be determined in laboratory tests.
- The inhibitor composition used in the flat collector circuit proved not to be the optimum: corrosion on the aluminium of the rollbond absorber plate was not prevented.

<u>Inhalt:</u>	<u>Seite</u>
1. Einleitung	6
2. Schadensfall durch Korrosion	9
3. Sanierung des Kreislaufes und Ueberwachungsprogramm	10
4. Wasser-Aethylenglykol-Mischungen ohne und mit Inhibitoren	12
4.1. Zusammenhang zwischen Aethylenglykol- und Inhibitor-Gehalt, p _H -Wert und elektrischer Leitfähigkeit	12
4.2. Interpretation von p _H - und Leitfähigkeitsänderungen bei Wärmeträgerflüssigkeiten	19
5. Ueberwachung der Kreislaufflüssigkeit	21
5.1. Zweck der Ueberwachung	21
5.2. Aethylenglykol- und Inhibitor-Gehalt in der Kreislaufflüssigkeit	22
5.3. Metallgehalte in der Kreislaufflüssigkeit	27
6. Korrosionsuntersuchungen an Kreislaufwerkstoffen	35
6.1. Elektrochemische Untersuchungen	35
6.2. Korrosionsüberwachung mit Werkstoffproben im Kreislauf	41
6.2.1. Zweck der Ueberwachung	41
6.2.2. Probeneinbau in Teststrecken	42
6.2.3. Untersuchungsergebnisse nach 12 Betriebsmonaten	43
7. Verdankung	53
8. Referenzen	54
Tabellen I bis IV	43/44
Bilder 1 bis 20	44/60

1. EINLEITUNG

Am 27. Juni 1978 wurde die Sonnenenergieanlage OASE am EIR als damals grösste Anlage dieser Art in der Schweiz offiziell in Betrieb genommen. Mit der Anlage wird der Warmwasserbedarf der Institutskantine "OASE", durchschnittlich rund 5000 Liter von 80°C pro Tag (Montag bis Freitag), zu einem wesentlichen Teil durch Sonnenenergie aufbereitet (1,2). Die Anlage wurde so ausgelegt, dass neben dem Sammeln von praktischen Erfahrungen verschiedene Untersuchungen angestellt werden können wie

- Bestimmung von Systemwirkungsgraden
- Kosten-Nutzen-Analyse
- Entwicklung und Erprobung von Steuerkonzepten
- System-Optimierung
- Langzeitverhalten einzelner Komponenten unter Betriebsbedingungen (z.B. Korrosion)
- Abschätzung der Lebenserwartung einzelner Komponenten
- Ermittlung von minimalen Qualitätsanforderungen an die verwendeten Materialien.

Viele Ergebnisse dieser Untersuchungen fliessen in das Programm "Lebensdauer und Betriebssicherheit von Solaranlagen" der International Energy Agency (IEA), Paris, ein. Dieses IEA-Programm wurde 1980 gestartet und ermöglicht einen weltweiten Erfahrungsaustausch zwischen den Beteiligten.

Die wichtigsten Komponenten der Anlage sind:

- 72 doppeltverglaste, nicht selektive Flachkollektoren mit einer totalen Einstrahlungsöffnung von 101,5m².
- 54 fokussierende, ost-west-nachgeführte Kollektoren mit einer totalen Einstrahlungsöffnung von 99m².

- Elektrozusatzheizung von ca. 50 KW Leistung zur Deckung des fehlenden Energiebedarfs im Winter oder bei ungenügender Sonneneinstrahlung im Sommer
- 2 Wärmetauscher
- 3 Warmwasserspeicher zu je 5000 Liter
- Steuer- und Ueberwachungssystem.

Die Flachkollektoren und die fokussierenden Kollektoren sind zwei separaten Wärmeträgerkreisläufen zugeordnet (s. Bild 1).

Die Flachkollektorelemente, auf deren Wärmeträgerkreislauf sich die vorliegende Studie bezieht, bestehen aus Reinaluminium-Rollbond-Absorberplatten mit je 10 integrierten Längskanälen (3). Die Verbindungsleitungen bestehen aus niedriglegiertem Stahl ("Schwarzes Gasrohr" DIN 2440, 2" Durchmesser); die Armaturen aus Kupferlegierungen (Ventilkörper: Rotguss RG 5; Ventilspindeln: G-CuZn 37 AlPb); die Wärmetauscher aus rostfreiem Stahl (AISI 304, CrNi 18 10, Werkstoff-Nr. 1.4301).

Die Wärmeträgerflüssigkeit bestand zum Zeitpunkt des Einfüllens (Juni 1978) aus 70 Vol.% EIR-Trinkwasser (12...13 dGH; 210...260 mg/l CaCO_3) und 30 Vol.% Glykogen als Frostschutzmittel. Das Handelsprodukt Glykogen ist Aethylenglykol ($\text{CH}_2(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2(\text{OH})$) mit Zusatz eines Korrosionsinhibitors. Die Temperatur der Wärmeträgerflüssigkeit schwankt je nach Jahreszeit und Betriebsbedingungen zwischen - 15 und + 100°C. In den Rollbond-Kanälen war im ersten Betriebsjahr die Durchflussmenge 180 l/min mit Durchflussgeschwindigkeiten im Eintrittsgebiet je nach Kanal von 1...3 m/s. Nach dem unter 2. beschriebenen Schadensfall wurde die Durchflussmenge im Kreislauf auf ca. 120 l/min reduziert, entspr. ca. 0,7...2 m/s Durchflussgeschwindigkeit.

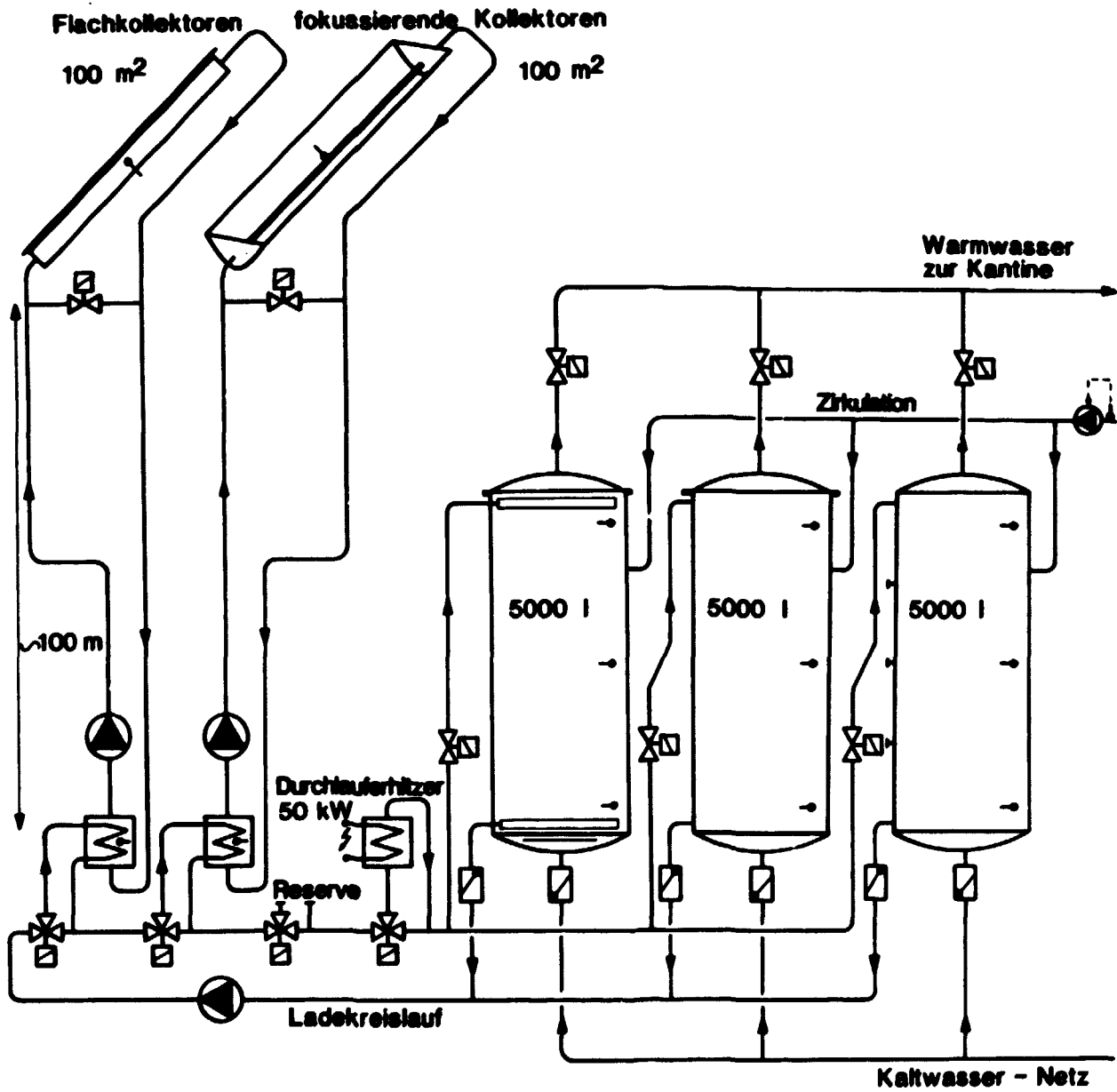


Bild 1 Schematischer Aufbau der Sonnenenergieanlage OASE

2. SCHADENSFALL DURCH KORROSION

Nach etwa einjähriger Betriebszeit war an einer Reinaluminium-Rollbondplatine ein Leck von ca. 1mm Durchmesser aufgetreten. Die Schadensanalyse (4) ergab:

Aus einer Rotgussarmatur wurden Spuren von Kupfer herausgelöst. Durch Auszementieren des im Medium gelösten Kupfers auf Aluminium entstand ein elektrochemisches Lokalelement Kupfer/Aluminium, bei dem das unedlere Aluminium lochfrassartig angegriffen wurde. Ausserdem wurden in der Wärmeträgerflüssigkeit analytisch 1,5 mg/l Cl^- festgestellt. Diese an sich geringe Chloridkonzentration stammt aus dem für die Flüssigkeitsmischung verwendeten Leitungswasser, in dem eine gewisse Menge Chloride gelöst sind. Da aber Cl^- schon in Konzentrationen ab 10^{-5} mol/l \approx 0,35 mg/l an Aluminium Lochfrass verursachen kann (5), ist nicht auszuschliessen, dass auch Chloride an diesem Korrosionsschaden beteiligt waren.

Ein Jahr später wurden noch drei weitere benachbarte Kollektoren ausgebaut und rund 80 Proben aus den Rollband-Kanälen herausgeschnitten. Bei dieser Gelegenheit wurde die Durchflussmenge im Kreislauf nochmals reduziert, und zwar auf 90 l/min, entsprechend Durchflussgeschwindigkeiten von 0,5 ... 1,5 m/s. Durch mikroskopische Untersuchung der Innenoberflächen sowie an metallographischen Schliffen konnten jedoch keine Korrosionen nachgewiesen werden (6). Weder die Lage der beschädigten Absorberplatine im Kollektorfeld noch die Art der festgestellten Korrosion und ihre Ursache lassen Schlüsse auf mögliche Korrosionen in anderen Teilen des Kreislaufes zu. Um dieses herauszufinden, müssten sämtliche Absorberplatten zu Proben zerschnitten und diese untersucht werden - ein per se absurder Aufwand.

3. SANIERUNG DES KREISLAUFES UND UEBERWACHUNGSPROGRAMM

Um das Fortschreiten bestehender und die Entstehung neuer Korrosionen zu vermeiden oder wenigstens zu behindern, kam nur eine Sanierung des Kreislaufes in Frage, derart, dass

- a) sich kein Kupfer lösen kann (Zugabe von Kupferinhibitoren) oder dass gelöstes Kupfer auf Aluminium nicht auszementieren kann (kupfermaskierende Zusätze zum Medium),
- b) Bedingungen geschaffen werden, die Lochfrass vermeiden oder behindern (chloridfreies Medium) und Einstellung eines für Lochfrass ungünstigen p_H -Wertes.

Dazu wurde der Kreislauf entleert, mit deionisiertem Wasser gespült und am 18.9.1980 ca.450 l einer neuen Wärmeträgerflüssigkeit eingefüllt:

65 Vol.% deionisiertes Wasser
35 Vol.% Aethylenglykol
15 g/l Inhibitor, bestehend aus
- 9,5 g/l Borax ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$)
- 5,0 g/l Natrium-Benzoesäure
- 0,5 g/l 1 H-Benzotriazol

p_H -Sollwert (RT): $8^{+0,2}_{-0,5}$
Elektrische Leitfähigkeit: $2,85 \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}$
Spez. Gewicht: $1,056 \text{ g/cm}^3$
 Cl^- -Gehalt: analytisch nicht nachweisbar
Stockpunkt-Sollwert: -20°C

Der Erfolg einer solchen Sanierung lässt sich allerdings nicht mit Sicherheit voraussagen, sondern wird sich im Laufe der Zeit erweisen müssen.

Nach der Einfüllung des neuen Mediums wurde der Kreislauf nicht sich selbst überlassen, sondern es wurden noch zwei weitere Massnahmen ergriffen:

- Ueberwachung des Kreislaufmediums:

Periodisch werden Flüssigkeitsproben aus dem Kreislauf entnommen zur Ermittlung des p_H -Wertes, der elektrischen Leitfähigkeit und der chemischen Zusammensetzung; aufgrund der Messwerte wird zum einen der Zustand des Mediums kontrolliert und gegebenenfalls auf den Sollzustand korrigiert, zum andern sollte untersucht werden, ob sich aus der zeitlichen Aenderung der Messwerte Schlüsse auf allfällige Korrosionen im Kreislauf ziehen lassen.

- Werkstoffproben in Teststrecken:

In zwei in den Kreislauf eingeflanschten Teststrecken wurden Proben aus den Original-Kreislaufwerkstoffen eingebaut; um Art und Ausmass möglicher Korrosionen an den Werkstoffen erkennen und verfolgen zu können, werden über mehr als 10 Jahre jährlich Proben entnommen und auf Korrosionen untersucht.

Daneben wurden Laboruntersuchungen durchgeführt, die Aufschlüsse liefern sollten über die Möglichkeiten der Beurteilung des Kreislauf Flüssigkeits-Zustandes aus p_H - und Leitfähigkeitsmessungen sowie über Art und Mechanismus möglicher Korrosionen an den verschiedenen Kreislaufwerkstoffen.

4. WASSER-AETHYLENGLYKOL-MISCHUNGEN OHNE UND MIT INHIBITOREN

4.1 Zusammenhang zwischen Aethylenglykol- und Inhibitor-Gehalt, p_H -Wert und elektrischer Leitfähigkeit

Die Bestimmung des p_H -wertes und der elektrischen Leitfähigkeit sind schnell und einfach auszuführende Messungen an wässrigen Flüssigkeiten, weshalb sie häufig zur Charakterisierung derselben herangezogen werden. Der p_H -wert ist der negative dekadische Logarithmus der Wasserstoffionenaktivität einer Flüssigkeit und damit ein Maß für das saure ($p_H < 7$), neutrale ($p_H = 7$) oder basische ($p_H > 7$) Verhalten. Die Korrosion eines Metalles hängt vielfach vom p_H -wert des angreifenden Mediums ab.

Die elektrische Leitfähigkeit einer Flüssigkeit wird in erster Linie von der vorliegenden ionalen Konzentration bestimmt. Eine Änderung der elektrischen Leitfähigkeit kann daher gelöste Metallionen in der Flüssigkeit und somit Korrosionen anzeigen. Die Korrosion eines Metalls ist umso geringer, je kleiner die elektrische Leitfähigkeit einer Flüssigkeit ist.

Bevor der Einfluss von möglichen gelösten Korrosionsprodukten auf den p_H -wert und die elektrische Leitfähigkeit der hier interessierenden Flüssigkeiten untersucht wurde, sollte abgeklärt werden, ob und wie sich Aethylenglykol- und Inhibitor-konzentration auf p_H -wert und elektrische Leitfähigkeit auswirken.

Dazu wurden im Laboratorium Flüssigkeitsgemische aus deionisiertem Wasser mit 20 ... 50 Vol.% Aethylenglykol hergestellt; sie wurden ohne und mit Zusatz von zwei Inhibitortypen mit folgenden empfohlenen Zugabekonzentrationen untersucht:

Inhibitor I:	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	9,5 g/l	(63,3 Gew. %)
(7)	Na-Benzoat	5,0 g/l	(33,3 Gew. %)
	1 H-Benzotriazol	<u>0,5 g/l</u>	<u>(3,4 Gew. %)</u>
		15,0 g/l	(100,0 Gew. %)

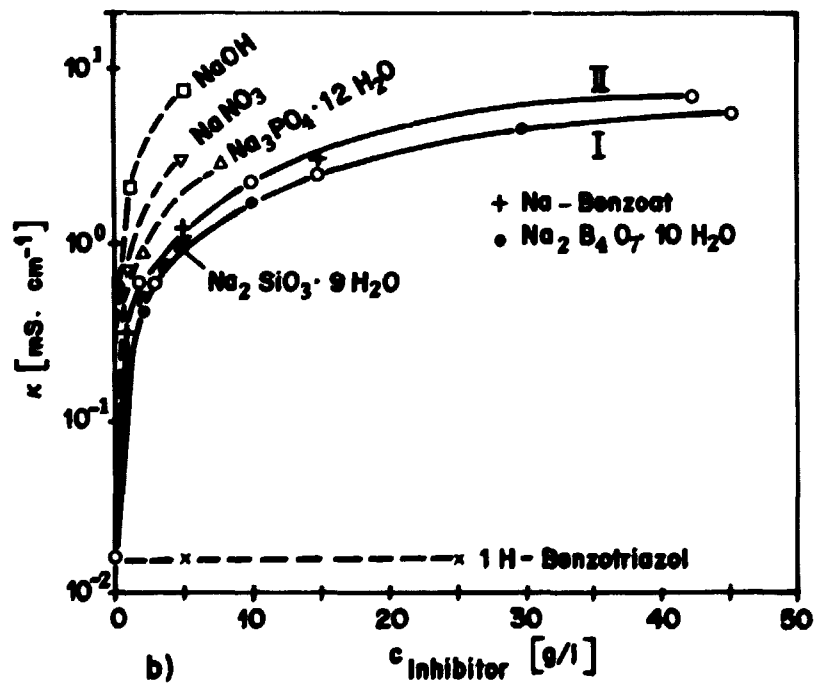
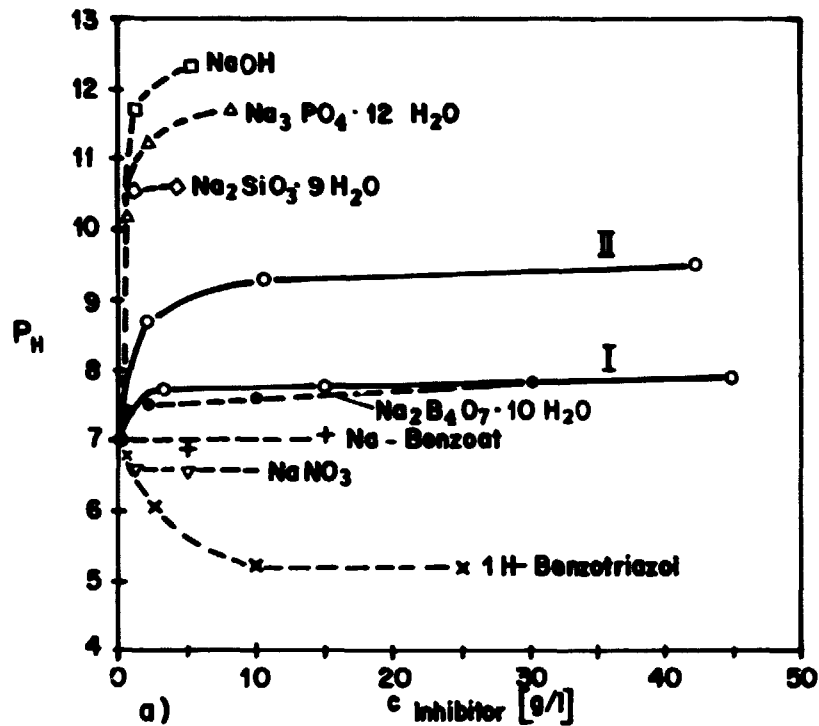
Inhibitor II:	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ (wasserfrei)	3,0 g/l	(28,60 Gew. %)
(8)	1 H-Benzotriazol*)	2,5 g/l	(23,81 Gew. %)
	$\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	2,0 g/l	(19,00 Gew. %)
	NaNO_3	1,0 g/l	(9,53 Gew. %)
	$\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	1,0 g/l	(9,53 Gew. %)
	NaOH	<u>1,0 g/l</u>	<u>(9,53 Gew. %)</u>
		10,5 g/l	(100,00 Gew. %)

Diese Inhibitoren enthalten Komponenten, die sowohl Aluminium, Eisen und Kohlenstoffstähle sowie Kupferlegierungen in Wasser-Glykol-Gemischen wirkungsvoll inhibieren als auch gelöstes Kupfer maskieren sollen.

*) In der Originalzusammensetzung nach (8) wird Natrium-Mercapto-benzothiazol angegeben; es wurde durch das in seiner Wirkung gleiche 1 H-Benzotriazol ersetzt.

Die Bilder 2a und b zeigen, wie der p_H -Wert und die elektrische Leitfähigkeit einer typischen Kühlflüssigkeit (65 Vol. % deionisiertes Wasser + 35 Vol. % Aethylenglykol) durch die Zugabe der verschiedenen Inhibitorcompositionen I und II sowie deren einzelner Komponenten bei Raumtemperatur beeinflusst werden:

- Die Inhibitorcompositionen I und II erhöhen sowohl den p_H -Wert als auch die elektrische Leitfähigkeit mit zunehmender Konzentration zunächst stark, bei höheren Konzentrationen bleiben die Werte dann konstant.
- Der p_H -Wert der nicht inhibierten, neutralen Flüssigkeit ($p_H = 7$) wird durch die verschiedenen Inhibitorcompositionen unterschiedlich stark in alkalischer Richtung verschoben.
- Die geringe elektrische Leitfähigkeit der nicht inhibierten Flüssigkeit ($\kappa = 1,5 \cdot 10^{-2} \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}$) wird durch Zugabe der Inhibitorcompositionen stark erhöht (im empfohlenen Konzentrationsbereich von 10 ... 15 g/l auf rund $2,5 \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}$), jedoch wirken sich die verschiedenen Inhibitorzusammensetzungen hier viel weniger unterschiedlich aus wie beim p_H -Wert.
- Vergleicht man die Wirkung der Inhibitorcompositionen I und II mit der Wirkung der einzelnen, separat zugegebenen Komponenten, so erkennt man, dass sich p_H -Wert und elektrische Leitfähigkeit der Flüssigkeit bei verschiedenen Inhibitorcompositionen entsprechend deren Zusammensetzung einstellen: Bei Zugabe von Inhibitor I werden p_H und Leitfähigkeit praktisch von der Hauptkomponente Borax ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$) bestimmt, während bei Zugabe von Inhibitor II p_H und Leitfähigkeit sich als Resultierende der Wirkungen der einzelnen Komponenten ergeben.



Bilder 2a u. b Einfluss der Konzentration von Inhibitoren und Inhibitorkomponenten auf p_H -Wert (a) und elektrische Leitfähigkeit (b) vom Gemisch 65 Vol.% dem. Wasser + 35 Vol.% Aethylenglykol bei 25°C.

Inhibitor I	Gew. %
$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	63,3
Na-Benzoat	33,3
1 H-Benzotriazol	3,3

Inhibitor II	Gew. %
$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$	28,6
1 H-Benzotriazol	23,8
$\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	19,0
NaNO_3	9,53
$\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	9,53
NaOH	9,53

In den Bildern 3 und 4 sind die Zusammenhänge zwischen p_H -Wert, elektrischer Leitfähigkeit, Temperatur und Aethylenglykol-Konzentration von nicht inhibierten (Bild 3) und inhibierten Flüssigkeiten (Bilder 4a und b) zusammengestellt. Man erkennt allgemein, dass

- mit steigender Temperatur der p_H -Wert abnimmt und die elektrische Leitfähigkeit zunimmt.

Bei reinen Wasser-Aethylenglykol-Gemischen (Bild 3) sind p_H -Wert und elektrische Leitfähigkeit vom Aethylenglykol-Gehalt unabhängig und werden nur von der Temperatur der Flüssigkeit bestimmt.

Für inhibierte Wasser-Aethylenglykol-Gemische illustrieren die Bilder 4a und b den Einfluss von Aethylenglykol-Gehalt und Inhibitorzusammensetzung auf den p_H -Wert und die elektrische Leitfähigkeit bei verschiedenen Temperaturen:

- Mit steigendem Aethylenglykol-Gehalt nehmen p_H -Wert und elektrische Leitfähigkeit ab;
- Die beiden verschiedenen Inhibitorzusammensetzungen ergeben etwa die gleichen Leitfähigkeitswerte, verschieben jedoch die p_H -Werte der Gemische in unterschiedliche Bereiche (siehe auch Bilder 2a und b).

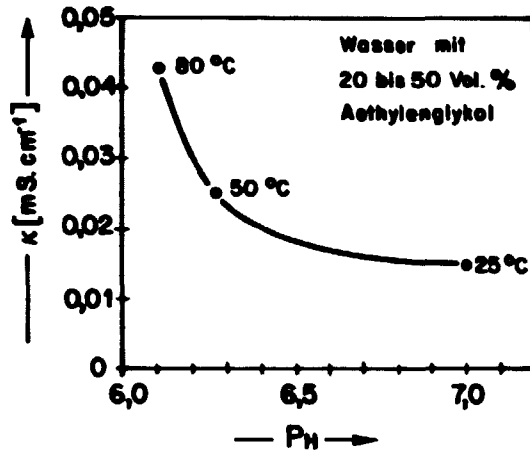
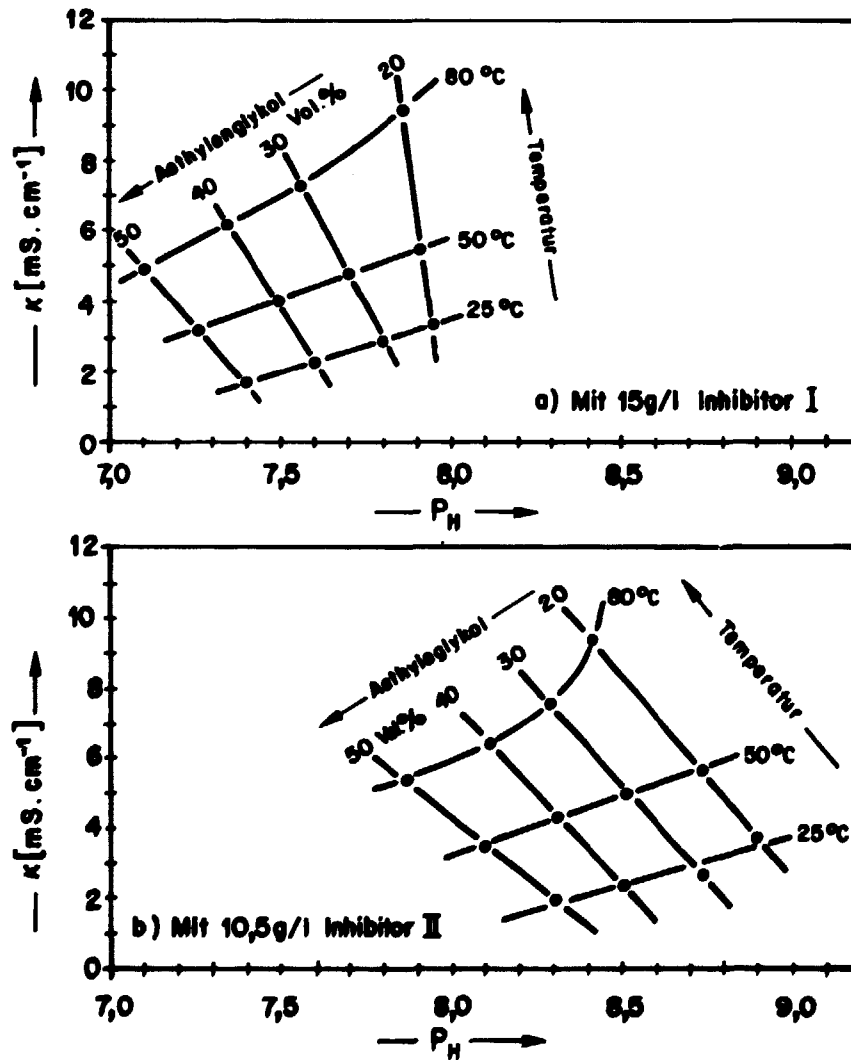


Bild 3 P_H -Wert und elektrische Leitfähigkeit von reinen Wasser-Aethylenglykol-Gemischen bei verschiedenen Temperaturen.



Bilder 4a u. b P_H -Wert und elektrische Leitfähigkeit von Wasser-Aethylenglykol-Gemischen mit konstanter Inhibitor-konzentration bei verschiedenen Temperaturen.

Aus Bild 5 geht schliesslich hervor, wie sich p_H -Wert und elektrische Leitfähigkeit ändern, wenn neben der Aethylenglykol-Konzentration auch die des Inhibitors variiert wird:

- Der p_H -Wert ist -im hier untersuchten Konzentrationsbereich von 8 ... 15 g/l des Inhibitors I- nur vom Aethylenglykol-Gehalt der Flüssigkeit abhängig, während die Inhibitor-Konzentration in diesem Bereich p_H -unwirksam bleibt.
- Die elektrische Leitfähigkeit nimmt mit steigender Aethylenglykol-Konzentration ab, mit steigender Inhibitor-Konzentration zu.

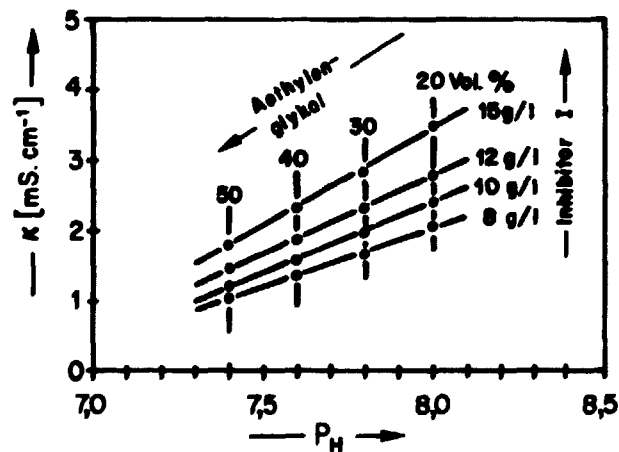


Bild 5 p_H -Wert und elektrische Leitfähigkeit von Wasser-Aethylenglykol-Gemischen mit verschiedenen Konzentrationen von Inhibitor I bei 25°C.

4.2 Interpretation von p_H - und Leitfähigkeitsänderungen bei Wärmeträgerflüssigkeiten

Was sagen nun p_H - und Leitfähigkeitsänderungen, die z.B. bei periodischen Kontrollmessungen registriert werden, aus über mögliche Veränderungen der Flüssigkeitszusammensetzung? Zur Beantwortung dieser Frage können aus Bild 5 fünf denkbare Fälle abgeleitet und interpretiert werden, wobei eine Oxidation von Aethylenglykol zu Carbonsäuren zunächst noch nicht berücksichtigt wird:

- a) Der p_H -Wert sinkt, die elektrische Leitfähigkeit bleibt konstant oder steigt:

Aethylenglykol- und Inhibitor-Konzentration haben zugenommen, etwa durch verdampftes Wasser.

- b) Der p_H -Wert steigt, die elektrische Leitfähigkeit bleibt konstant oder sinkt:

Aethylenglykol- und Inhibitor-Konzentration haben abgenommen, z.B. durch Nachfüllen von Wasser in den Kreislauf nach einem Flüssigkeitsverlust.

- c) Der p_H -Wert und die elektrische Leitfähigkeit sinken:

Die Konzentration des Aethylenglykols hat zugenommen, die des Inhibitors hat abgenommen, z.B. durch Nachfüllen von Aethylenglykol in den Kreislauf nach einem Flüssigkeitsverlust.

- d) Der p_H -Wert und die elektrische Leitfähigkeit steigen:

Dieser Fall ist nur denkbar, wenn in dem Kreislauf Wasser mit Inhibitorzusätzen nachgefüllt wird; dann nimmt die Konzentration des Aethylenglykols ab, während die des Inhibitors auf den ursprünglichen oder auf einen höheren Wert angehoben wird.

e) Der p_H -Wert bleibt konstant, die elektrische Leitfähigkeit steigt:

Bei unverändertem Aethylenglykol-Gehalt ist die ionale Konzentration des Mediums gestiegen; dies kann eintreten - sofern keine zusätzlichen Inhibitoren zugegeben wurden -, wenn Metallionen in entsprechender Menge in der Flüssigkeit gelöst sind und wäre somit ein Hinweis auf Korrosion im Kreislauf.

Von den fünf Möglichkeiten von p_H - und Leitfähigkeitsänderungen kommt somit theoretisch nur der unter e) geschilderte Fall als möglicher Hinweis auf Korrosionen an Kreislaufwerkstoffen in Frage. Da die elektrische Leitfähigkeit von inhibierten Wasser-Aethylenglykol-Gemischen aber stark durch die Inhibitorzusätze beeinflusst wird, werden die Leitfähigkeitsbeiträge geringer Metallionenkonzentrationen allerdings kaum merkbar sein.

Ist jedoch - was in den Fällen a) bis e) nicht in Betracht gezogen wurde - in der Kühlflüssigkeit Sauerstoff gelöst, der in der Regel immer zugegen ist und nur bei absolut geschlossenen Kühlkreisläufen ohne Leckagen ausgeschlossen werden kann, so wird ein Teil des Aethylenglykols zu Carbonsäuren oxidiert. In nicht inhibierten Medien sinkt dann der p_H -Wert und es kommt zu einer verstärkten Metallkorrosion, die zu einem Ansteigen der elektrischen Leitfähigkeit des Mediums führen kann, wenn die gelösten Metalle als Ionen vorliegen und nicht mit dem Medium unter Komplexbildung reagieren. Inhibierte Medien dagegen sind durch die alkalisierenden Inhibitorzusätze meist so stark gepuffert, dass diese Effekte kaum signifikant in Erscheinung treten.

Ein wichtiges Kriterium bei der Korrosionsüberwachung von Kühlkreisläufen ist die möglichst frühzeitige Erkennung von Korrosionsprozessen. Es erhebt sich daher die Frage, ob auch schon sehr geringe Korrosionen allein durch p_H - und Leitfähigkeitsmessungen an der Wärmeträgerflüssigkeit erkannt werden können -

sofern sich die Korrosionsprodukte durch Komplexbildung nicht einer solchen Anzeige überhaupt entziehen. Die Beantwortung dieser Frage ergibt sich aus den ersten Resultaten der Langzeitüberwachung einer Kreislaufflüssigkeit, worüber im folgenden Kapitel berichtet wird.

5. UEBERWACHUNG DER KREISLAUFFLUESSIGKEIT

5.1 Zweck der Ueberwachung

Hat man einen Kreislauf mit einer Wärmeträgerflüssigkeit gefüllt, deren chemische Zusammensetzung und physikalische Eigenschaften nach den verschiedenen Anforderungen (Wärmekapazität, Kochpunkt, Stockpunkt, Viskosität, Korrosivität, Giftigkeit, biologische Abbaubarkeit) optimal eingestellt sind, so sollten die Eigenschaften dieses Mediums während der Lebensdauer der Anlage möglichst gleich bleiben ("Langzeitstabilität"). Da sich, wie oben schon erwähnt, in Wasser-Glykol-Gemischen im Laufe der Zeit durch Oxidation des Glykols Carbonsäuren bilden und sich Korrosionsschutzinhibitoren zersetzen oder verbrauchen können, was zu verstärkten Korrosionen führen kann, ist schon aus diesem Grunde eine periodische Ueberwachung der Flüssigkeit angezeigt, um bei Veränderungen eventuell korrigierend eingreifen zu können.

Ein nach der Neufüllung des Flachkollektor-Kreislaufes der Sonnenenergieanlage OASE des EIR im September 1980 gestartetes Ueberwachungsprogramm der Wärmeträgerflüssigkeit sollte die Frage beantworten:

Können während des Betriebes eines praktischen Kreislaufes allein aus Messungen des p_H -Wertes und der elektrischen Leitfähigkeit Veränderungen der Flüssigkeitszusammensetzung und mögliche Korrosionen erkannt werden?

Die in den Kreislauf eingefüllte Flüssigkeit enthielt 65 Vol.% deionisiertes Wasser, 35 Vol.% Aethylenglykol und 15 g/l Inhibitor I mit 9,5 g/l Borax ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$), 5,0 g/l Natrium-Benzoesäure und 0,5 g/l 1-H-Benzotriazol; empfohlener p_H -Bereich: $8^{+0,2}_{-0,5}$

In gewissen Zeitabständen wurden über 13 Monate dem Kreislauf und dem Ausgleichsgefäß Flüssigkeitsproben von je ca. 0,5 l entnommen und im Laboratorium bei Raumtemperatur untersucht.

5.2 Aethylenglykol- und Inhibitor-Gehalt in der Kreislauf- flüssigkeit

In den Bildern 6 und 9 ist der Verlauf des p_H -Wertes und der elektrischen Leitfähigkeit über der Zeit von Flüssigkeitsproben aus dem Kreislauf bzw. aus dem Ausgleichsgefäß dargestellt. Die Kurvenverläufe sind auf den ersten Blick überraschend. Bild 6 zeigt, dass im Kreislauf p_H -Wert und elektrische Leitfähigkeit nach 2 Monaten signifikant abfallen und dann praktisch konstant bleiben. Im Ausgleichsgefäß (Bild 9) fallen diese Werte nach 2 Wochen sehr stark ab, bleiben sehr tief und steigen nach 2 Monaten wieder steil an. Der Grund lag in einer nicht vorgesehenen und, wie zu zeigen sein wird, falschen Manipulation. Dies kann aufgrund der aus den Bildern 2 und 5 gewonnenen Zusammenhänge erklärt werden.

Um die Frostbeständigkeit der Flüssigkeit vor Beginn der kalten Jahreszeit zu erhöhen, wurden nach 2 Wochen (Anfang Oktober 1980, Zeitpunkt A in Bild 9) 50 l Aethylenglykol in das Ausgleichsgefäß nachgefüllt. Der sofortige Abfall des p_H -Wertes auf 6,9 und der Leitfähigkeit auf $0,1 \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}$ zeigt an, dass dadurch

die Konzentration des Aethylenglykols nach Bild 5 auf ca. 70 Vol.% erhöht und die des Inhibitors nach Bild 2b auf ca. 1 g/l erniedrigt wurde. Das Einfüllen von Aethylenglykol in das Ausgleichsgefäss führte aber nicht zu einer Erhöhung des Aethylenglykol-Gehaltes in der Kreislaufflüssigkeit, wie die während der ersten beiden Monaten praktisch unveränderten p_H -Werte sowie auch das hohe Durchschnittsniveau der elektrischen Leitfähigkeit in Bild 6 anzeigen. Das rührt daher, dass die stehende Flüssigkeit im Ausgleichsgefäss sich während des Betriebes nicht sofort mit der im Kreislauf zirkulierenden Flüssigkeit mischt.

Als nach 2 Monaten der stark aethylenglykolhaltige Inhalt des Ausgleichsgefässes in den Kreislauf gedrückt wurde, wurde dadurch in der Kreislaufflüssigkeit die Aethylen-Konzentration erhöht und die Inhibitor-Konzentration erniedrigt; dementsprechend sanken, gemäss Bild 5, p_H -Wert und elektrische Leitfähigkeit, wie Bild 6 zeigt. Gleichzeitig wurde das Ausgleichsgefäss wieder mit Originalflüssigkeit aufgefüllt (Zeitpunkt B in Bild 9), sodass p_H und Leitfähigkeit dort wieder entsprechend anstiegen.

Daraus ergibt sich eine wichtige Folgerung für den Betrieb eines Kreislaufes:

- Soll die Zusammensetzung der Kreislaufflüssigkeit verändert werden, so sind die entsprechenden Zusätze in den Kreislauf zu injizieren, nicht aber in das Ausgleichsgefäss zu geben. Im Interesse einer möglichst homogenen Flüssigkeitszusammensetzung in Kreislauf und Ausgleichsgefäss müssen dann die gleichen Zusätze, entsprechend dem Flüssigkeitsvolumen dosiert, auch in das Ausgleichsgefäss gegeben und dort mit der Flüssigkeit gut vermischt werden.

Nach einer Betriebszeit von 2 Monaten blieben dann p_H -Wert und elektrische Leitfähigkeit der Kreislaufflüssigkeit praktisch konstant, s. Bild 6. Ebenso veränderten sich Aethylenglykol- und Inhibitorkonzentration des Mediums praktisch nicht, wie analytisch nachgewiesen werden konnte, s. Bilder 7 und 8 (9, 10, 11). Ausserdem zeigt sich, dass die Korrelation zwischen den Messwerten in Bild 6 und den Analyseergebnissen in den Bildern 7 und 8 recht gut mit der in "Becherglasuntersuchungen" gefundenen übereinstimmt, vergl. Bild 5:

Bei einem p_H -Wert von 7,85 und einer elektrischen Leitfähigkeit von $2,38 \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}$ waren vorhanden

	in der Kreislaufflüssigkeit (Analyse)	im Becherglasversuch (def. Zugabe)
Aethylenglykol	30 Vol. %	27 Vol. %
Inhibitor	~ 11,5 g/l	12 g/l

Das bedeutet:

- Der Gehalt an Aethylenglykol und Inhibitor einer Kreislaufflüssigkeit kann hinreichend genau mittels p_H - und Leitfähigkeitsmessungen kontrolliert werden. Voraussetzung ist allerdings, dass man für jede Inhibitorzusammensetzung die Zusammenhänge zwischen Flüssigkeitszusammensetzung einerseits und p_H -Wert und elektrischer Leitfähigkeit andererseits vorher ermittelt.

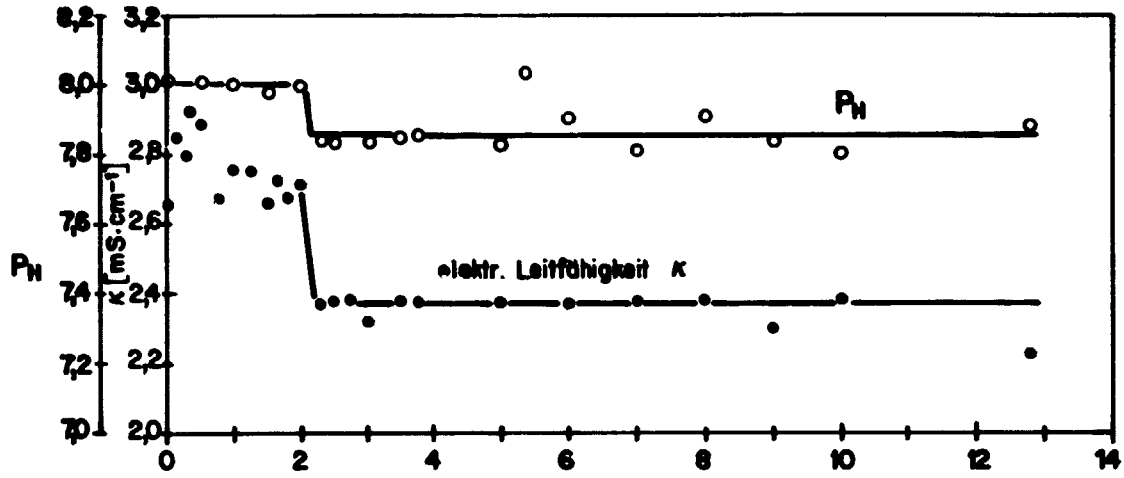


Bild 6

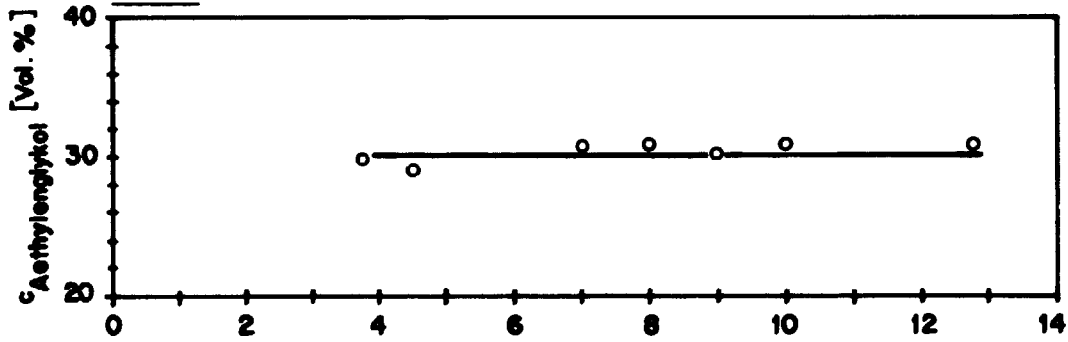


Bild 7

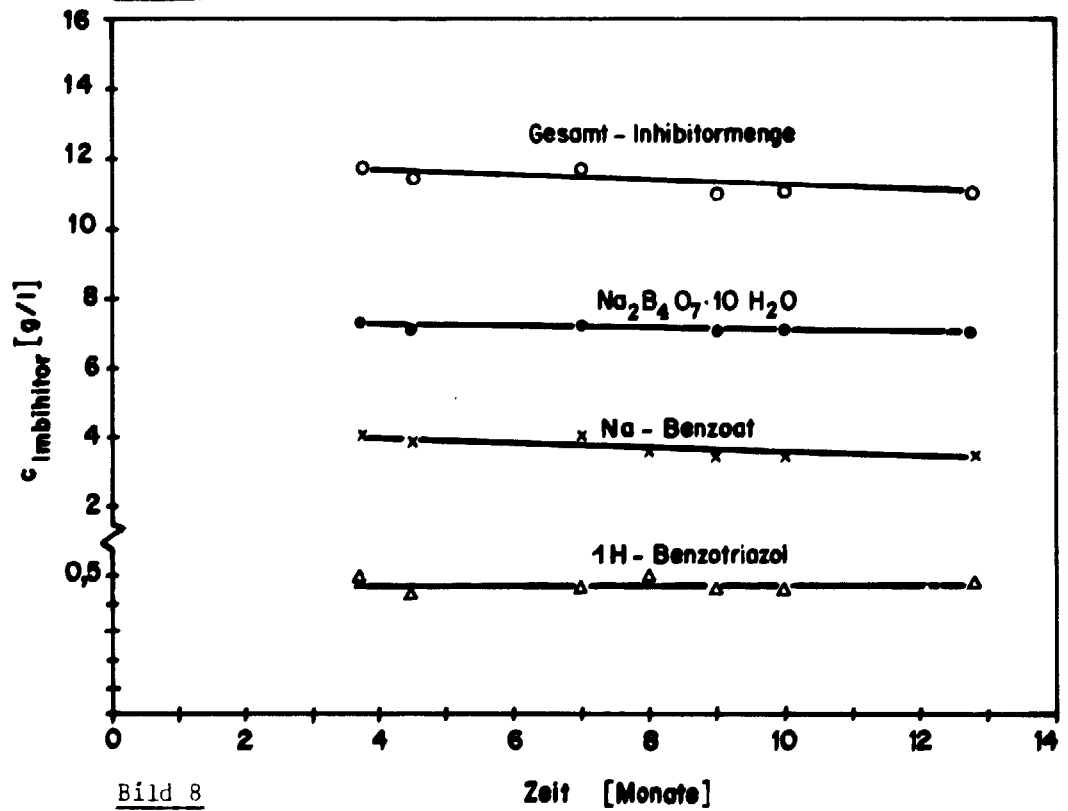


Bild 8

Bilder 6 bis 8 Flachkollektorkreislauf. Verlauf von pH-Wert u. elektr. Leitfähigkeit (Bild 6), Aethylenglykolgehalt (Bild 7) u. Inhibitorkonzentration (Bild 8) über der Zeit. Messungen an Flüssigkeitsproben bei 25°C.

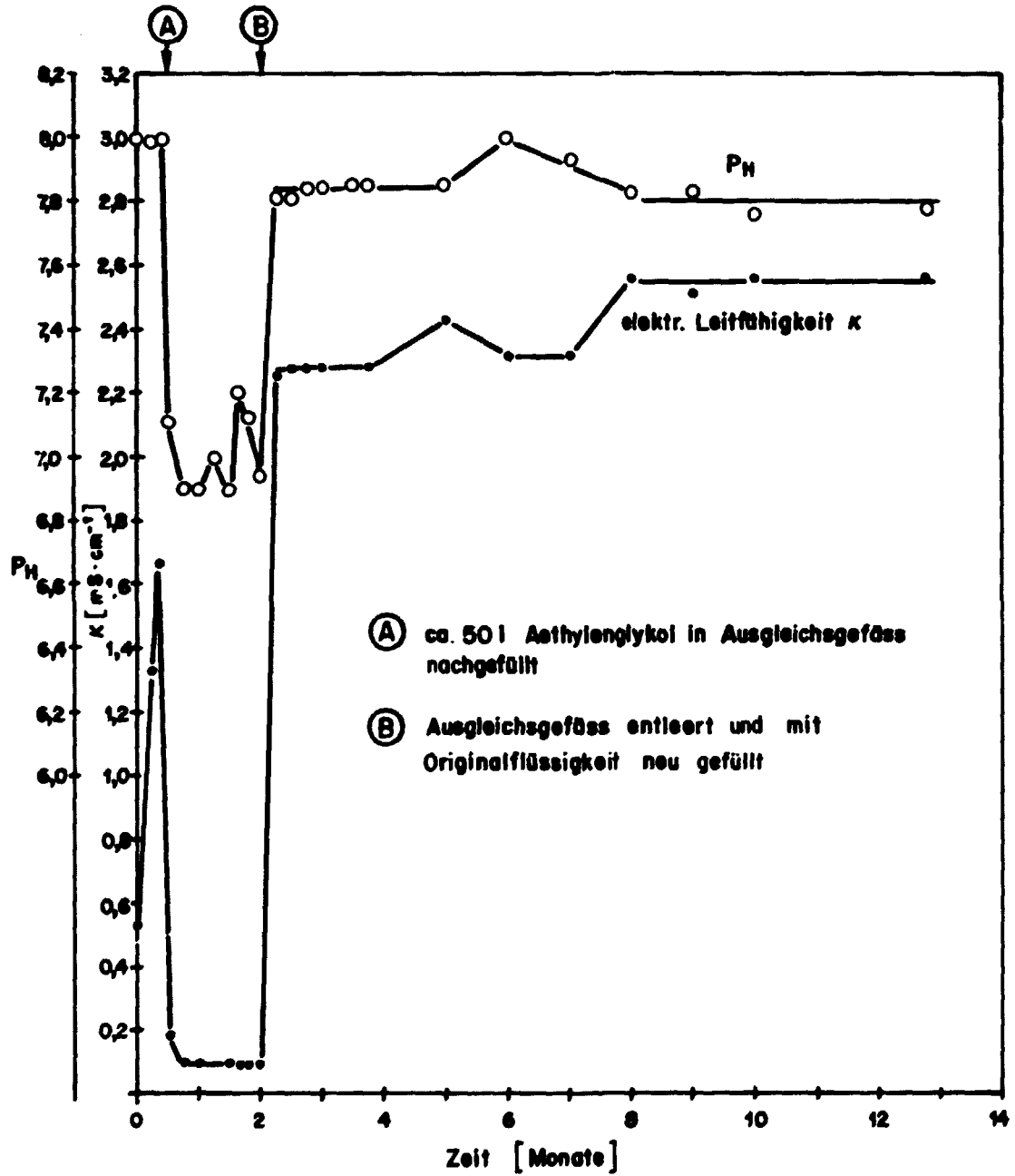


Bild 9 Ausgleichsgefäß.
Verlauf von pH-Wert und elektr. Leitfähigkeit über der Zeit.
Messungen an Flüssigkeitsproben bei 25°C.

5.3 Metallgehalte in der Kreislaufflüssigkeit

Der vom zweiten Betriebsmonat an praktisch konstant bleibende Verlauf von p_H -Wert und elektrischer Leitfähigkeit der Kreislaufflüssigkeit (Bild 6) liefert keine Anhaltspunkte dafür, ob in der Flüssigkeit Metalle enthalten sind, die aus den Kreislaufwerkstoffen stammen. Daher wurden Flüssigkeitsproben auch auf ihren Gehalt an den in Frage kommenden Metallen analysiert. Da der Kreislauf vor der Neufüllung mit einer Wärmeträgerflüssigkeit betrieben wurde, für die nicht deionisiertes Wasser, sondern Leitungswasser verwendet worden war, aus dessen Kalkgehalt sich an den Innenwänden des Rohrsystems eine Kalkschicht aufgebaut hatte, wurde auch der Ca-Gehalt bestimmt.

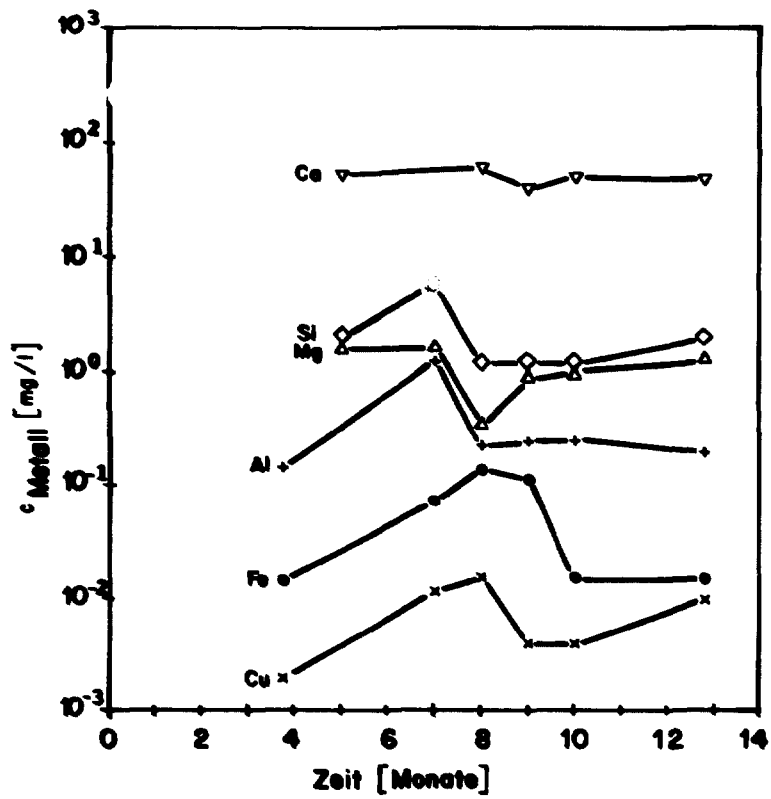
Bild 10a zeigt zunächst, dass in der Kreislaufflüssigkeit die wichtigsten Metalle der Kreislaufwerkstoffe enthalten sind, nämlich Cu, Fe, Al, Mg und Si. Mg und Si dürften aus den Anschlussrohren der Rollbandplatinen stammen, die aus Anticorodal (Al-Si-Mg-Legierung) bestehen. Demnach hat an allen Kreislaufwerkstoffen (Rotguss; niedrig legierter Stahl; Aluminium) ein Metallabtrag stattgefunden. Dabei ist zunächst noch offen, ob diese Metalle primär durch chemische Reaktion der Werkstoffe mit der Kreislaufflüssigkeit (Korrosion) oder durch mechanischen Abrieb durch feine Kalkkristalle aus den Kalkablagerungen der früheren Betriebsphase (Erosion) oder gleichzeitig durch beide Vorgänge in die Flüssigkeit gelangt sind.

Nach 8 Monaten wurde zum ersten Mal ein flockiger Niederschlag in den Flüssigkeitsproben visuell festgestellt, der schon früher aufgetreten sein dürfte, wegen seiner feinen Verteilung und wahrscheinlich kolloidalen Konsistenz aber von Auge nicht wahrgenommen wurde. Von da an wurden die Flüssigkeitsproben durch ein Mikrofilter filtriert und die "klare" Lösung und der Niederschlag separat analysiert. Daher zeigt Bild 10a, dass die Metall-

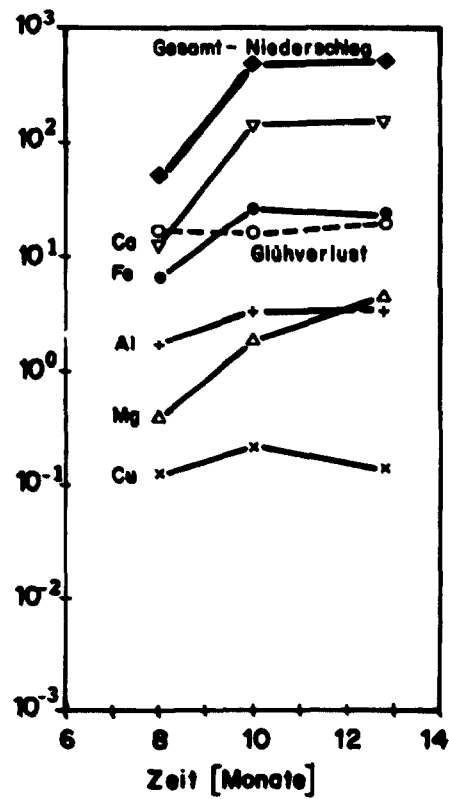
gehalte der "klaren" Lösung zunächst ansteigen, um dann abzufallen, wenn ein Teil des Metallgehaltes im Niederschlag ausfällt. Bild 10b zeigt die Metallgehalte der ausfiltrierten Niederschläge. Dabei ist interessant, dass die Menge des Gesamtniederschlages zeitlich parallel zu seinem Ca-Gehalt und etwa gleichsinnig zu seinen Gehalten der übrigen Metalle verläuft. Der ermittelte relativ hohe Glühverlust bleibt über die Zeit ziemlich konstant und rührt von der Zersetzung von CaCO_3 und von der Austreibung von Hydratwasser beim Glühen der Niederschlagssubstanz her. Dies deutet darauf hin, dass - mit Ausnahme des Ca - die Metalle in der Kreislaufflüssigkeit nicht oder nur zum geringsten Teil ional vorliegen. Deshalb haben sich auch die Metallgehalte in der Kreislaufflüssigkeit nicht auf deren p_{H} -Wert und elektrische Leitfähigkeit ausgewirkt, vergl. Bild 6.

In Bild 10c sind die Metallgehalte der "klaren" Lösung und des Niederschlages in den Proben der Kreislaufflüssigkeit aufsummiert. Die Gesamt-Metallgehalte steigen allgemein zunächst an und bleiben dann nach etwa 8 bis 10 Monaten konstant. Sollten die Metallgehalte im weiteren Verlauf der Ueberwachung der Kreislaufflüssigkeit weiterhin konstant bleiben, so kann dies bedeuten,

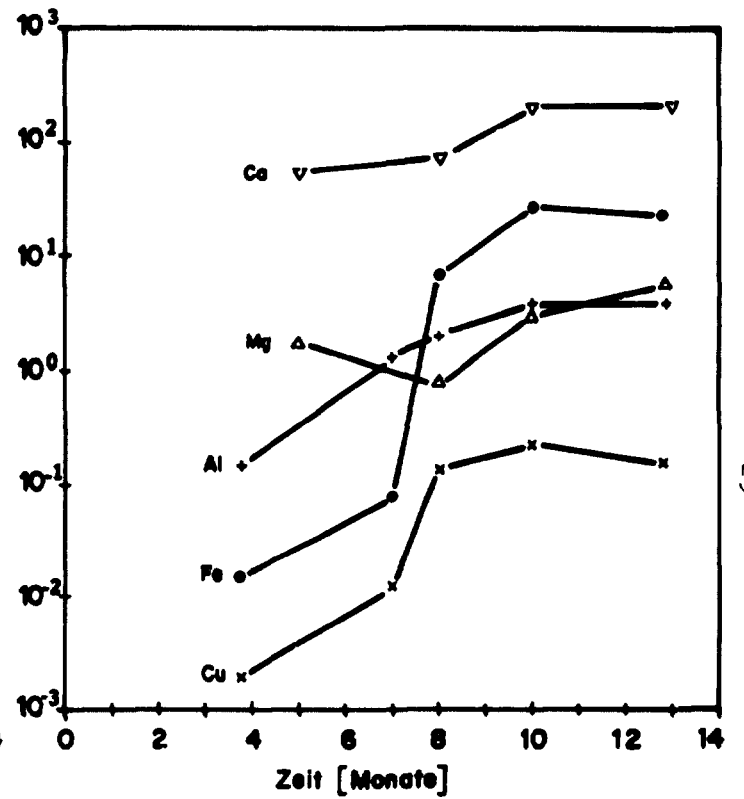
- dass die Metalle aus den Kreislaufwerkstoffen primär durch Korrosionsreaktionen herausgelöst werden, und dass diese Reaktionen - im Idealfall unter Wirkung des zugesetzten Inhibitors - zum Stillstand kommen; oder
- dass sich zwischen den Vorgängen Korrosion, Schwebstoffbildung und Hydroxid-anlagerung an den Metallflächen ein stationärer Zustand ausgebildet hat, was nicht bedeutet, dass die Korrosionsprozesse nicht fortschreiten.



a) Metallgehalte in der Lösung



b) Metallgehalte im Niederschlag

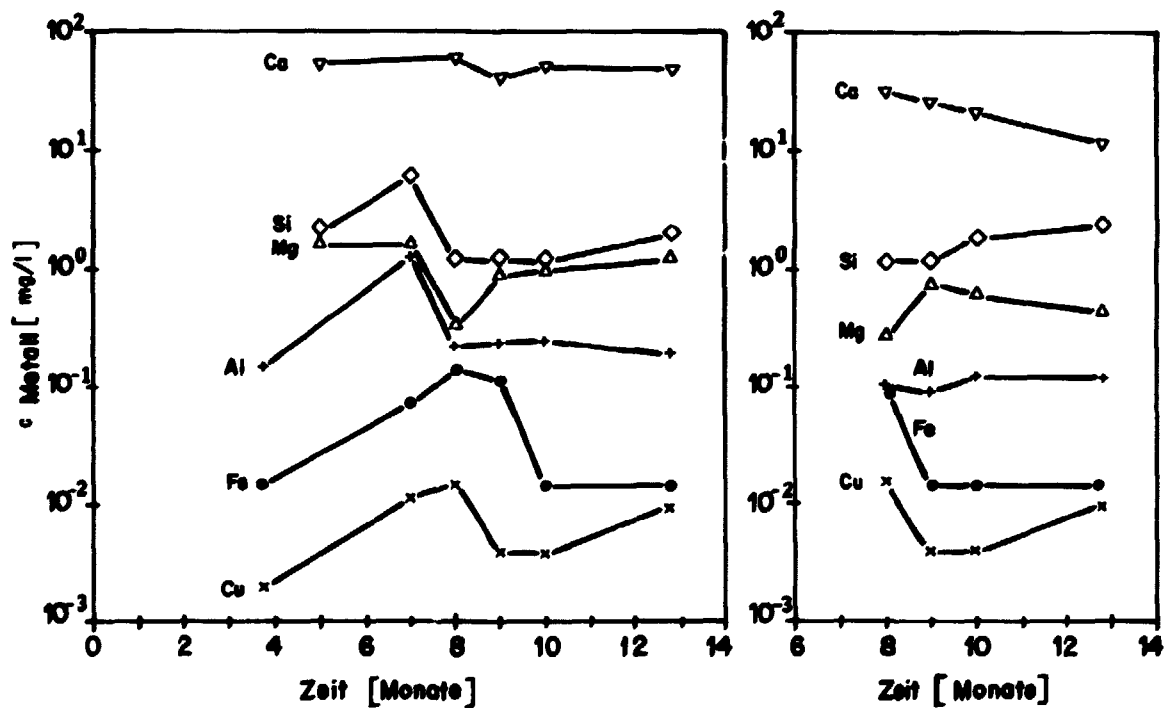


c) Gesamt-Metallgehalte in Lösung und Niederschlag

Bilder 10a bis c Verlauf der Metallgehalte in der Kreislauf Flüssigkeit über der Zeit. Metallgehalte bezogen auf 1 l Probemenge (Lösung + Niederschlag).

Es sei noch erwähnt, dass Si in den Niederschlägen sich einer analytischen Bestimmung entzog und daher in den Bildern 10b und c nicht aufgeführt werden konnte.

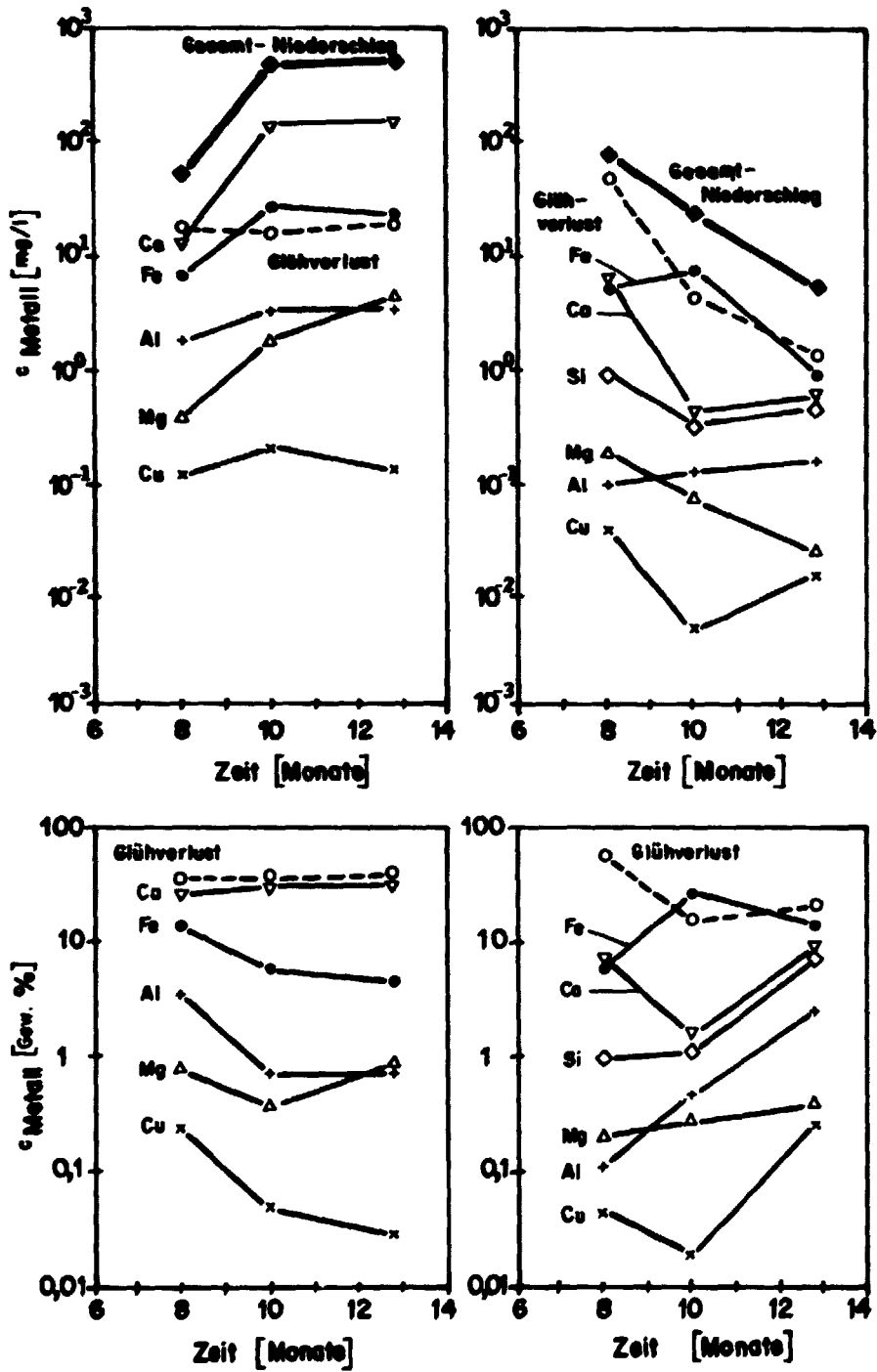
Schliesslich seien noch die Metallgehalte der Flüssigkeitsproben aus dem Kreislauf mit denen aus dem Ausgleichsgefäss miteinander verglichen. Wie aus den Bildern 11a und b hervorgeht, folgt in den "klaren" Lösungen der zeitliche Verlauf der Metallgehalte im Ausgleichsgefäss ziemlich genau dem im Kreislauf, offenbar wegen des mit der Zeit stattfindenden Konzentrationsausgleichs zwischen den kommunizierenden Flüssigkeiten.



a) Metallgehalte in der Lösung im Kreislauf

b) Metallgehalte in der Lösung im Ausgleichsgefäss

Bilder 11a u. b Vergleich der Metallgehalte in den Lösungen im Kreislauf und im Ausgleichsgefäss über der Zeit.
Metallgehalte bezogen auf 1 l Probemenge (Lösung + Niederschlag).



a) Metallgehalte im Niederschlag im Kreislauf

b) Metallgehalte im Niederschlag im Ausgleichsgefäß

Bilder 12a u. b Vergleich der Metallgehalte in den Niederschlägen im Kreislauf und im Ausgleichsgefäß über der Zeit.

Oben: Metallgehalte bezogen auf 1 l Probenmenge (Lösung + Niederschlag)

Unten: Prozentuale Metallgehalte im Niederschlag.

Die Metallgehalte in den Niederschlägen im Kreislauf und im Ausgleichsgefäß korrespondieren dagegen nicht miteinander, und zwar weder in Bezug auf ihre Konzentration in der Flüssigkeit noch in Bezug auf die in der Niederschlagssubstanz, s. Bilder 12a und b. Flüssigkeitsproben aus dem Ausgleichsgefäß können somit nicht zur realistischen Beurteilung der Metallgehalte der Kreislaufflüssigkeit herausgezogen werden.

In Tabelle I sind noch die Metallgehalte der filtrierten Lösungen, in Tabelle II die der abfiltrierten Niederschläge von Flüssigkeitsproben zusammengestellt, die nach rund 13 Monaten an verschiedenen Stellen entnommen worden waren, nämlich

- a) an einer bestimmten Stelle des Kreislaufes;
- b) aus einem Testrohr, das in den Kreislauf eingeflanscht war;
- c) aus dem Ausgleichsgefäß.

Je nach Probenahmestelle können die Metallgehalte beträchtliche Unterschiede aufweisen. Dies kann auf unterschiedliche physikalische Bedingungen der Niederschlagsbildung und -ablagerung (Temperatur, Strömungsverhältnisse) an verschiedenen Stellen des Kreislaufes und im Ausgleichsgefäß sowie auf eine bei den Probenahmen jeweils unterschiedliche Durchmischung der im Ausgleichsgefäß eher stagnierenden Flüssigkeit zurückgeführt werden.

Tabelle I

Metallgehalte der filtrierten Lösungen von Flüssigkeitsproben nach 12,8 Monaten; mg/l

Probenahme- stelle	Al	Mg	Si	Fe	Cu	Ca
a) Kreislauf	0,20	1,32	2,0	0,015	0,01	48,4
b) Testrohr im Kreislauf	0,20	1,36	2,3	0,015	0,005	54,5
c) Ausgleichs- gefäß	0,12	0,44	2,4	0,015	0,01	11,8

Tabelle II

Metallgehalte der Niederschläge von Flüssigkeitsproben nach 12,8 Monaten; Gew. %

Probenahme- stelle	Al	Mg	Fe	Cu	Ca
a) Kreislauf	0,68	0,84	4,4	0,028	30,4
b) Testrohr im Kreislauf	1,23	0,53	33,2	0,13	10,2
c) Ausgleichs- gefäß	2,97	0,48	17,2	0,297	19,95

Zusammenfassend ist zur Ueberwachung von Kreislaufflüssigkeiten festzuhalten:

- Die Aethylenglykol- und Inhibitor-Konzentration kann durch p_H - und Leitfähigkeitsmessungen bestimmt werden.
- Aufschlüsse über Metallabträge an Kreislaufwerkstoffen erhält man nur durch chemische Analysen von Flüssigkeitsproben.
- Flüssigkeitsproben sind auf jeden Fall dem Kreislauf zu entnehmen, nie aber allein dem Ausgleichsgefäß.
- Um ein realistisches Bild über die Metallgehalte der Kreislaufflüssigkeit zu erhalten, müssen gleichzeitig an verschiedenen Stellen des Kreislaufes Flüssigkeitsproben entnommen werden. Will man nur den zeitlichen Verlauf eines allfälligen Korrosionsfortschrittes an den Kreislaufwerkstoffen verfolgen -was für die Praxis ausreicht, aber auch wichtig ist - so genügt eine Probenahmestelle, die aber dann immer benutzt werden muss.

Die in den Flüssigkeitsproben ermittelten Metallgehalte stammen wahrscheinlich weniger aus den Kreislaufbestandteilen als vielmehr aus den Werkstoffproben, die in Teststrecken in den Kreislauf eingebaut wurden, s. Kapitel 6.2.3.

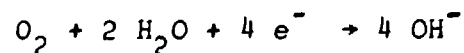
6. KORROSIONSUNTERSUCHUNGEN AN KREISLAUFWERKSTOFFEN

6.1 Elektrochemische Untersuchungen

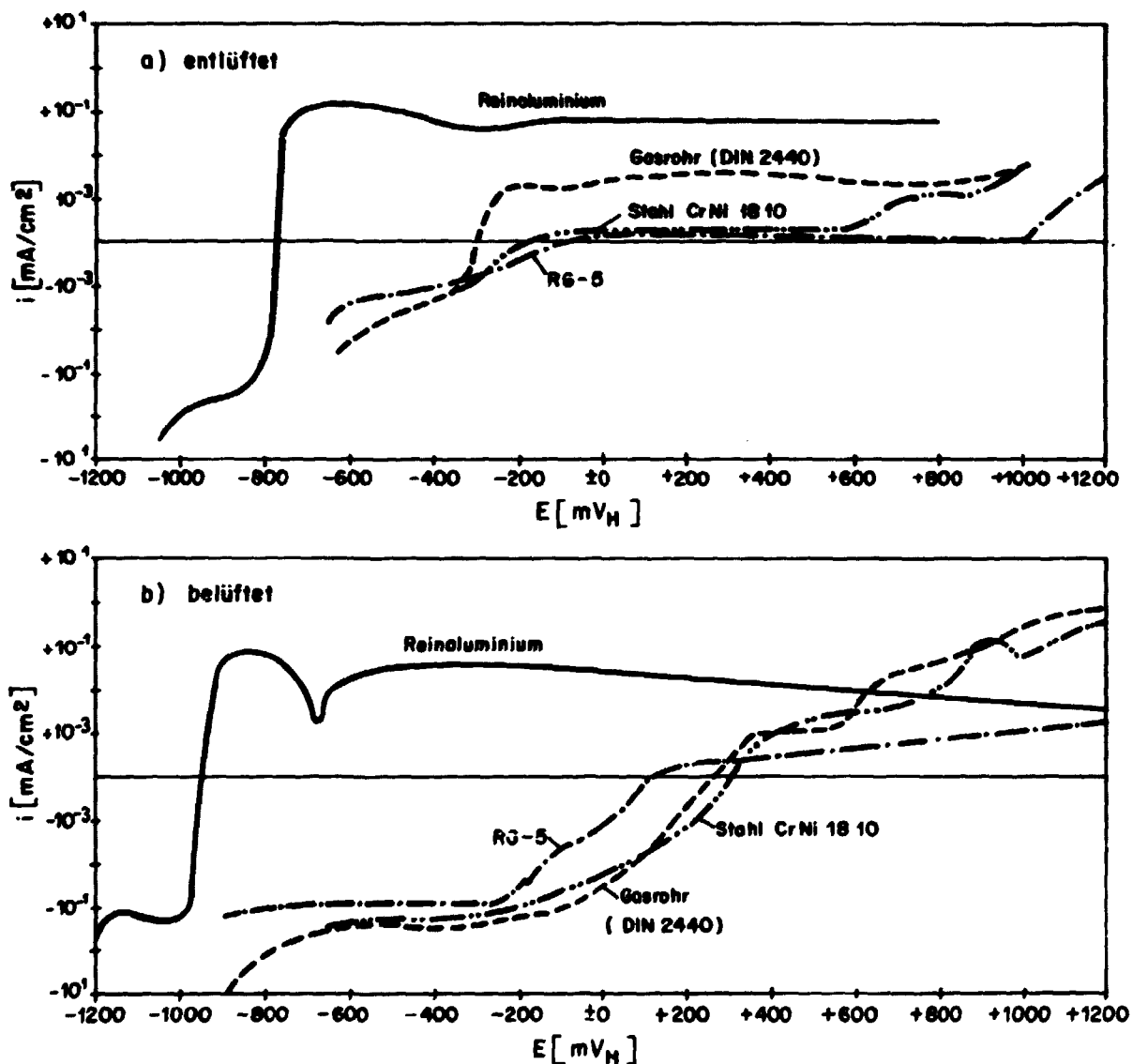
Ueber das grundsätzliche Korrosionsverhalten von Werkstoffen geben Stromdichte-Potential-Kurven Aufschluss, die mit Werkstoffproben in den betreffenden Medien unter definierten Bedingungen aufgenommen werden. In den Bildern 13 und 14 sind die Stromdichte-Potential-Kurven der Werkstoffe des Flachkollektor-Kreislaufes Reinaluminium (Rollbond-Platinen im Kollektor), Rotguss RG-5 (Armaturen) und niedrig legierter Stahl (Gasrohr DIN 2440 für Leitungen), in Bild 13 ferner noch die des Wärmetauscher-Werkstoffes CrNi 18 10 in einer Wasser-Aethylenglykol-Mischung mit Zusätzen der Inhibitorkompositionen I bzw. II bei 80° wiedergegeben. Die Kurven wurden jeweils in entlüfteten und belüfteten Medien aufgenommen, um den Einfluss von gelöstem Luftsauerstoff im Medium auf das Korrosionsverhalten zu erkennen. Durch das Einleiten von Reinstickstoff bzw. reiner Atemluft wurde das Medium gleichzeitig gerührt, sodass bei einem Verhältnis von Mediumvolumen zu Probenoberfläche von ca. 0,75 l/cm² die Bedingung, dass die Probenoberfläche ständig mit frischem Medium umspült wird, erfüllt war.

Aus den Stromdichte-Potential-Kurven lassen sich auf Grund bekannter elektrochemischer Reaktionen folgende Aussagen entnehmen:

- Die Werkstoffe unterliegen in den vorliegenden neutralen bis schwach alkalischen Lösungen dem kathodisch gesteuerten Sauerstoff-Korrosionstyp, bei dem sich die an der Metalloberfläche stattfindenden Reaktionen durch die kathodische Sauerstoffreduktion nach



charakterisieren lassen (12). Dies gilt sowohl für die entlüfteten als auch für die belüfteten Lösungen.

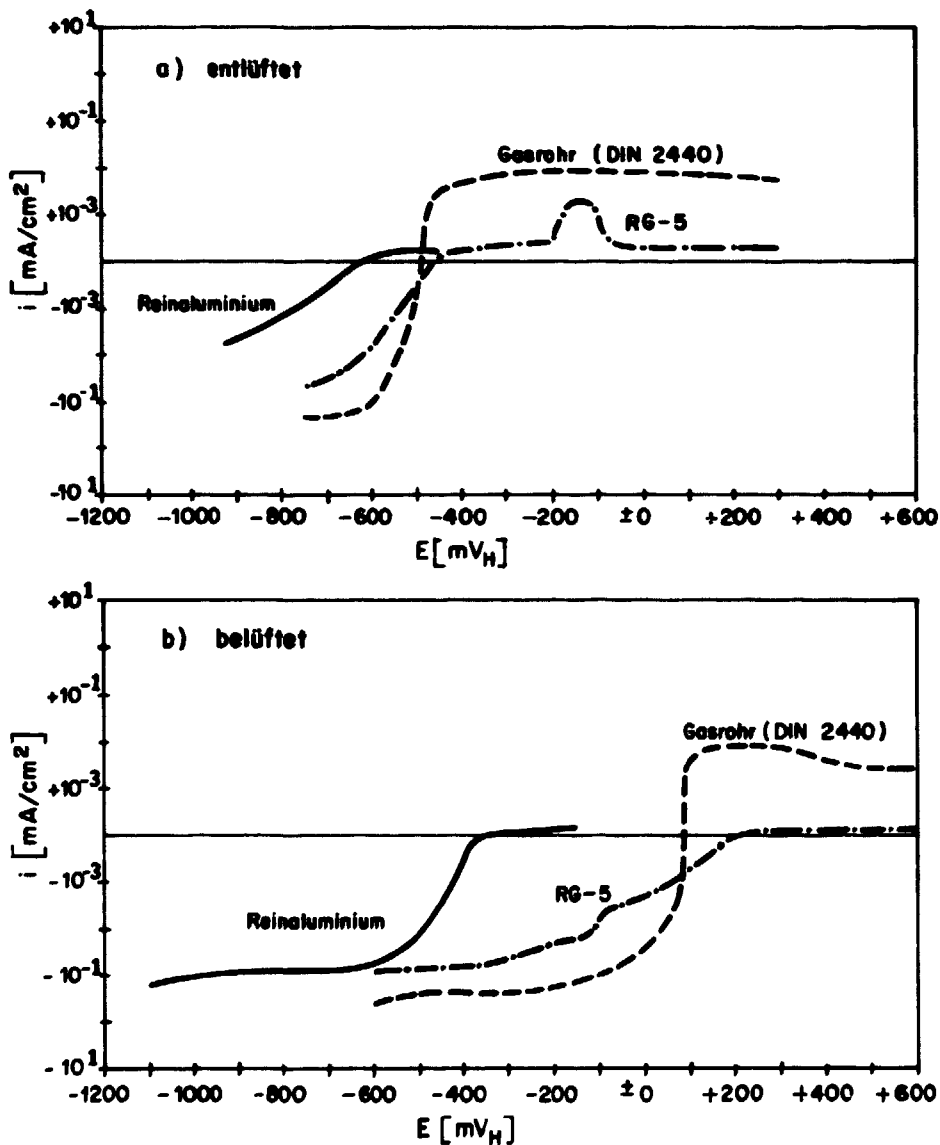


Bilder 13a u. b Stromdichte-Potential-Kurven von Kreislaufwerkstoffen in 65 Vol.-% deion. Wasser + 35 Vol.-% Aethylenglykol + 15 g/l Inhibitor I. 80°C; $dE/dt = 36$ mV/h

- a) entlüftet (3 l/h Reinstickstoff)
 b) belüftet (3 l/h gereinigte Luft)

Inhibitor I:

Na ₂ B ₄ O ₇ · 10 H ₂ O	9,5 g/l
Na-Benzoat	5,0 g/l
1 H-Benzotriazol	0,5 g/l
	<hr/>
	15,0 g/l



Bilder 14a u. b) Stromdichte-Potential-Kurven von Kreislaufwerkstoffen in 65 Vol.-% deion. Wasser + 35 Vol.-% Aethylenglykol + 10,5 g/l Inhibitor II.

80°C; $dE/dt = 36$ mV/h.

a) entlüftet (3 l/h Reinstickstoff)

b) belüftet (3 l/h gereinigte Atemluft)

Inhibitor II:

Na ₂ O ₄ B ₇	3,0 g/l
1 H-Benzotriazol	2,5 g/l
Na ₃ PO ₄ · 12 H ₂ O	2,0 g/l
NaNO ₃	1,0 g/l
Na ₂ SiO ₃ · 9 H ₂ O	1,0 g/l
NaOH	1,0 g/l
	<hr/>
	10,5 g/l

- Der Inhibitor I (Bild 13) vermag Reinaluminium nicht vor Korrosion zu schützen (grosse Stromdichten im anodischen - positiven - Kurvenverlauf), während Rotguss RG-5, niedrig legierter Stahl (Gasrohr) und CrNi 18 10 durch Passivierung vor Korrosion geschützt werden (kleine Stromdichten im anodischen Kurvenverlauf).

In entlüfteten Lösungen (in der Praxis z.B. ein geschlossener Kreislauf) wird niedrig legierter Stahl weniger gut passiviert als Rotguss RG-5 und CrNi 18 10; in belüfteten Lösungen (Praxis: gegen Atmosphäre offener Kreislauf oder Kreislaufbetrieb mit häufigem Luftzutritt) wird dagegen Rotguss RG-5 besser passiviert als niedrig legierter und rostfreier Stahl.

- Der Inhibitor II (Bild 14) passiviert Reinaluminium und Rotguss RG-5 sehr gut, niedrig legierten Stahl hingegen nicht, dies sowohl in entlüfteten wie in belüfteten Lösungen.

In Tabelle III sind die Ruhe- oder Korrosionspotentiale der Werkstoffe zusammengestellt, die sich an den Stromdichte-Potential-Kurven bei $i = 0$ ablesen lassen.

Aus dem Vergleich dieser praktischen Spannungsreihen ergeben sich folgende Korrosionsmöglichkeiten:

- In den untersuchten Lösungen ist jeweils Reinaluminium das unedelste Metall und daher anfällig gegen Kontaktkorrosion, d.h. es kann in Kontakt mit edleren Metallen stärker korrodieren als bei Eigenkorrosion. Dies ist der Fall in der Lösung mit Inhibitor I, in der Reinaluminium nicht passiviert wird (Bild 13). In der Lösung mit Inhibitor II dagegen kann sich eine Kontaktkorrosion am Reinaluminium wegen seiner guten Passivierung nicht auswirken (Bild 14).

Tabelle III

Ruhepotentiale (= Korrosionspotentiale) von Werkstoffen des Flachkollektor-Kreislaufes der Sonnenenergieanlage OASE in 65 Vol.% deion. Wasser und 35 Vol.% Aethylenglykol mit verschiedenen Inhibitorzusammensetzungen bei 80°C.

Werkstoff	Ruhepotentiale E_R (mV _H)			
	mit 15 g/l Inhibitor I		mit 10,5 g/l Inhibitor II	
	entlüftet $p_H = 7,5$	belüftet $p_H = 7,7$	entlüftet $p_H = 8,2$	belüftet $p_H = 8,4$
Reinaluminium (Rollbond)	- 780	- 950	- 620	- 370
Rotguss RG-5	- 100	+ 100	- 460	+ 80
Gasrohr (DIN 2440)	- 300	+ 250	- 490	+ 200
CrNi 18 10	- 200	+ 300		

Inhibitor-Zusammensetzungen:

Inhibitor I (7)	g/l
$Na_2O_4B_7 \cdot 10H_2O$	9,5
Na-Benzoat	5,0
1 H-Benzotriazol	0,5
	15,0

Inhibitor II (8)	g/l
$Na_2O_4B_7$	3,0
1 H-Benzotriazol	2,5
$Na_3PO_4 \cdot 12 H_2O$	2,0
$NaNO_3$	1,0
$Na_2SiO_3 \cdot 9 H_2O$	1,0
	10,5

In einem Kreislauf mit Mischbauweise liegen grundsätzlich Kontaktkorrosionsbedingungen vor.

- Die Kreislaufwerkstoffe haben in entlüfteten Lösungen negativere Ruhepotentiale als in belüfteten Lösungen. Sofern sie nicht passiviert werden, sind sie daher anfällig gegen Spaltkorrosion. In konstruktionsbedingten Spalten und engen Sacklöchern kann sich durch ungenügende Sauerstoffdiffusion im ruhenden Medium im Spalt an dessen Grund eine geringere Sauerstoffkonzentration einstellen als an der Spaltöffnung. Die daraus resultierenden Potentialunterschiede zwischen Spaltgrund und Spaltöffnung führen dann zu einer verstärkten Metallauflösung im Spaltgrund. Ein solcher Fall kann z.B. in der Lösung mit Inhibitor I am Reinaluminium auftreten, das in diesem Medium nicht passiviert wird (s. Bild 13).

Zur Vermeidung von Spaltkorrosion sollten daher ein geschlossener Kreislauf angestrebt und Lufteinbrüche vermieden werden.

Der Vergleich der Inhibitoren I und II macht deutlich, dass verschiedene Inhibitorcompositionen das Korrosionsverhalten der einzelnen Werkstoffe unterschiedlich beeinflussen und dass inhibierende Zusätze nach Art und Mengenverhältnis an die Werkstoffe eines Kreislaufes sowie an die Wärmeträgerflüssigkeit optimal angepasst werden müssen.

Da bei der Neufüllung des Kreislaufes im September 1980 dem Anlagenbetreiber kein geeigneter Inhibitor bekannt war und aus Zeitgründen Tests und Entwicklungen von Inhibitoren nicht möglich waren, wurde auf eine Empfehlung der Inhibitor I der Wärmeträgerflüssigkeit zugesetzt. Erst die späteren elektrochemischen Untersuchungen zeigten, dass diese Inhibitorcomposition für den vorliegenden Kreislauf nicht optimal ist, weil sie die Korrosion des Reinaluminiums nicht verhindert (s. Bild 13).

6.2 Korrosionsüberwachung mit Werkstoffproben im Kreislauf

6.2.1 Zweck der Ueberwachung

Auch wenn das Korrosionsverhalten von Werkstoffen in Wärmeträgerflüssigkeiten aus Laborversuchen bekannt ist, können die Ergebnisse nicht unmittelbar auf technische Anlagen übertragen werden, weil in jedem Kreislauf bestimmte Bedingungen herrschen, die nur selten im Laborexperiment betriebsnah simuliert werden können. Daher sind Langzeit-Korrosionsüberwachungen in technischen Anlagen unter praktischen Betriebsbedingungen nötig.

Die zuverlässigste Auskunft über Korrosionen unter Betriebsbedingungen geben Untersuchungen an den in den Kreislauf eingebauten Werkstoffen selbst. Da dies ohne Zerlegung und zerstörende Probenahme nicht möglich ist, wurden in den Flachkollektorkreislauf zwei Teststrecken eingeflanscht, die mit Proben aus Original-Kreislaufwerkstoffen besetzt sind. Um Art und Ausmass möglicher Korrosionen erkennen und verfolgen zu können, werden jährlich Proben entnommen und untersucht.

Obwohl eine solche Ueberwachungsmethode realistischere Aussagen liefert als Laborversuche, haftet ihr doch eine gewisse Unzulänglichkeit an: Die Verhältnisse im Testrohr wie Temperatur, Strömungsgeschwindigkeit und Turbulenz des Mediums, die die Korrosion beeinflussen können, weichen konstruktionsbedingt von denen in anderen Partien des Kreislaufes mehr oder weniger ab, sodass die Korrosionserscheinungen an Testrohrproben eher qualitativ als quantitativ den Zustand des gesamten Kreislaufes repräsentieren.

6.2.2 Probeneinbau in Teststrecken

In den Flachkollektor-Kreislauf wurden zwei Teststrecken eingebaut, je eine für Eigenkorrosions- und für Kontaktkorrosionsproben. Jede Teststrecke besteht aus einem 910 mm bzw. 1810 mm langen Kreislauf-Leitungsrohr (schwarzes Gasrohr DIN 2440; Innendurchmesser 2"), in dem durch Teflon-Abstandshalter ein Vierkantstab (CrNi 18 8; 8 x 8 mm²) als Probenträger zentrisch gelagert ist. Die Probenplättchen (20 x 20 mm²; je nach Werkstoff 0,8 bis 3,5 mm dick) sind mit Hilfe von Teflonscheiben und -hülsen derart montiert, dass sie mit dem Probenträger keinen elektrisch leitenden Kontakt haben, um Kontaktkorrosion auszuschliessen. Kontaktkorrosionsproben sind derart montiert, dass nur die beiden Proben der jeweiligen Werkstoffkombination miteinander in Berührung sind, die Werkstoffkombination aber mit dem Probenträger keinen elektrisch leitenden Kontakt hat.

Vor der Montage wurden die Proben nummeriert, entfettet und gewogen.

Die Eigenkorrosion wird an Proben aus

- Reinaluminium (Rollband-Platinen)
- Gasrohr DIN 2440 (Leitungen)
- Rotguss RG-5* (Ventilkörper)

kontrolliert.

Die Kontaktkorrosion wird an folgenden Werkstoff-Kombinationen kontrolliert:

- 1) Gasrohr/Rein-Aluminium
- 2) CrNi 18 10 / Rein-Aluminium
- 3) RG-5/Rein-Aluminium
- 4) Gasrohr/CrNi 18 10
- 5) Gasrohr/RG-5
- 6) CrNi 18 10/RG-5

* Zusammensetzung RG-5 gemäss Angaben des Herstellers (Gew.%):

Cu	80 - 85	Ni	1,5 - 2,5	Zn	7 - 9
Fe max.	0,3	Sn	2,5 - 4	Sb max.	0,3
Pb	4 - 6				

Bemerkung: CrNi 18 10 (1.4301; AlSi 304) ist Wärmetauscherwerkstoff.

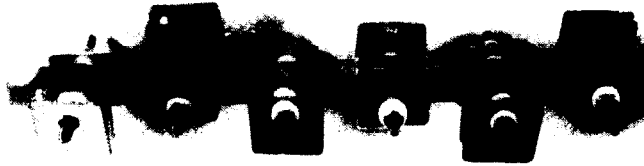
Die Bilder 15a und b zeigen montierte Eigen- bzw. Kontaktkorrosionsproben. Bild 16 zeigt die Anordnung von Kontaktkorrosionsproben auf dem Probenträger im Teststreckenrohr.

6.2.3 Untersuchungsergebnisse nach 12 Betriebsmonaten

Die Bilder 17a und b zeigen das Aussehen der Werkstoffproben nach 12 Monaten. Reinaluminium und niedrig legierter Stahl (Gasrohr DIN 2440) sind mit schwarzen Belägen bedeckt, die Oberfläche von Rotguss RG-5 hat eine dünne, unregelmässige bläulichgrünliche Schicht, durch die die Metallfarbe noch durchscheint, und auf CrNi 18 10 in Kontakt mit anderen Werkstoffen hat sich ein opaker mattgrauer Belag gebildet. An den Kontaktkorrosionsproben (Bild 17b) erkennt man auf den vom jeweiligen Kombinationspartner abgedeckten Oberflächenbereichen ebenfalls zum Teil Belagsbildungen, weil trotz fester Verschraubung die Flüssigkeit mehr oder weniger tief in den Spalt zwischen beiden Proben eingedrungen ist.

Zur gravimetrischen Bestimmung der Beläge und Metallverluste wurden die Beläge von den Proben entfernt, bei Reinaluminium mittels Stahlspatel und Nylonbürste, bei den übrigen Werkstoffen mittels Titriplex-Lösung und Nylonbürste (Vorversuche hatten ergeben, dass Titriplex das Metall nicht auflöst).

Der Korrosionsangriff ist an Reinaluminium, CrNi 18 10 und Rotguss RG-5 flächenhaft, am niedrig legierten Stahl (Gasrohr) ist die Metalloberfläche unter dem Belag unregelmässig angegriffen. An Reinaluminium wurde, auch metallographisch, keine Lochfrasskorrosion gefunden - was nicht bedeutet, dass an anderen Proben nicht Lochfrasskorrosion stattgefunden haben kann.



Rein- Gas- RG-5
Al rohr

a) Eigenkorrosionsproben

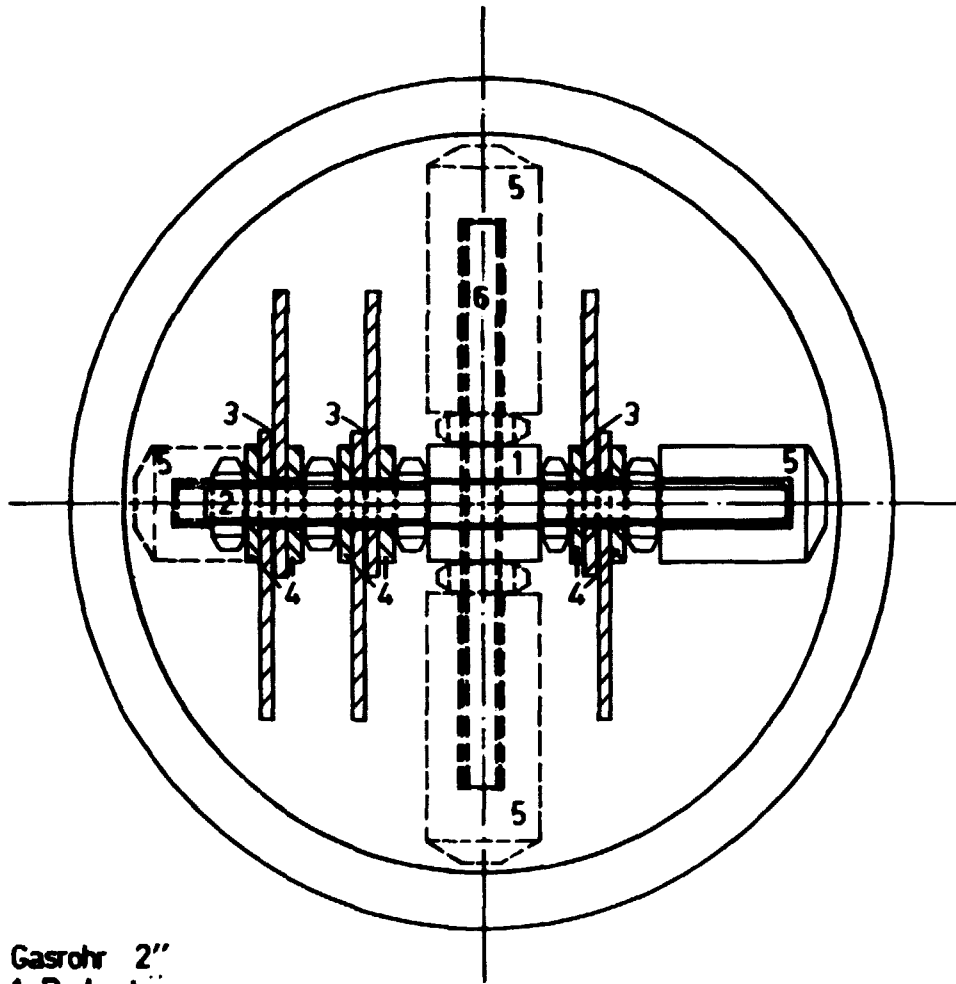


1 2 3 4 5 6

b) Kontaktkorrosionsproben

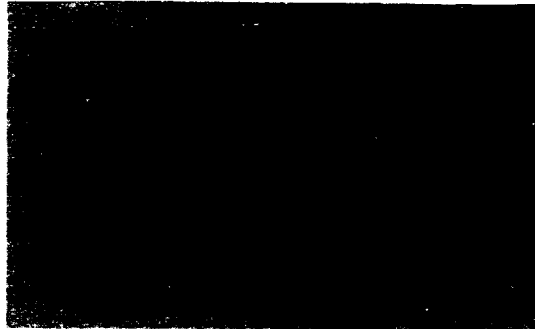
Werkstoffkombinationen: 1 Gasrohr/Rein-Al
2 Cr Ni 18 10/Rein-Al
3 RG-5/Rein-Al
4 Gasrohr/Cr Ni 18 10
5 Gasrohr/RG-5
6 Cr Ni 18 10/RG-5

Bilder 15a u. b Korrosionsproben, auf Probenträger
montiert zum Einbau in die Test-
streckenrohre.



- Gasrohr 2"
1 Probenträger
2 Probenträgerstange mit Muttern
3 Probenkombinationen
4 Teflonhülsen und Deckscheiben
5 Teflonkappen
6 Distanzstift

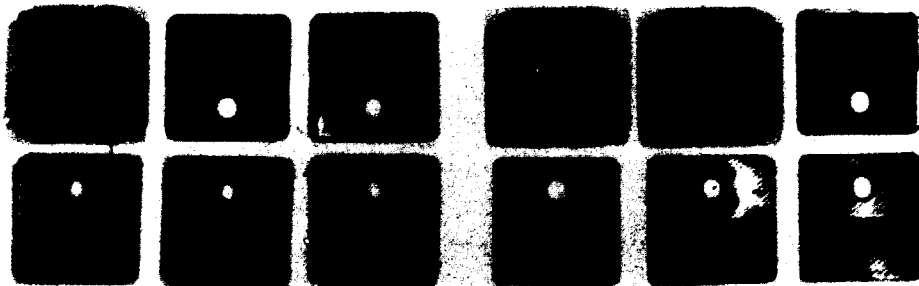
Bild 16 Anordnung von Kontaktkorrosionsproben auf dem Probenträger im Teststreckenrohr.



Rein-Al Gasrohr RG-5

a) Eigenkorrosionsproben

Gasrohr CrNi 18 10 RG-5 Gasrohr Gasrohr Cr Ni 1810



Rein-Al Rein-Al Rein-Al Cr Ni 18 10 RG-5 RG-5

b) Kontaktkorrosionsproben

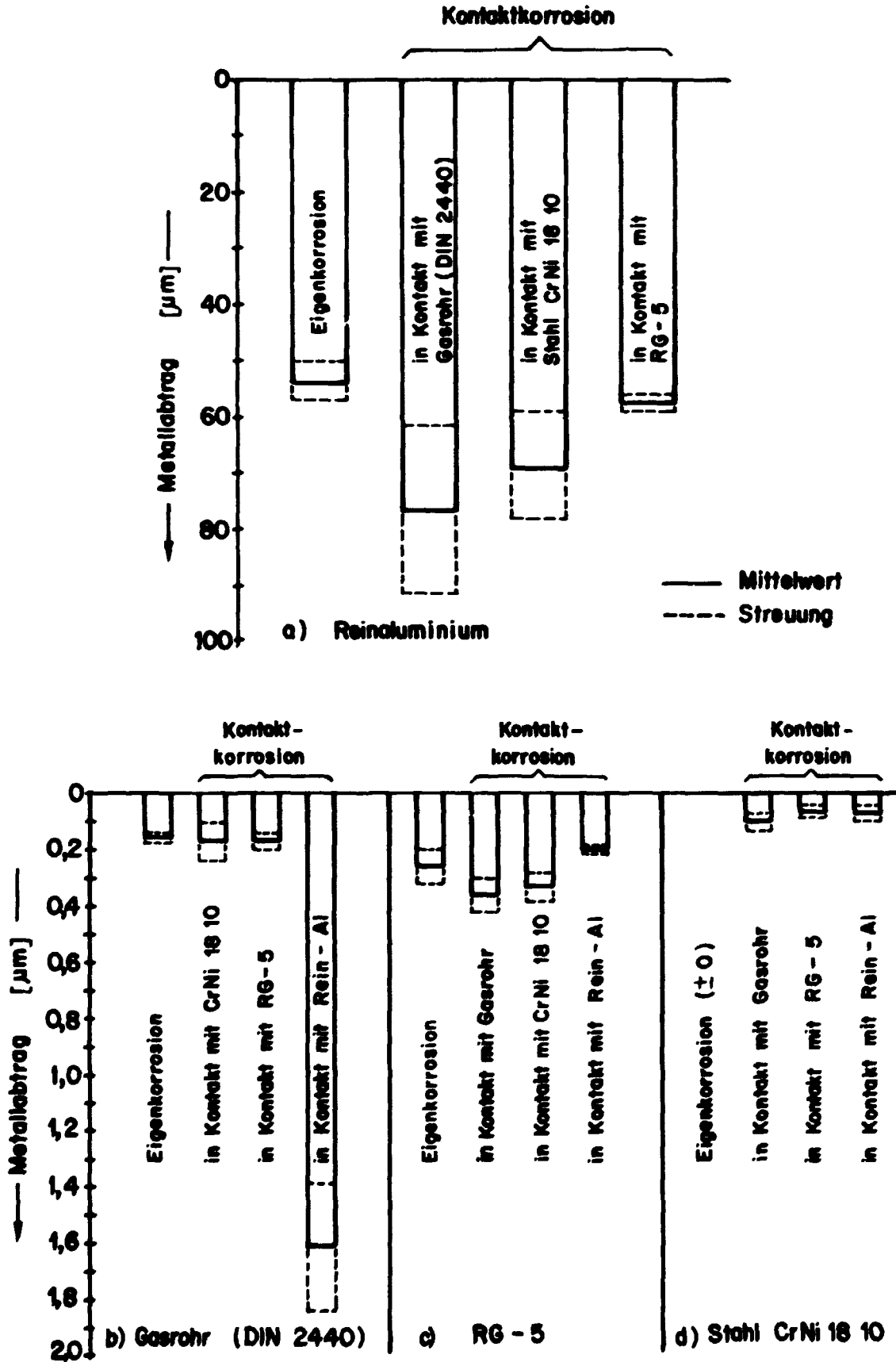
Bilder 17a u. b Aussehen von Werkstoffproben in Teststrecken des Flach-
kollektorkreislaufes nach 12 Monaten.

Wärmeträgerflüssigkeit beim Probeneinbau:
70 Vol.% deion. Wasser + 30 Vol.% Aethylenglykol
+ 11,5 g/l Inhibitor I;
 $p_H = 7,85$; $\chi = 2,38 \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}$ (25°C).

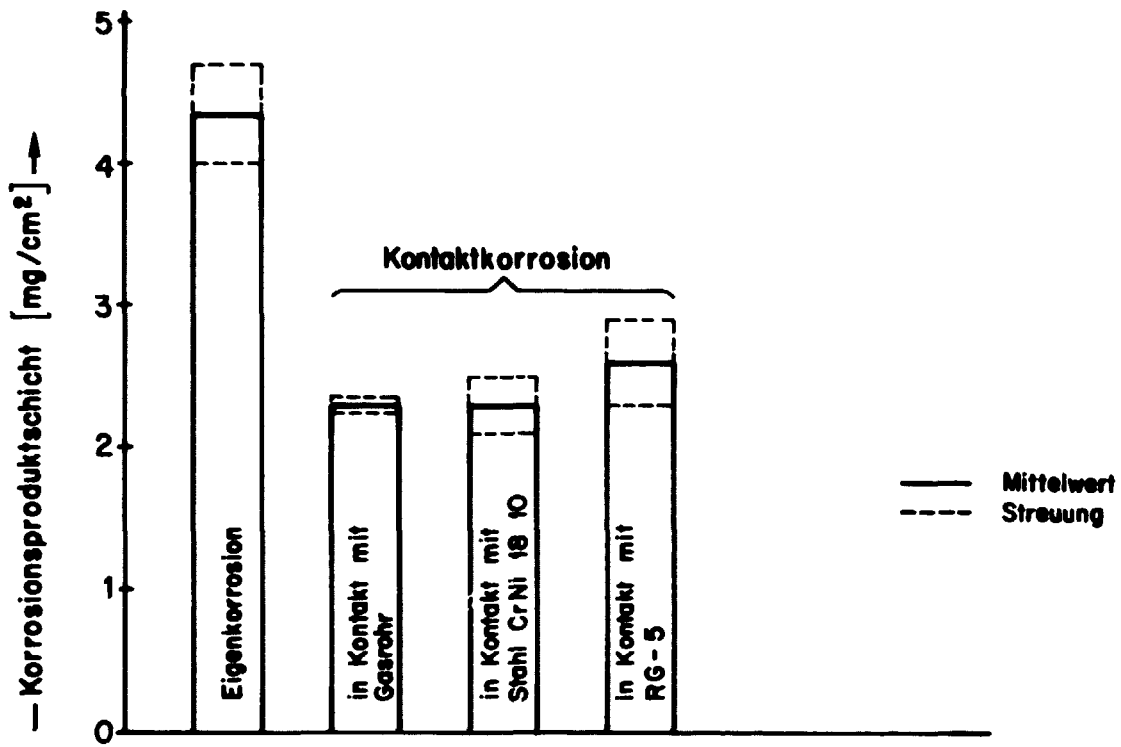
In den Bildern 18a bis d sind die Metallverluste an den Werkstoffproben nach 12 Monaten bei Eigen- und Kontaktkorrosion dargestellt, und zwar umgerechnet als gleichmässiger Flächenabtrag. Wie aus den elektrochemischen Untersuchungsergebnissen zu erwarten war (s. Bild 13), ist der Metallabtrag am Reinaluminium mit 50 ... 80 $\mu\text{m/a}$ um zwei Grössenordnungen grösser als an den übrigen Werkstoffen, wo er mit 0,1 ... 0,4 $\mu\text{m/a}$ für die Praxis als vernachlässigbar klein zu beurteilen ist. An Reinaluminium wird bei Kontakt mit den anderen, edleren Werkstoffen der Metallabtrag grösser, wobei die Wirkung von Rotguss RG-5 eigenartigerweise kaum signifikant ist (Bild 18a). Die übrigen Kreislaufwerkstoffe sind nicht kontaktkorrosionsgefährdet (Bild 18b bis d), mit Ausnahme vom niedrig legierten Stahl, der in Kontakt mit Reinaluminium einen rund achtmal grösseren Metallabtrag erleidet als bei Eigenkorrosion (Bild 18b).

Die Bilder 19a - d zeigen die flächenbezogenen Gewichte der Korrosionsproduktschichten auf den Werkstoffproben. Diese sind, ähnlich wie die Metallabträge, auf Reinaluminium wesentlich grösser ($\sim 2,5 \dots \sim 4,5 \text{ mg/cm}^2$) als auf den übrigen Werkstoffen ($\sim 0,03 \dots \sim 0,3 \text{ mg/cm}^2$; mit einer Ausnahme $\sim 0,6 \text{ mg/cm}^2$). Vergleicht man die Metallabträge (Bilder 18a bis d) mit den Belagsgewichten auf den Proben (Bilder 19a bis d), so erkennt man, dass bei Reaktionen der verschiedenen Werkstoffe mit der Wärmeträgerflüssigkeit die anodische Metallauflösung mengenmässig nicht immer gleichsinnig mit der Bildung von Korrosionsproduktschichten korrespondiert:

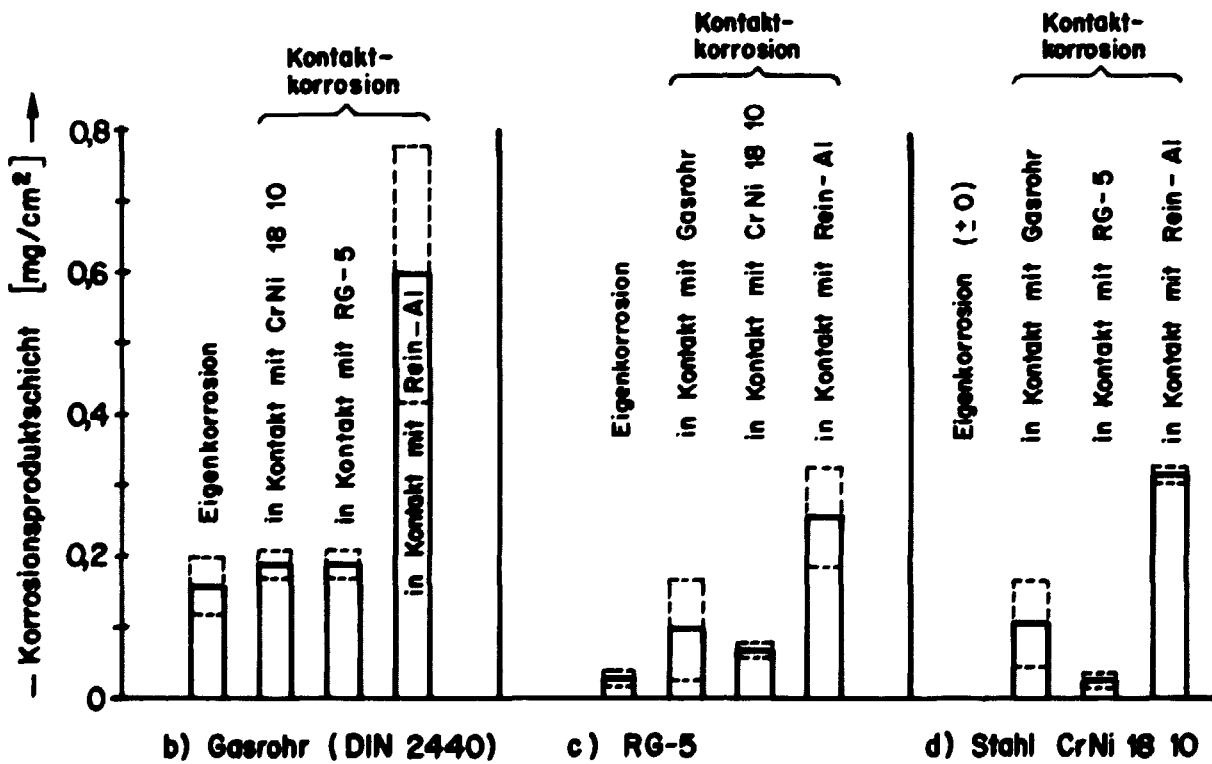
- Die Schichten auf Reinaluminium sind bei Eigenkorrosion dicker und schwerer, aber spezifisch leichter als bei Kontaktkorrosion (s. Bilder 19a sowie 20a und b), obwohl der Metallabtrag bei Eigenkorrosion geringer ist als bei Kontaktkorrosion (s. Bild 18a).



Bilder 18a bis d Metallabtrag an Werkstoffproben in der Teststrecke des Flachkollektor-Kreislaufes nach 12,8 Monaten.



a) Reinaluminium

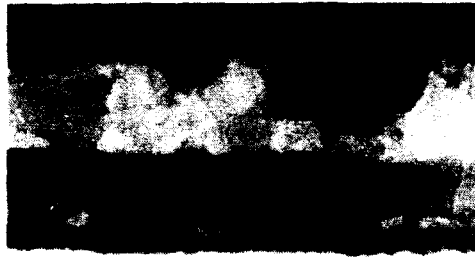


b) Gasrohr (DIN 2440)

c) RG-5

d) Stahl CrNi 18 10

Bilder 19a bis d Korrosionsproduktschichten auf Werkstoffproben in der Teststrecke des Flachkollektor-Kreislaufes nach 12,8 Monaten.



500 : 1 (10600)

a) Eigenkorrosion



500 : 1 (10601)

b) Kontaktkorrosion
(mit Stahl Cr Ni 18 10)

Bild 20a u.b Schichtbildung auf Reinaluminiumproben nach 12,8 Monaten in Teststrecken des Flachkollektor-Kreislaufes.

	<u>a) Eigenkorrosion</u> (Teststrecke I)	<u>b) Kontaktkorrosion</u> (Teststrecke II)
Schichtgewicht pro Flächeneinheit	4,5 mg/cm ²	2,3 mg/cm ²
Schichtdicke	~ 60 µm	~ 15 µm
Spezif. Gewicht	~ 0,75 g/cm ³	~ 1,5 g/cm ³

- Beim niedrig legierten Stahl (Gasrohr) sind im Kontakt mit Reinaluminium sowohl der Metallverlust als auch die Belagsbildung wesentlich grösser als bei seiner Eigenkorrosion; im Kontakt mit CrNi 18 10 und Rotguss RG-5 treten dagegen weder beim Metallabtrag noch bei der Belagsbildung Unterschiede zwischen Eigen- und Kontaktkorrosion auf (s. Bilder 18b und 19b).
- Bei Rotguss RG-5 und CrNi 1810 ist die Metallauflösung bei Eigen- und Kontaktkorrosion praktisch gleich, jedoch bilden sich im Kontakt mit Reinaluminium deutlich schwerere Beläge (s. Bilder 18c und d sowie 19c und d).

Diese uneinheitlichen Befunde sind insofern überraschend und schwer erklärbar, als nicht einzusehen ist, dass Schichtbildungsbedingungen bei Eigenkorrosion grundsätzlich anders sind als bei Kontaktkorrosion. Aufschluss über allfällige unterschiedliche Reaktionen zwischen Metall und Medium könnte aus der Kenntnis der Metallverbindungen in den Korrosionsproduktschichten erhalten werden. Es konnten aber lediglich in dem Belag auf dem niedrig legierten Stahl röntgenographisch Eisenoxide (Fe_3O_4 und FeO) nachgewiesen werden; in den Belägen auf Rotguss RG-5 und auf CrNi 1810 liessen sich ausser den Metallen der Grundwerkstoffe keine bekannten Metallverbindungen identifizieren.

Die Analyse der schwarzen Schichten auf den Reinaluminiumproben sind in Tabelle IV hinter a aufgeführt. Da die Substanz röntgenamorph ist, konnte röntgenographisch nicht festgestellt werden, in welcher Verbindung das in der Substanz zu 16,7 Gew.% enthaltene Al vorliegt.

Tabelle IV

Metallgehalte der auf Reinaluminium gebildeten Beläge; Gew. %

	Al	Mg	Si	Fe	Cu	Ca
a) Schwarzer Belag auf Proben in Teststrecke (Vgl. Bild 20)	16,7	0,114	1,50	0,42	0,9	0,68
b) Brauner Belag in Rollbond-Kanälen	2,64	0,60	0,57	2,70	0,022	31,6

In Tabelle IV ist hinter b noch die Analyse des braunen Belages angegeben, der auf der Innenseite der Reinaluminium-Rollbond-Kanäle anlässlich der Schadensuntersuchung (s. Kapitel 2) gefunden wurde. Der hohe Ca-Gehalt von rund 32 Gew. % zeigt an, dass dieser Belag bereits vor der Neufüllung des Kreislaufes entstanden ist, als in der Kreislaufflüssigkeit noch kalkhaltiges Leitungswasser enthalten war (s. Kapitel 1).

In diesem Zusammenhang ist hervorzuheben, dass die Proben in den Teststrecken eine zuverlässige Auskunft nur über die Korrosionserscheinungen der Werkstoffe in der neuen Wärmeträgerflüssigkeit mit deionisiertem Wasser und dem neuen Inhibitor I geben. Sie können aber qualitativ mögliche Korrosionen und deren tendenziellen Fortschritte an den im Kreislauf verwendeten Werkstoffen anzeigen, wobei allerdings zu berücksichtigen ist, dass die früher entstandene kalkhaltige Schicht mehr oder weniger korrosionsschützend sein kann.

7. VERDANKUNG

An der vorliegenden Arbeit waren folgende Mitarbeiter und Kollegen beteiligt, für deren Einsatz und Hilfe an dieser Stelle gedankt sei:

B. Gerodetti, E. Hitz Durchführung der Versuche und Untersuchungen
an Flüssigkeiten und Werkstoffproben;
Einrichtung der Teststrecken

R. Keil Entwicklung und Ausführung der Flüssig-
keitsanalysen

Dr. U. Zimmermann, Röntgenographische Untersuchung von
Frau U. Giger Korrosionsprodukten

Dr. R. Grauer Diskussionen über die Interpretation von
Korrosionserscheinungen

8. REFERENZEN

- (1) Dr. F. Widder
Warmwasseraufbereitung für die EIR-Kantine mit Sonnenenergie
EIR-Bulletin Nr. 34, April 1978, S. 13 - 16
- (2) Die Warmwasser-Aufbereitungsanalyse OASE
EIR-Druckschrift 12.6.80 SJQ/GhQ/RMQ/HMQ/shq
- (3) F. Steinberg
Herstellung und Anwendung von Absorber-Platinen für
Solar-Kollektoren
Aluminium 51 (1975), S. 456 - 458
- (4) E. Schenker
Schadensanalyse an einem Sonnenkollektor
EIR-interne Mitteilung TM-43-80-09
- (5) H. Kaesche
Die Korrosion der Metalle, 2. Auflage, Springer-Verlag,
Berlin - Heidelberg - New York, 1979, S. 273
- (6) K.H. Wiedemann
Korrosions- und Schaden-Untersuchungen an Kollektor-
Absorberplatinen aus Aluminium-Rollbond, EIR-Sonnenenergie-
anlage OASE
EIR-interne Mitteilung TM-43-81-9
- (7) Private Mitteilung

- (8) T.S. Humphries
Corrosion Inhibitors for Solar Heating and Cooling Systems
DOE/NASA TM-78180, Aug. 1978
- (9) R. Keil
Infrarot-spektralphotometrische Bestimmung des Aethylenglykols
im Kühlmittel der Sonnenenergieanlagen
EIR-interne Mitteilung TM-44-81-08
- (10) R. Keil
UV-spektralphotometrische Bestimmung des Inhibitors Benzotriazol
in Kühlflüssigkeiten der Sonnenenergieanlagen
EIR-interne Mitteilung TM-44-81-09
- (11) R. Keil
UV-spektralphotometrische Bestimmung des Inhibitors Natrium-
benzoat in Kühlflüssigkeiten der Sonnenenergieanlagen
EIR-interne Mitteilung TM-44-81-10
- (12) l.c. (5), S. 91 - 99