



Jahresbericht / Schlussbericht 1. Dezember 2017

Applied Research – Corrosion of Aluminium - CorAl

Aluminium-Korrosion in einem thermischen Solarkreis bestehend aus einer „Mischinstallation“: Wärmeträgerfluide und Korrosion in gemischten Solarkreisen mit Aluminiumkomponenten

Auftraggeber:

Bundesamt für Energie BFE
Forschungsprogramm Solarthermie und Wärmespeicherung
CH-3003 Bern
www.bfe.admin.ch

Auftragnehmer:

Institut für Solartechnik SPF
HSR Hochschule für Technik Rapperswil
Oberseestrasse 10
CH-8640 Rapperswil
www.solarenergy.ch

Autoren:

Paul Gantenbein & Andreas Bohren. Institut für Solartechnik SPF, paul.gantenbein@spf.ch

BFE-Bereichsleiter: Andreas Eckmanns (andreas.eckmanns@bfe.admin.ch)

BFE-Programmleiter: Elimar Frank (elimar.frank@frank-energy.com)

BFE-Vertrags- und Projektnummer: SI/500315-02 / REF-1081-00210

Für den Inhalt und die Schlussfolgerungen ist ausschliesslich der Autor dieses Berichts verantwortlich.

Aluminium-Korrosion in einem thermischen Solarkreis bestehend aus einer „Mischinstallation“: Wärmeträgerfluide und Korrosion in gemischten Solarkreisen mit Aluminiumkomponenten

Zusammenfassung

Verschiedene Kollektorhersteller haben Projekte zur Herstellung von Ganzaluminiumabsorber. Das Risiko von Korrosionsschäden in Anlagen mit diesen Kollektoren ist aber sehr schwer einzuschätzen und führt zu einiger Unsicherheit im Markt. Um das tatsächliche Risiko von Korrosionsschäden besser abschätzen zu können und um geeignete Massnahmen zur Reduktion des Schadenrisikos vorzuschlagen, wurden im Rahmen dieses Projektes am SPF zwei Prüfstände aufgebaut die im Folgenden beschrieben sind. Damit sollen sowohl Aluminium- als auch Fluidhersteller die Möglichkeit haben ihre Produkte zu testen. Aus den Resultaten sollen auch allgemeine Aussagen zu Vorsichtsmassnahmen beim Bau von thermischen Solaranlagen, welche Fluid führende Komponenten aus Kupfer, Aluminium und weiteren Materialien enthalten, gemacht werden können.

Laboranlage: In einer Zusammenarbeit mit der Industrie wurde eine Laboranlage, welche eine einfache thermische Solaranlage abbildet, zur Untersuchung der Korrosion von Aluminium Modellabsorbern in einer Material-Mischinstallation (d.h. mit fluidführenden Rohren aus unterschiedlichen Metallen) aufgebaut, Die Dimensionierung wurde mit einem Flächenverhältnis Aluminium zu Kupfer zu Stahl von 1:5:5 realisiert. Weiter kann Messing z.B. in Verbindungselemente vorkommen. Die Modellabsorber hatten jeweils eine Mäandergeometrie aus einem Aluminiumrohr mit 8x1 mm Durchmesser und einer gesamten Länge von 1.48 m. Der Volumenstrom der Pumpe wurde so eingestellt, dass eine Strömungsgeschwindigkeit im Modellabsorber kleiner als 1 m/s resultierte. Da Stagnation der Anlage als meist belastender Betriebszustand für die Anlagen im Feld angenommen wird, ist ein Zyklus mit hohen Temperaturen von 200 °C am Absorber und einer Stagnationszeit von 20 bis 30 Min definiert worden. Die Zykluszahl wurde zwischenzeitlich von 600 auf 2400 erhöht und konnte nach entsprechenden Erkenntnissen zu Korrosionsarten und -Ablauf wieder auf 600 reduziert werden. Die Fluidproben wurden dazu vom Fluid-Lieferanten untersucht und die metallurgischen Untersuchungen am Modellabsorber wurden vom Aluminiumhersteller gemacht.

Als Korrosionsarten wurden Lochfrass, Entzinkung und intergranulare Korrosion beobachtet. Wobei Lochfrass die gravierendste Art ist und in den ersten Versuchen schon nach rund 48 h Betriebszeit auftrat. Durch entsprechende material- und verarbeitungstechnische Massnahmen kann jedoch eine Anlage mit fluidführenden Bauteilen aus Aluminium gebaut und sicher betrieben werden. Die Empfehlungen dazu sind:

- Wärmeträgerfluid mit entsprechenden Inhibitoren für Aluminium.
- Messing nicht mit Aluminium direkt in Kontakt.
- Messing nur an Stellen verbaut, wo Temperaturen tiefer als ca. 80 °C auftreten.
- Kupfer und Aluminium durch rostfreien Stahl (Rohrstück) trennen.
- Verarbeitung ohne zinkhaltige Lötmitte.
- Verarbeitung ohne chlorhaltige Flussmittel.
- Verhindern von Sauerstoff im hydraulischen Kreis.

Eine Weiterführung der Laborarbeiten mit vertiefter Fragestellung zu Korrosion an Solaranlagen wäre zu prüfen und sinnvoll.

Feldanlage: Zum Vergleich und zur Überprüfung mit den im Labor erreichten Ergebnissen, wurde eine einfache, thermische Solaranlage zur Warmwasserbereitung aufgebaut und mit Temperatur-, Durchfluss- und Druckfühler ausgerüstet. Diese Anlage soll für ein fiktives Wochenendhaus – Belegung nur am Wochenende – Warmwasser liefern. Auch hier soll ein möglichst ungünstiger Betriebszustand simuliert werden. Die Fläche der Flachkollektoren welche mit Aluminium-Absorbern bestückt sind, beträgt $A_K=4.2 \text{ m}^2$. Das Fluidvolumen der Kollektoren beträgt je $V_K=1.1 \text{ l}$, die Kupfer-Rohrleitungen zum und vom Kollektorfeld haben total eine Länge von $L=18 \text{ m}$ bei einem Innendurchmesser von $D_{RL}=12 \text{ mm}$, dies ergibt ein (Fluid) Volumen der Rohrleitungen von $V_{RL}=2 \text{ l}$. Der Heisswasser-Speicher hat ein Volumen von $V_{Sp}=160 \text{ l}$. Dieser hat einen integrierten Wärmeübertrager mit einer Fläche $A_{hx}=0.75 \text{ m}^2$ und einem Rohrleitungsvolumen von $V_{hx}=4.9 \text{ l}$. Um häufige Stagnationszustände zu provozieren wird ein Warmwasserprofil mit einem Verbrauch von 140 l/Tag nur an den beiden Wochenendtagen definiert. Der Solarregler hat als Führungsgrösse die Differenztemperatur ΔT zwischen Kollektor- T_K und Speichertemperatur T_{Sp} ($\Delta T=T_K-T_{Sp}$). Die Anlage ist seit Februar 2015 in Betrieb und wird auch im 2018 in Betrieb bleiben. Während dieser Betriebszeit wurden/werden die Daten der Messfühler erfasst sowie in regelmässigen Abständen Fluidproben gezogen. Insgesamt war die Anlage in dieser Betriebszeit 274 Mal in Stagnation mit einer aufsummierten Stagnationszeit von 565 h.

Die Fluidproben wurden/werden dem Fluidhersteller jeweils zur Analyse geschickt. Dabei fällt auf, dass über die ersten 9 gezogenen Proben der pH-Wert bei 20 °C immer im Bereich von 8.3 und 8.4 liegt und dann in der zehnten Fluidprobe auf den Wert 7.7 sinkt. Zudem steigt die Restalkalinität in den Proben von 1.3 (ml 0.1M HCl/10ml) auf 1.6 an und der Aluminiumgehalt sinkt von 2 (µg/g) auf einen Wert unter der Nachweisgrenze von 1 (µg/g). Metallurgische Untersuchungen werden nur bei Auftreten eines durch Korrosion (eindeutig) verursachten Lecks gemacht. Die Anlage konnte bis Ende August 2017 ohne Leck betrieben werden.

Einleitung

Aufgrund des Kostendruckes sind in verschiedenen Firmen, welche thermische Solarkollektoren herstellen, Projekte zur Herstellung von Ganzaluminiumabsorber für thermische Kollektoren gestartet worden. Dabei soll der Preisvorteil von Aluminium gegenüber Kupfer genutzt werden¹. Technisch ist dies machbar und nach allen gängigen Prüfnormen auch erlaubt, es könnte jedoch zu Schäden kommen, welche von Korrosion verursacht werden.

Am SPF sind in den letzten Jahren verschiedene Auftragsmessungen und Untersuchungen an Aluminiumabsorbern (Aluminiumrohrmaterialien) unter Verwendung spezieller Solarfluide durchgeführt worden. Dabei handelt es sich allerdings immer um isolierte Untersuchungen von Einzelkomponenten im Labor. Diese Untersuchungen zeigen, dass es durchaus möglich sein sollte, unter bestimmten Voraussetzungen Aluminium in Solar-Fluidkreisen einzusetzen. Die Voraussetzungen dazu sind die Einhaltung verschiedenster Einschränkungen bezüglich der Materialkombination (Mischinstallation) und der eingesetzten Hilfsstoffe. Eine Trennung von Produktionsstrassen bzw. der Werkzeuge für die unterschiedlichen Materialien ist zwingend um keine Verunreinigungen durch Verschleppung mit den Bearbeitungswerkzeugen im anderen Material zu verursachen. D.h. Werkzeuge zur Bearbeitung von Kupfer dürfen NICHT zur Bearbeitung von Aluminium eingesetzt werden.

Der von den Fluidherstellern üblicherweise eingesetzte Standardtest ASTM 1384D [1], zur Bestimmung der Korrosionsbeständigkeit bzw. des Korrosionsverhaltens mit Coupons aus Aluminium und anderen Materialien kombiniert mit dem Fluid, ist aufgrund der Annahme des gleichmässigen Flächenabtrages unzureichend. Dieser Test kann z.B. die Fragen nach der Korrosionsart nicht vollständig beantworten. Eigene Untersuchungen haben an Anfang der Versuche bei einer Probe gezeigt, dass in den fluidführenden Absorber-Rohren (Modellabsorber) aus Aluminium Lochfrass auftreten kann.

Am SPF wurde versucht mit einem Labortest in einer Laboranlage und einem Feldversuch in einer Feldanlage eine verlässlichere Aussage zu den folgenden Fragen finden zu können:

- Wie müsste ein Test aussehen, mit dem das Auftreten von Korrosion z.B. in Form von Lochfrass bei der Kombination verschiedener, metallischer Materialien und Fluide im Solarkreis überprüft werden kann?
- Mit welchen Kombinationen von Materialien und Fluiden in einem Solarkreis kann Korrosion ausgeschlossen werden oder zumindest so stark reduziert werden, dass damit eine Anlage über ihre erwartete Lebensdauer sicher betrieben werden kann?

In den folgenden Abschnitten werden die Vorgehensweise bzw. die Methodik und die Experimente zur Beantwortung dieser Fragestellungen aufgezeigt. Dazu ist der Aufbau einer Labo-rapparat sowie jener einer Anlage auf dem Labordach des SPF mit Flachkollektoren – einer Feldanlage - beschrieben. Mit dieser Feldanlage soll ein Feldversuch emuliert werden. Resultate zu den Untersuchungen werden präsentiert und am Schluss Empfehlungen abgegeben.

Aufbau der Apparaturen

Laboranlage: Eine Apparatur für Versuche an Modellabsorbern wurde in Zusammenarbeit mit der Industrie aufgebaut. Dieser Aufbau bildet eine einfache thermische Solaranlage ab, wobei der Wärmeeintrag in den Absorber mit einer um 45° geneigten Heizplatte von unten in das Absorberrohr erfolgt. Dabei wurde davon ausgegangen, dass dieser Wärmeeintrag von unten sich nicht vom Wärmeeintrag von oben unterscheidet². In Abb. 1 links ist der Aufbau in einer CAD-Zeichnung dargestellt und die Abb. 1 rechts zeigt den Mäanderrohr-Modellabsorber mit Anschluss am Fluid-Eintritt.

¹ Siehe Kupfer- und Aluminiumpreise bei Westmetall (<http://www.westmetall.com/de/markdaten.php>) (16.11.2017)

² Diese Annahme müsste in weiteren Versuchen bewiesen werden, da das Fluid der Gravitation ausgesetzt ist und daher beim Phasenübergang flüssig – dampfförmig die Flüssige Phase immer unten liegt.

Die Apparatur ist mit Sensoren für Temperatur und Druck sowie einer entsprechenden Messdatenerfassung ausgerüstet. Als hohe (degenerative) Belastung für eine thermische Solaranlage wird die Stagnation identifiziert. Dabei erreichen Felder mit Flachkollektoren Stagnationstemperaturen um 200 °C [2]. Da dieser Anlagenzustand in Betrieb über die Lebensdauer von 20 Jahren [3] zyklisch auftreten kann und auch als „normaler Betriebszustand“ angesehen wird, wurde für den Betrieb der Laborapparatur ein Hochtemperatur-Niedertemperatur Zyklus mit einer Zykluszahl von 600 festgelegt.

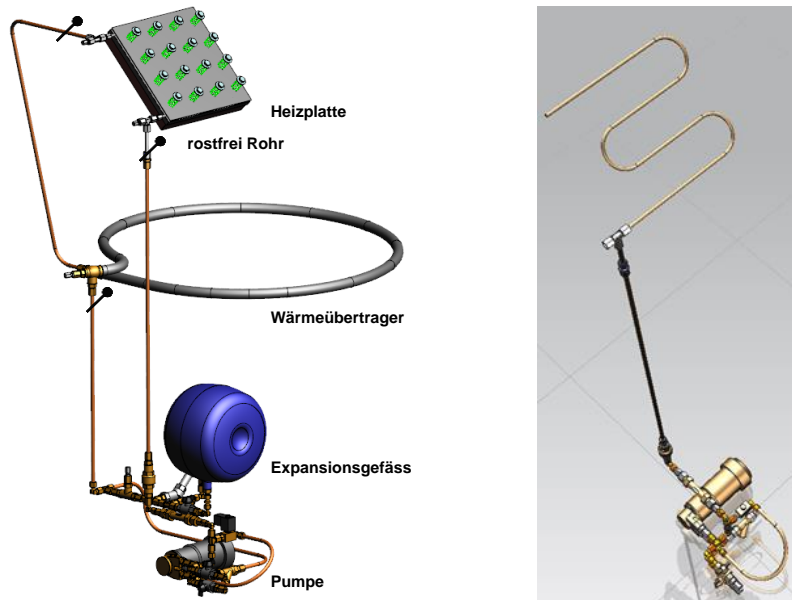


Abb. 1: Laborapparatur zu Versuchen mit Modellabsorbern aus Aluminium (links). Die Anlage ist mit Sensoren und einer Datenerfassung ausgerüstet. Der Modellabsorber ist zwischen zwei Aluminiumplatten auf der Heizplatte montiert. (rechts) Darstellung des Anschlusses der Kupfer-Rohrleitung und einem Rohr-Zwischenstück aus rostfreiem Stahl an das Aluminium-Mäander-Rohr. Die Rohranschlüsse bei Mäandereintritt und Mäanderaustritt aus rostfreiem Stahl dienen der elektrochemischen Entkopplung.

In Abb. 2 ist der Verlauf der Temperaturen in Funktion der Zeit skaliert über 2 Zyklen dargestellt. Mit der Annahme einer nach Arrhenius verlaufenden Degradation [4] und dem Vergleich zu für Solarfluide eingesetzten Testverfahren ASTM 1384 [1] ist die Zykluslänge auf 30 Min oder zum Teil auf 20 Min festgelegt worden, woraus eine Testdauer von rund 300h bzw. von 200h resultiert.

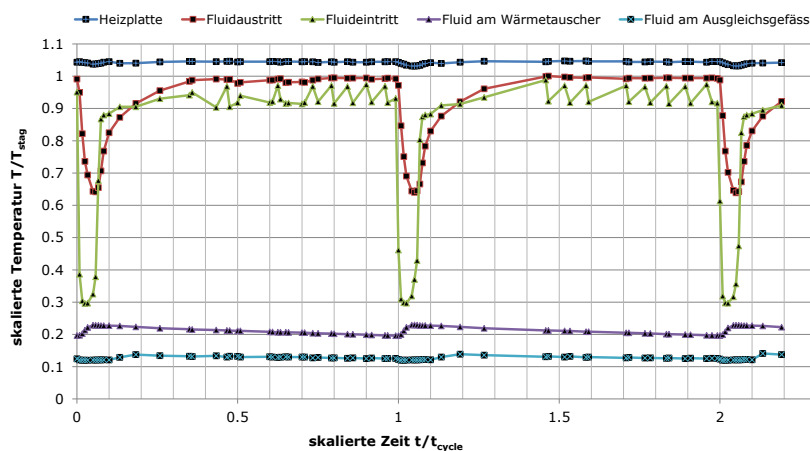


Abb. 2: Zwei Zyklen skalierte Temperaturen T/T_{stag} in Funktion der skalierten Zeit t/t_{cycle} . Mit den Modellabsorbern wurden die Versuche bei einer Stagnationstemperatur von $T_{\text{stag}}=200\text{ °C}$ durchgeführt. Die Zykluslänge wurde auf 20 Min festgelegt und die Zykluszahl in der Startphase auf 600. Wegen der steigenden Al Konzentration im Fluid beim Labortest mit Flachkollektoren wurde die Zykluszahl zwischenzeitlich auf 2400 erhöht und danach in weiteren Versuchen wieder auf 600 reduziert.

Der Betriebsdruck ist, mit dem entsprechenden Dampfdruck des Fluides bei 200 °C, jeweils auf 8 bar eingestellt worden. Bei der Dimensionierung der Laboranlage wurden die Dimensionen von thermischen Solaranlagen beliebiger Hersteller berücksichtigt, siehe Abschnitt Feldanlage. Wobei der Modellabsorber – ein Mäanderrohr mit 1.48 m Länge – die in einer realen Anwendung eingesetzten Durchmesser von 8x1 mm hat. Zudem ist Korrosion ein gekoppelter Vorgang mit Stoff-, el. Strom- bzw. Stromdichte und Wärmetransport. Daher wurden die Komponenten in der Laboranlage, welche mit dem Aluminiumabsorbers in elektrochemischen Kontakt sind, bezüglich der Flächen überdimensioniert. Die dem Fluid ausgesetzten Oberflächen von Aluminium, Kupfer und Stahl wurden in der Laboranlage mit einem Verhältnis von ca. 1:5:5 aufgebaut. Für Versuche mit einem Flachkollektor wurde ein Labor-Teststand – wiederum eine einfache solar-thermische Anlage abbildend – aufgebaut.

Ergebnisse aus dem Labor

Insgesamt wurden Versuche mit mehr als 30 Mäanderrohren durchgeführt. In der überwiegenden Mehrheit verliefen die Zyklen ohne Leckage. Aber beim dritten Versuch gab es am Modellabsorberrohr bereits nach einer Versuchszeit von 48 Stunden ein Leck. Dieses befand sich nahe am Eintritt zum Absorberrohr mit 3 cm Abstand zum Heizplattenrand an der Unterseite des Rohres. Die Ursache dazu ist Entzinkung von Messing und die Diffusion von Zink an den Korngrenzen entlang in die Aluminiumrohrwand. Abb. 3 links zeigt eine Mikroskopieaufnahme in der die hellen Bereiche (Pfeil) das an den Korngrenzen in die Aluminiummatrix diffundiert Zink sichtbar ist und das mittlere Bild in Abb. 4 zeigt in der Rohrwandung ein Beispiel von Lochfrass, welcher in diesem Fall noch nicht zu einem Leck geführt hat. Das Schliffbild in Abb. 4 rechts zeigt dazu ein Beispiel einer Messing-Stützhülse als Zinkquelle bzw. wie die Entzinkung einer Messing Stützhülse nach entsprechender Exposition in Solarfluid bei 200 °C und ca. 48 Tagen aussehen kann.



Abb. 3: Schliffbilder an einem Aluminium Absorberrohr. An den Korngrenzen diffundiert Zink in das Aluminium hinein (links). Lochfrass auf der Fluidseite an einem Absorberrohr (Rohrwandstärke 1 mm) (Mitte). Schliffbild einer Messing Stützhülse, die am Austritt des Mäanderabsorbers montiert war und dabei die überwiegende Zeit einer Temperatur von $T=200\text{ °C}$ ausgesetzt war. Im Bild ist eine Entzinkung des Messings bis einer Tiefe von $40\mu\text{m}$ sowie Entzinkung an den Korngrenzen sichtbar. Die Stützhülse hatte eine Fluidexposition von ca. 1150 h (48 Tage) (rechts).

Ein dazu guter Hinweis kann aus einem Kontakt zu A. Parsi [4] des Deutschen Kupferinstituts in Düsseldorf, zur Löslichkeitsrate (g/h) von Zink in Funktion der Temperatur T und Zeit t von β -Messing in 15 %iger HCL sein. Werden jene Daten entsprechend aufgetragen und an die Punkte ein Fit nach Arrhenius gemacht, dann ist bereits ab einer Temperatur T von 70 °C bis 80 °C mit Entzinkung bzw. der Zinkkorrosion von Messing³ zu rechnen, Abb. 4.

³ Eine vertiefte Untersuchung mit Solarflüssigkeiten unterschiedlicher Glykol-Wasser-Mischungen und ev. Konzentration der Inhibitoren würde dies präzisieren, da die Löslichkeit von Zink in Solarfluiden nicht bekannt ist.

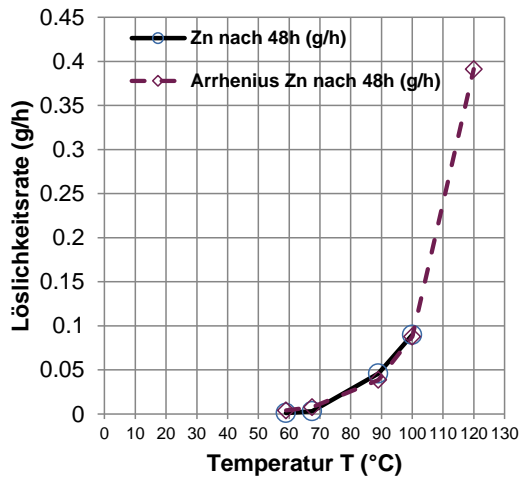


Abb. 4: Löslichkeitsrate (g/h) von Zink in Funktion der Temperatur T und Zeit t bei t=48h in einer 15%igen HCL-Lösung. Aufgetragen aus einem Diagramm von A. Parsi, Deutsches Kupferinstitut, Düsseldorf sowie ein Fit nach Arrhenius. Ab einer Temperatur T von 70 °C bis 80 °C beginnt die Zinkkorrosion (Entzinkung) von Messing.

Abb. 5 zeigt Mikroskopiebilder aus einer metallurgischen Untersuchung an einem Aluminiumrohr einer weiteren Korrosionsart. Nach einem weiteren Test mit mehr als 600 Zyklen in der Laborapparatur konnte an der Innenseite des Fluid führenden Rohres intergranulare Korrosion beobachtet werden. In diesem Versuch blieb der Modellabsorber dicht.

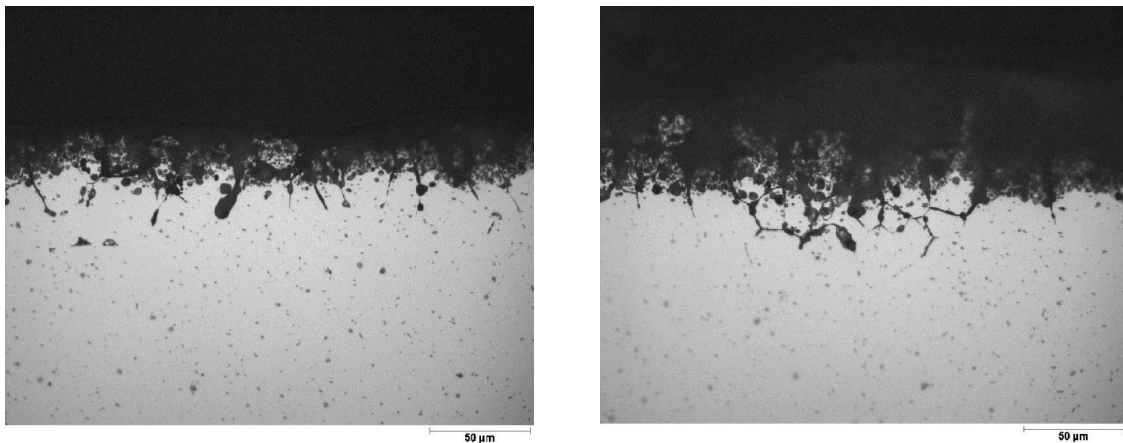


Abb. 5: Mikroskopieaufnahmen an einer Schnittstelle a = 140 mm vom Fluideintritt in das Aluminium-Rohr (Heizplattenseite). Das Bild zeigt intergranulare Korrosion an der fluidführenden Seite des Rohres.

Zusätzliche Laborversuche mit einem Flachkollektor, welcher ein Absorber mit Mäanderabsorber eingebaut hatte wurden in Zusammenarbeit mit einer Firma durchgeführt. Dabei ist die Zykluslänge gegenüber den Versuchen mit den Modellabsorbern auf 45 Min erhöht worden, die Zykluszahl blieb bei 600. Abb. 6 zeigt die vom Fluidhersteller gemessene Konzentration der Metalle Kupfer, Eisen, Zink und Aluminium im Fluid in Funktion der Zykluszahl. Der Fit an die Al-Konzentration [5] ergibt eine Sättigung des Al-Gehalts im Fluid bei ca. 2400 Zyklen, worauf in den Versuchen mit den Modellabsorbern die Zykluszahl auf 2400 erhöht wurde. Dies führte bei einem einzigen Versuch nach 1200 Zyklen zu einer Leckage, wiederum an der Seite des Rohres zur Heizplatte ca. 25 cm vom Fluideintritt entfernt. Nach weiteren Tests mit nachfolgenden, metallurgischen Untersuchungen durch den Aluminiumhersteller konnte die Zykluszahl wieder auf 600 reduziert werden, weil die Korrosionsprozesse verstanden wurden. Abb. 7 zeigt weitere Messresultate aus der Fluiduntersuchung. Eine deutliche Veränderung durch Abnahme ist nur bei der Restalkalinität sichtbar. Wobei da ein Fit an die Kurve ab ca. 370 Zyklen einen konstanten Wert ergibt. Ein Zusammenhang zwischen weiterhin steigender Al-Konzentration und konstanter Restalkalinität ist nicht ersichtlich⁴. Eher würde eine weitere Abnahme der Restalkalinität erwartet, da durch die Zunahme der Al-

⁴ Hier wäre zu prüfen, wie ein (neuer) Versuch aufgebaut sein müsste um den Zusammenhang erklärbar zu machen.

Ionen das Fluid weiter sauer werden kann. Die Dichte, die elektrische Leitfähigkeit sowie der pH-Wert des Fluides ändern sich im Bereich der 600 Zyklen nur unmerklich.

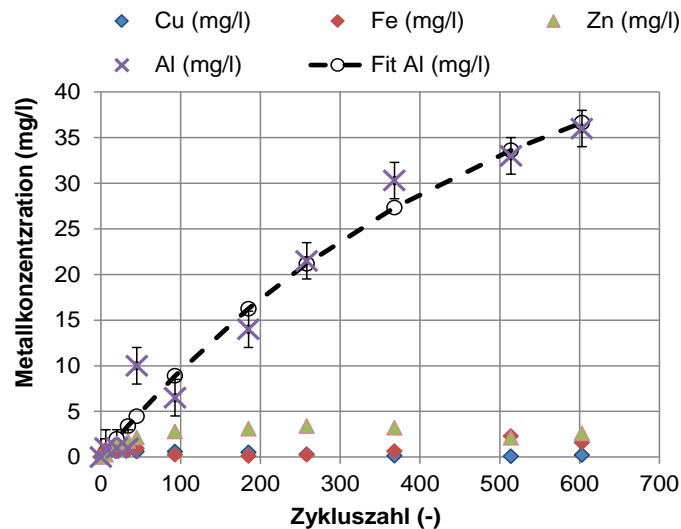


Abb. 6: Metallkonzentration im Fluid in Funktion der Zykluszahl. Die Konzentration von Al steigt auch bei 600 Zyklen noch an. Der Fit an die Al-Konzentrationskurve ergibt eine Sättigung bei einer Zykluszahl von 2400.

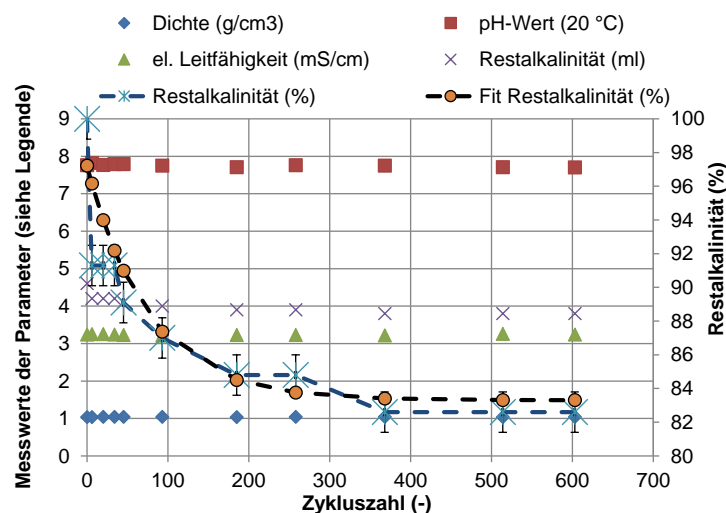


Abb. 7: Dichte, pH-Wert, elektrische Leitfähigkeit und Restalkalinität (Messung & Fit) des Fluides in Funktion der Zykluszahl (Versuch wie Abb. 6).

Für verschiedene Versuche wurde zudem eine pH-Sonde INPRO4260 von Mettler-Toledo beschafft und in die Anlage eingebaut um in-situ-Messungen des pH-Werte machen zu können. Zur Kalibrierung der pH-Sonde vor und nach den jeweiligen Messungen wurden technische Pufferlösungen mit pH=7 und pH=9.21 verwendet. Erste pH-Wert Messergebnisse an einem Fluid eines lokalen Herstellers zeigen erwartungsgemäss eine Schwankung in Funktion der Temperatur. Ein linearer Fit an die Messdaten ergab über 619 Zyklen mit einer Länge von 30 Min einen leichten Anstieg des pH-Werts über die Versuchszeit um $\Delta\text{pH}=0.19$. In diesem Versuch bleibt der pH-Wert im von Fluidherstellern angegebenen „sicheren“ Bereich von 8.3 bis 8.5 – sei es weil keine Korrosion stattfindet oder weil der Puffer die Korrosionsprodukte neutralisieren kann. Die ursprünglich vorgesehene Messposition der pH-Sonde – möglichst nahe am Fluidaustritt aus dem Absorber – wird nicht weiter beibehalten. Mit der Betriebsart im Versuch sowie der Position der Sonde zwischen Absorberaustritt und Eintritt zum Wärmeübertrager konnten allerdings die Temperaturschwankungen nicht verhindert werden. Weil die Sonde bei hohen Temperaturen erheblich schneller altert wurde nach Rücksprache mit dem Lieferanten der pH-Sonde entschieden, die Sonde wieder auszubauen

und auf die in-situ-Messung zu verzichten. Auf den Einbau einer pH-Sonde bei der nachfolgend beschriebenen Feldanlage wurde daher ebenfalls verzichtet.

Aufbau der Feldanlage: Zum Vergleich und einer Überprüfung der Ergebnisse aus den Laborversuchen wurde eine einfache thermische Solaranlage zur Warmwasserbereitung aufgebaut und mit Temperatur-, Durchfluss- und Druckfühler ausgerüstet. Diese Anlage steht für ein fiktives Wochenendhaus mit Belegung nur am Wochenende und liefert dazu einen Teil der Energie zur Aufbereitung des Warmwassers. Es wurde jedoch keine zusätzliche Wärmequelle zur Warmwasseraufbereitung eingebaut.

Die Auslegungsdaten für thermische Solaranlagen richten sich nach Energie- und Leistungsbedarf. Daraus ergeben sich (geometrische) Flächen- und Volumen-Verhältnisse der Fluid führenden Komponenten wie Aluminium-Absorber zum Rest der Anlage. Und diese wiederum haben einen Einfluss auf die Korrosion. Aluminium hat ein tiefes Standardelektrodenpotential und wird daher im Fluid-Loop einer Mischinstallation mit Kupfer, Messing und Stahl zur „Opferanode“. Zur Vereinfachung werden im Vergleich zwischen Labor- und Feldanlage nebst den Betriebsbedingungen nur noch die geometrischen Größen zum Aufbau unserer Solaranlage herangezogen. Dazu sind in Abb. 8 min. und max. Volumen sowie Wärmeübertrager-Fläche in Funktion der Absorber-Fläche von im Feld vorgeschlagenen Anlagengrößen angegeben. Die von uns aufgebaute thermische Solaranlage findet sich am linken Rand der Grafik in Abb. 8.

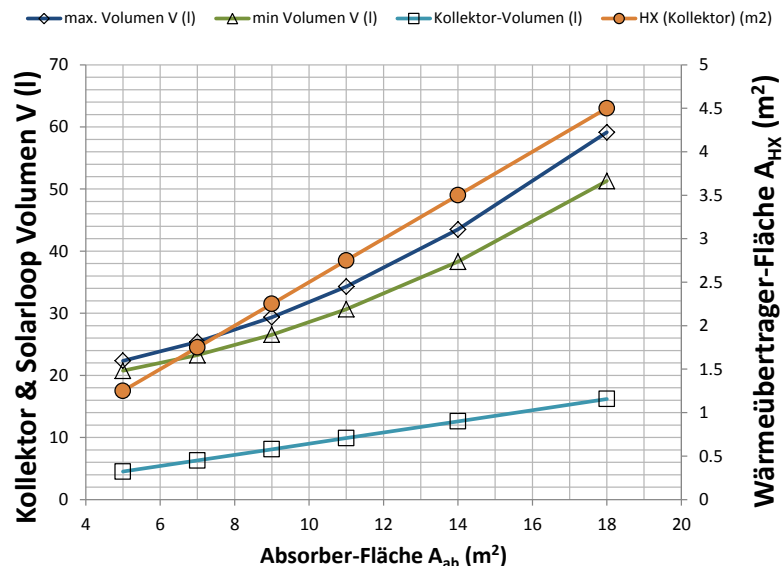


Abb. 8: Wärmeträgervolumen V (Kollektorfeld plus Solarkreis mit Rohrleitungen & Kollektoren) und Fläche des Wärmeübertragers A_{HX} in einer solar-thermischen Anlage in Funktion der Absorberfläche A_{ab} der gesamten Installation für ein Feld mit Flachkollektoren.

Die Fläche der Flachkollektoren welche mit Aluminium-Absorber bestückt sind, beträgt $A_K=4.2 \text{ m}^2$, dazu ist in Abb. 9 dargestellt wie die Kollektoren im Fluidkreis geschaltet sind, zudem ist in Abb. 9 ein Foto des Kollektorfeldes auf dem Labordach. Das Fluidvolumen der Kollektoren beträgt je $V_K=1.1 \text{ l}$, die Kupfer-Rohrleitungen zum und vom Kollektorfeld haben total eine Länge von $L=18 \text{ m}$ bei einem Durchmesser von $D_{RL}=12 \text{ mm}$. Dies ergibt ein (Fluid) Volumen der Rohrleitungen von $V_{RL}=2 \text{ l}$. Der Heisswasser-Speicher hat ein Volumen von $V_{Sp}=160 \text{ l}$. Dieser hat einen integrierten Wärmeübertrager mit einer Fläche $A_{HX}=0.75 \text{ m}^2$ und einem (Spiral-) Rohrleitungsvolumen von $V_{HX}=4.9 \text{ l}$. Damit beträgt das Fluidvolumen der Anlage $V=9.1 \text{ l}$ (ohne Expansionsgefäß). Um häufige Stagnationszustände (T_{stag}) zu provozieren wird ein Bedarfsprofil für Warmwasser mit einem Verbrauch von 140 l/Tag an den beiden Wochenendtagen definiert. In Abb. 10 ist die prozentuale Verteilung der 140 l/Tag pro Stunde über einen Tag dargestellt und die technische Umsetzung in der Anlage ist mit Magnetventilen realisiert worden. Der Solarregler hat als Führungsgröße die Temperaturdifferenz ΔT zwischen Kollektor- T_K und Speichertemperatur T_{Sp} ($\Delta T=T_K-T_{Sp}$).

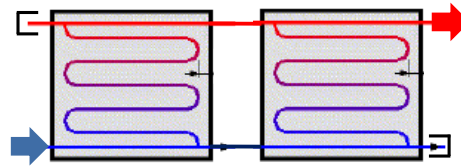


Abb. 9: Foto der thermischen Solarkollektoren auf dem Labordach (links). Skizze zu den Kollektoren mit Mäander-Absorbern aus Aluminium (rechts). Der Wärmeträger-Fluid Eintritt in das Kollektorfeld ist unten links und der Austritt oben rechts. Das Material der Rohrleitungen für Vorlauf und Rücklauf zum Speicher besteht aus Kupfer. Mit dem aus Baustahl gefertigten Wärmeübertrager im Speicher entsteht eine (Material-) Mischinstallation in welcher das Aluminium der Absorberrohre zur Opferanode wird. Zudem kann das Kollektorfeld bei Stagnation nicht entleeren.

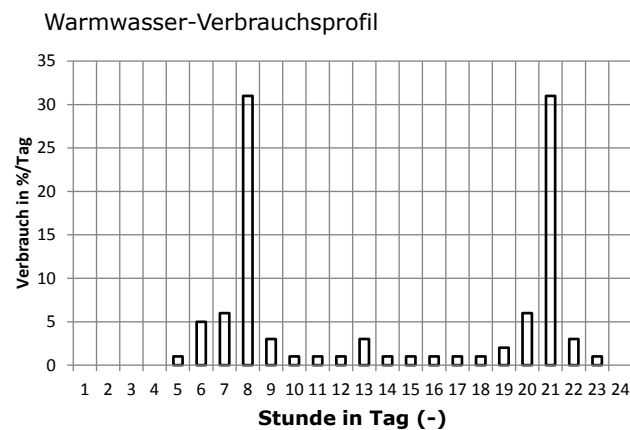


Abb. 10: Definiertes Verbrauchsprofil in % des Tagesverbrauchs je Stunde für Warmwasser. Im Test wird ein Verbrauch von 140 l pro Wochenendtag angenommen (4 Personen & 35 l pro Person). D.h. wegen der Absenz von Montag bis Freitag kein Bedarf von Warmwasser an den Werktagen.

Resultate aus dem Betrieb der Feldanlage: Die Anlage ist seit Februar 2015 in Betrieb. Während dieser Zeit wurden die Daten der Messfühler erfasst sowie in regelmässigen Abständen Fluidproben entnommen. Diese Fluidproben wurden dem Fluidhersteller zur Analyse zugeschickt. Dazu sind in den Abb. 11 und Abb. 12 Fotos der Fluidproben sowie in Abb. 13 Analyseergebnisse dargestellt.



Abb. 11: Foto der Fluidproben 0 bis 7. Eine Farbänderung ist deutlich sichtbar. Die Probe 0 als Referenzprobe ist direkt aus Transportbehälter entnommen (Anzahl Stagnationen siehe Abb. 13).

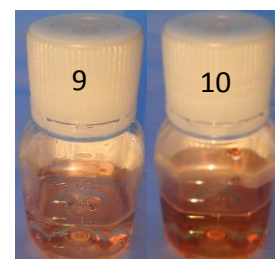


Abb. 12: Foto der Fluidproben 9 vom 21.03.2016 mit 111 Stagnationen und 10 vom 07.09.2016 mit 184 Stagnationen. Die Farbe des Wärmeträgers hat sich gegenüber der Ausgangsfarbe der Referenzprobe 0 deutlich verändert.

Zwar ist eine Änderung der Fluidfarbe der Probe 10, ausgehend von der Referenzprobe 0 aus dem Transportbehälter, deutlich sichtbar, aber eine Korrelation mit den in Abb. 13 aufgetragenen Werten der Fluidparameter kann nicht angegeben werden.

Der Verlauf der Fluidparameter Dichte und Brechzahl ist nahezu unverändert. Hingegen fällt auf, dass über die ersten 9 gezogenen Proben der pH-Wert bei 20 °C immer im Bereich von 8.3 und 8.4 liegt und in der Fluidprobe 10 auf den Wert 7.7 sinkt. Zudem steigt die Restalkalität in den Proben von 1.3 (ml 0.1M HCl/10ml) auf 1.6 an, Abb. 13 links. Weiter ist ein Rückgang des Aluminiumgehalts von 2 (µg/g) auf einen Wert tiefer als die Nachweisgrenze von 1 (µg/g) sichtbar, Abb. 13 rechts. Die Anlage ist aber nach wie vor ohne Leckage.

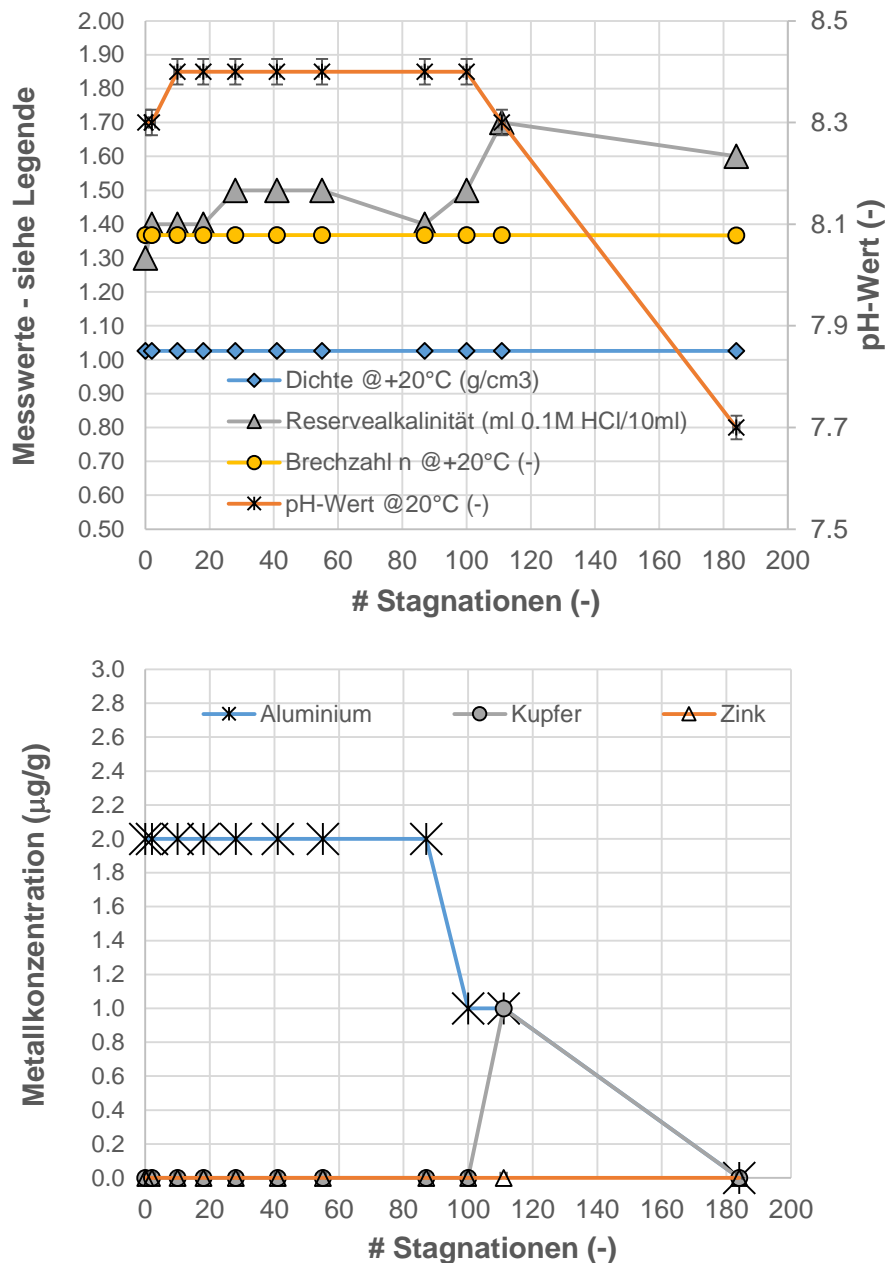


Abb. 13: Dichte, Reservealkalität, Brechzahl und pH-Wert des Wärmeträgers (oben) sowie Metallgehalt Aluminium, Kupfer, Zink im Wärmeträger (unten), je in Funktion der Anzahl Stagnationen. Die Analyse wurde vom den Hersteller durchgeführt.

Die Absicht ist, dass durch die Wahl des Bedarfsprofils des Warmwassers eine hohe Anzahl Stagnationszustände erreicht wird. Dazu ist in Abb. 14 für das Jahr 2016 der Temperaturverlauf der Temperaturfühler S1-T.Kollektor (Austritt), S2-T.SP.unten (Warmwasserspeicher

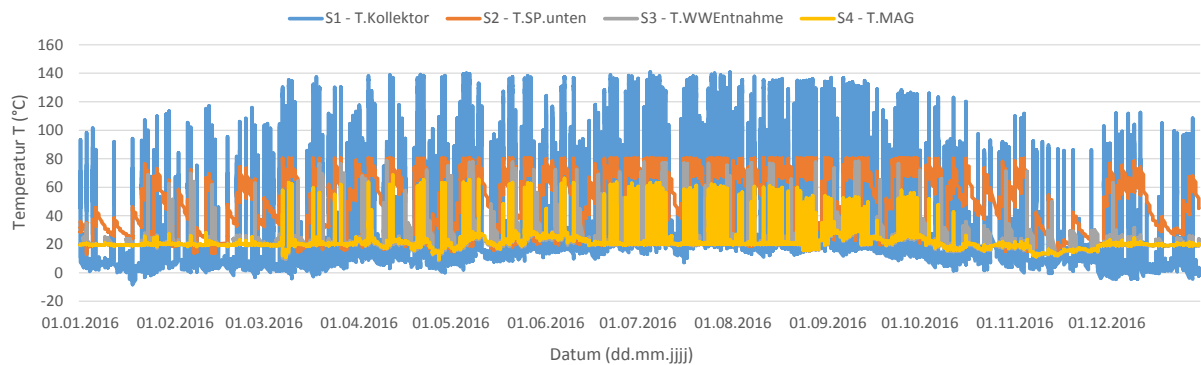


Abb. 14: Temperaturverlauf im Jahr 2016 der Fühler S1-T.Kollektor (Austritt), S2-T.SP.unten (Warmwasserspeicher unten), S3-T.WWEntnahme (Austritt Warmwasserspeicher) und S4-T.MAG (Eintritt Membranausgleichsgefäß). Stagnation (Anzahl 95) tritt bei S1-T.Kollektor *hoch* und gleichzeitig S4-T.MAG *hoch* auf. Im Juli und August treten Stagnationen gehäuft auf.

unten), S3-T.WWEntnahme (Austritt Warmwasserspeicher) und S4-T.MAG (Eintritt Membranausgleichsgefäß) aufgetragen. Mit T_{stag} im Bereich von 140 °C am Kollektorausritt (S1-T.Kollektor) ist diese allerdings rund 60 °C tiefer im Vergleich zum Mittelwert von 200 °C bei 20 beim SPF getesteten Kollektoren [2].

Die Anzahl Stagnationen beträgt 95 und wird bei S1-T.Kollektor *hoch* und gleichzeitig S4-T.MAG *hoch* registriert. Im Juli und August treten Stagnationen gehäuft auf. In Abb. 15 ist der Temperaturverlauf für den 4. Juli 2016 separat dargestellt und da geht die Anlage um 14:10 Uhr in den Stagnationszustand. Tabelle 1 gibt eine Zusammenfassung über die Jahre zur Stagnationszeit und Anzahl. Dabei fällt 2017 auf, dass die Anlage erheblich weniger Zeit in Stagnation war obwohl 78 an der Zahl nicht wenige erfolgten. Kommt hinzu, dass die maximale Temperatur T_{stag} nur noch bei rund 120 °C liegt. Diese tiefere Stagnationstemperatur hat folgende zwei Gründe: 1. die eingesetzte Glykol-Wasser-Mischung hat bei Normaldruck einen Siedepunkt⁵ von 103 °C und 2. durch die Entnahme der Fluidproben sank der Druck⁶ auf das Fluid kontinuierlich ab.

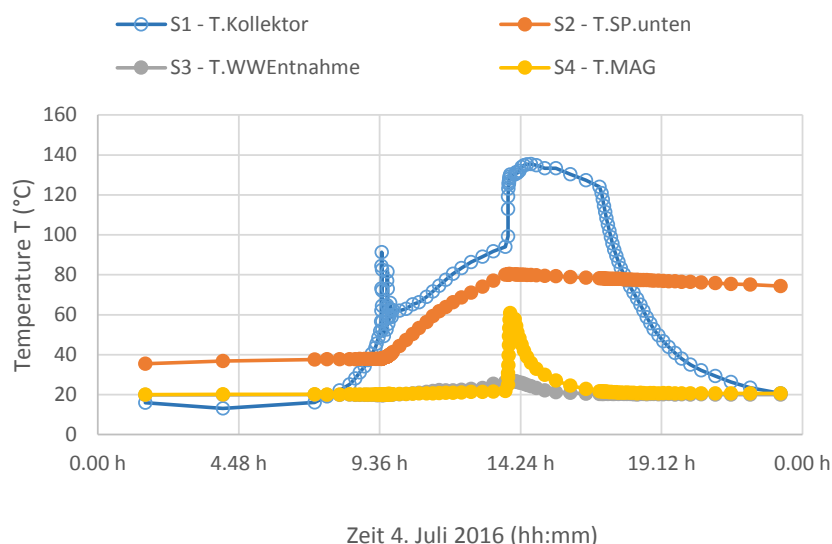


Abb. 15: Temperaturverlauf am 4. Juli (Montag) im Jahr 2016 der Fühler S1-T.Kollektor (Austritt), S2-T.SP.unten (Warmwasserspeicher unten), S3-T.WWEntnahme (Austritt Warmwasserspeicher) und S4-T.MAG (Eintritt Membranausgleichsgefäß). Die Anlage geht um 14:10 Uhr in Stagnation.

⁵ Siedepunkt (°C) der Glykol-Wasser-Mischung in Funktion des Glykol-Anteils (Vol.-%)

⁶ Druck am Expansionsgefäß minus hydrostatischer Druck zum obersten Punkt – Kollektorausritt.

Tabelle 1: Stagnationszeit und Anzahl der Stagnation.

Jahr	Zeit (h)	Anzahl (-)	Bemerkung
2015	272	101	Betrieb ohne Störung; T _{stag} rund 140 °C
2016	287	95	Betrieb ohne Störung; T _{stag} rund 140 °C
2017	(6.5)	(78)	Leck durch lose Verschraubung am Kollektorausstritt; T _{stag} rund 120 °C
2018	-	-	Die Anlage wird im 2018 weiter betrieben

Weiter wurde im Laufe des August 2017 die Verschraubung der Rohrleitungsverbindung an der Feldanlage am Kollektorausstritt undicht – ein Teil des Wärmeträgerfluides ging verloren - und die Anlage funktionierte ab Ende August nicht mehr. In der Folge wurde die Anlage entleert und wieder dicht gemacht, mit neuem Fluid befüllt und wieder in Betrieb gesetzt. In der nun folgenden Betriebsperiode werden wieder Fluidproben gezogen und dem Fluidhersteller zur Analyse zugeschickt.

Bewertung & Ausblick

Korrosionsuntersuchung an thermischen Solaranlagen sind langfristige Aufgaben. In den Laborversuchen wurde Aluminium für fluidführende Komponenten wie Absorber-Rohre eingesetzt. Nach kurzer Versuchsdauer konnte *Lochfrass* als Korrosionstyp beobachtet werden. Die Ursache dazu ist die Diffusion von Zink – Zinkkorrosion von Zinkquellen wie Messing – an Korngrenzen im Aluminium und die daraus folgende Schwächung der Rohrwandung. Als weitere Korrosionsart wurde die intergranulare Korngrenzen-Korrosion beobachtet. Auf eine Weiterführung der in-situ pH-Wert-Messung wurde verzichtet, da dieser Informationsgewinn aus der laufenden Apparatur unzureichend ist.

Durch die Entnahme von Fluidproben an der Feldanlage sank der Druck im Fluidkreis und die Stagnationstemperatur – die Siedetemperatur des Fluides – sank von 140 °C auf 120 °C. Aber die auf dem Labordach aufgebaute Feldanlage lief bis Ende August ohne Leck. Danach trat durch eine lose Verschraubung beim Austritt aus dem Kollektorfeld Flüssigkeit aus dem Wärmeträgerkreis und die Anlage funktionierte nicht mehr. Die Anlage wurde daraufhin entleert, die Verschraubung an der Anlage abgedichtet, die Anlage wieder befüllt sowie wieder in Betrieb gesetzt.

Auf Grund der bislang erreichten Ergebnisse – insbesondere auch durch die Untersuchungen durch den Aluminium- und der Fluidhersteller - können nun folgende Empfehlungen zur nahezu Verhinderung von Korrosion in Fluid führenden Bauteilen aus Aluminium von thermischen Solaranlagen gemacht werden:

- Wärmeträgerfluid mit entsprechenden Inhibitoren für Aluminium.
- Messing nicht mit Aluminium direkt in Kontakt.
- Messing nur an Stellen verbaut, wo Temperaturen tiefer als ca. 80 °C auftreten (Entzinkung von Messing).
- Kupfer und Aluminium durch rostfreien Stahl – Rohrstück – trennen.
- Verarbeitung ohne zinkhaltige Lötmittel.
- Verarbeitung ohne chlorhaltige Flussmittel.
- Verhindern von Sauerstoff.

Wie eingangs erwähnt, sind Korrosionsuntersuchen zeitlich aufwendig und eine komplette Verhinderung der Degradation ist nicht zu erreichen. Die thermische Solaranlage soll jedoch in ihrer Lebensdauer ohne Leckagen betrieben werden können.

Aus diesem Blickwinkel gesehen sind unsere Untersuchungen nicht abschliessend aber hinreichend. Trotzdem wird die Feldanlage weiterhin betrieben. Eine Weiterführung der Arbeiten im Labor mit vertiefter Fragestellung wäre zu prüfen.

Referenzen

- [1] ASTM 1384 D. Standard Test method for Corrosion Test for Engine Coolants in Glassware. ASTM International, 100 Barr harbour Drive, PO Box C700, West Conshohocken, PA 19428-2959, United States.
- [2] Paul Gantenbein, Elimar Frank Mattias Rommel. Standard on solar fluids. Procedure for the assessment of the stability of glycol based Solar Heat Transfer Fluids and the Degradation of Fluid Containment Component Materials in Solar Thermal Heating and Cooling Systems. A Laboratory Life Time Assessment Procedure. Solar Certification Fund SCF, 2012.
- [3] VDI 2067 Economic efficiency of building installations - Fundamentals and economic calculation ("service life time" of flat plate and vacuum tube collectors).
- [4] A. Parsi. Persönliche Mitteilung.
- [5] Dong Chen, Kerry J. Howe, Jack Dallman, Bruce C. Letellier. Corrosion of aluminium in the aqueous chemical environment of a loss-of-coolant accident at a nuclear power plant. Corrosion Science 50 (2008), 1046-1057.