

DGS Solarthermie Abendvortrag

Referent: Oskar Wolf



Solarflüssigkeiten als Wärmeträger Anforderungen und Umweltverträglichkeit

Referent: Oskar Wolf



Oskar K. L. Wolf

- Maschinenbautechniker (RDF) und Fachwirt für dezentrale Energietechnik
- Seit 1996 Berufserfahrung in der Solarbranche
- Beratung, Projektabwicklung, Qualitätssicherung, Weiterbildung und Gutachtertätigkeit
- Deutsche Gesellschaft für Sonnenenergie (DGS), Landesverband Franken e.V.
- Vorsitzender Arbeitskreis RAL GZ 966 Ausführung im Verein zur Gütesicherung von Solarenergieanlagen e.V.

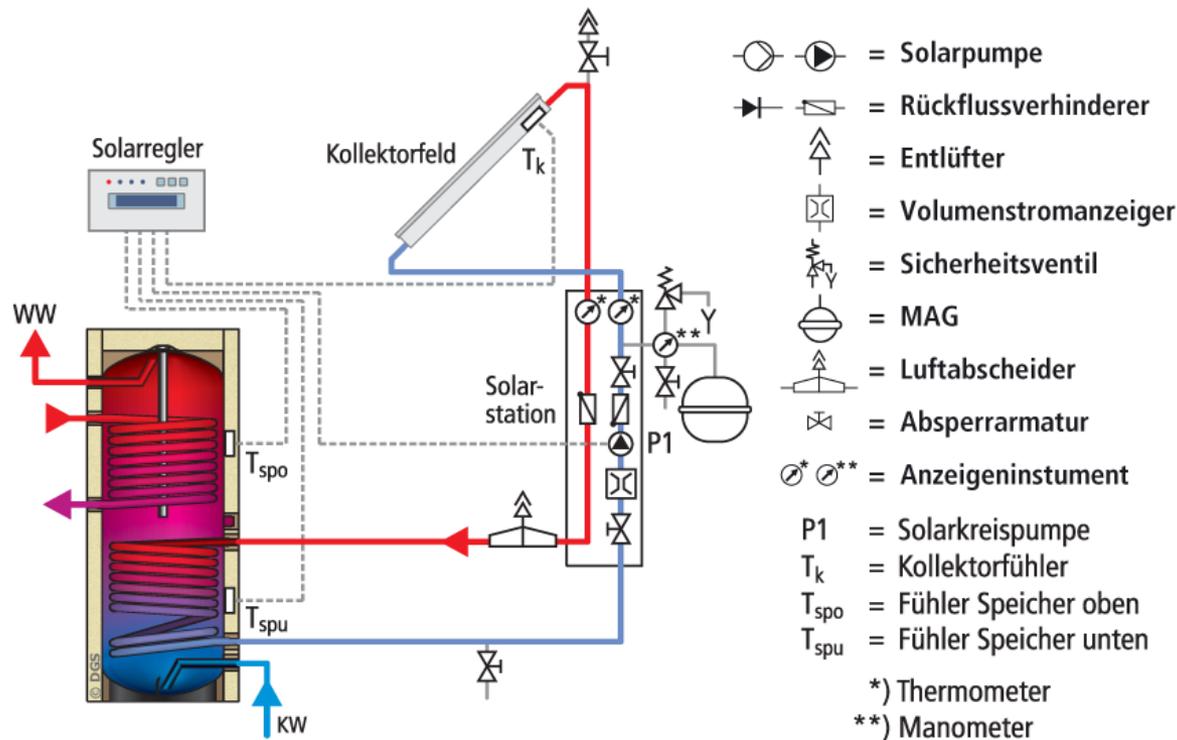


**Deutsche Gesellschaft für
Sonnenenergie (DGS)
Landesverband Franken e.V.**



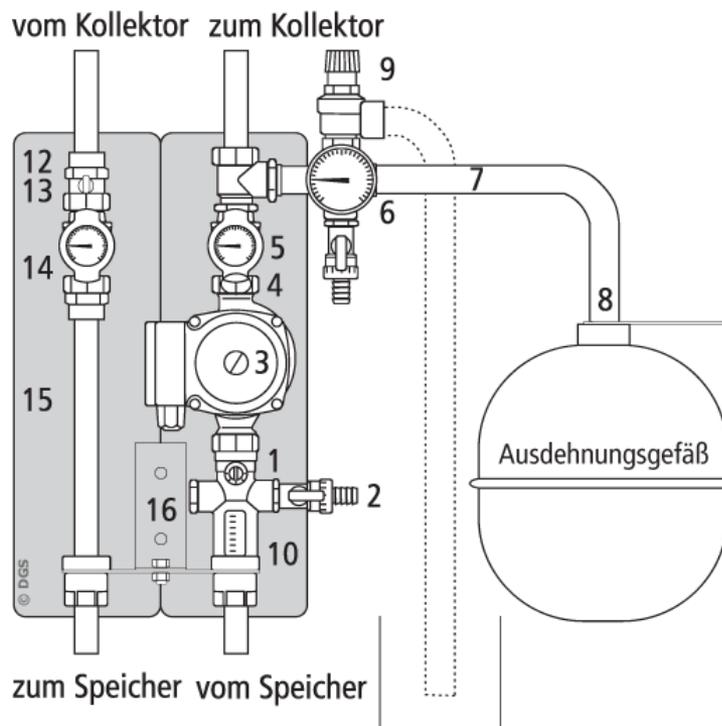
Solarflüssigkeiten als Wärmeträger

Solarkreis - Anlagenschema Solare
Warmwasserbereitung
mit Komponenten



Solarflüssigkeiten als Wärmeträger

Solarkreis - Solarstation



Im Rücklauf

- 1 Absperrorgan
- 2 KFE-Hahn
- 3 Umwälzpumpe
- 4 Schwerkraftbremse
- 5 Thermometer
- 6 Manometer
- 7 Panzerschlauch
- 8 Gefäßanschlusskupplung
- 9 Sicherheitsventil
- 10 Durchflussmesser

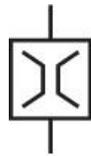
Im Vorlauf

- 12 Klemmringverschraubung
- 13 Absperrorgan
- 14 Thermometer
- 15 Vorlaufrohr mit Halterung zum Rücklauf
- 16 Wandhalterung



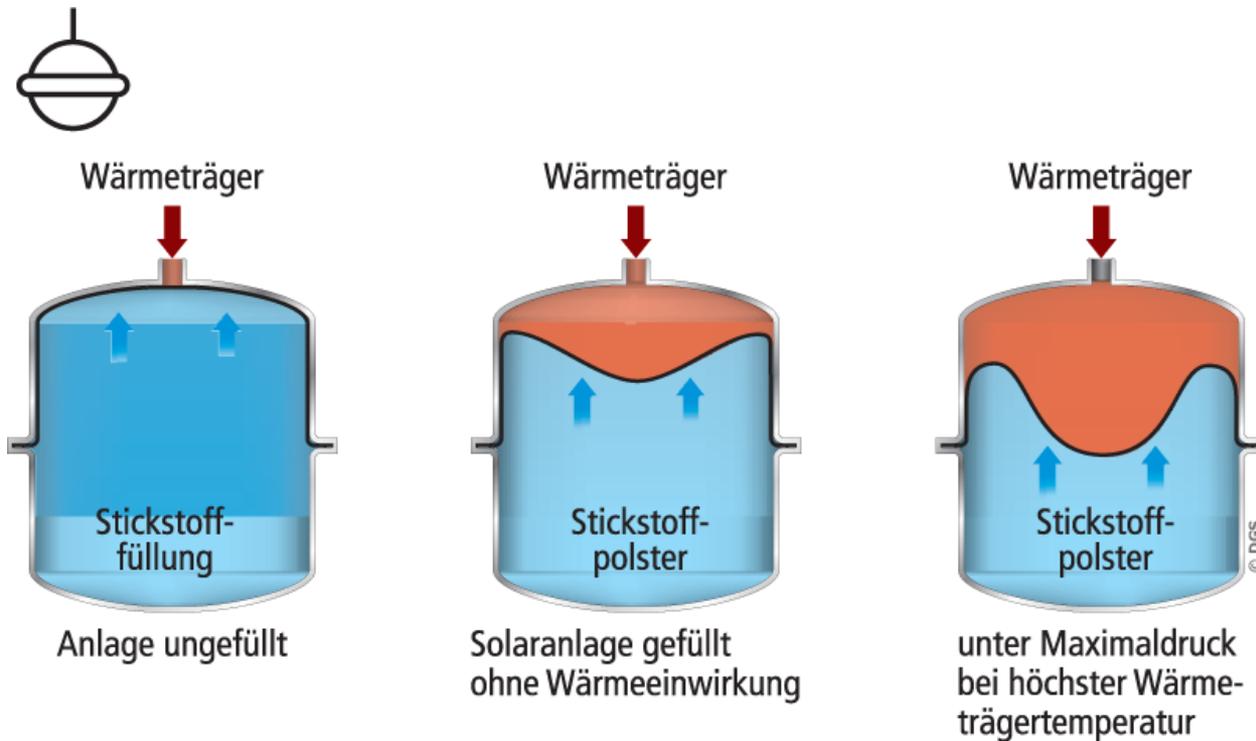
Solarflüssigkeiten als Wärmeträger

Solarkreis – Hydraulischer Abgleich



Solarflüssigkeiten als Wärmeträger

Solarkreis - Membranausdehnungsgefäß



Solarflüssigkeiten als Wärmeträger



- Temperaturüberschreitung

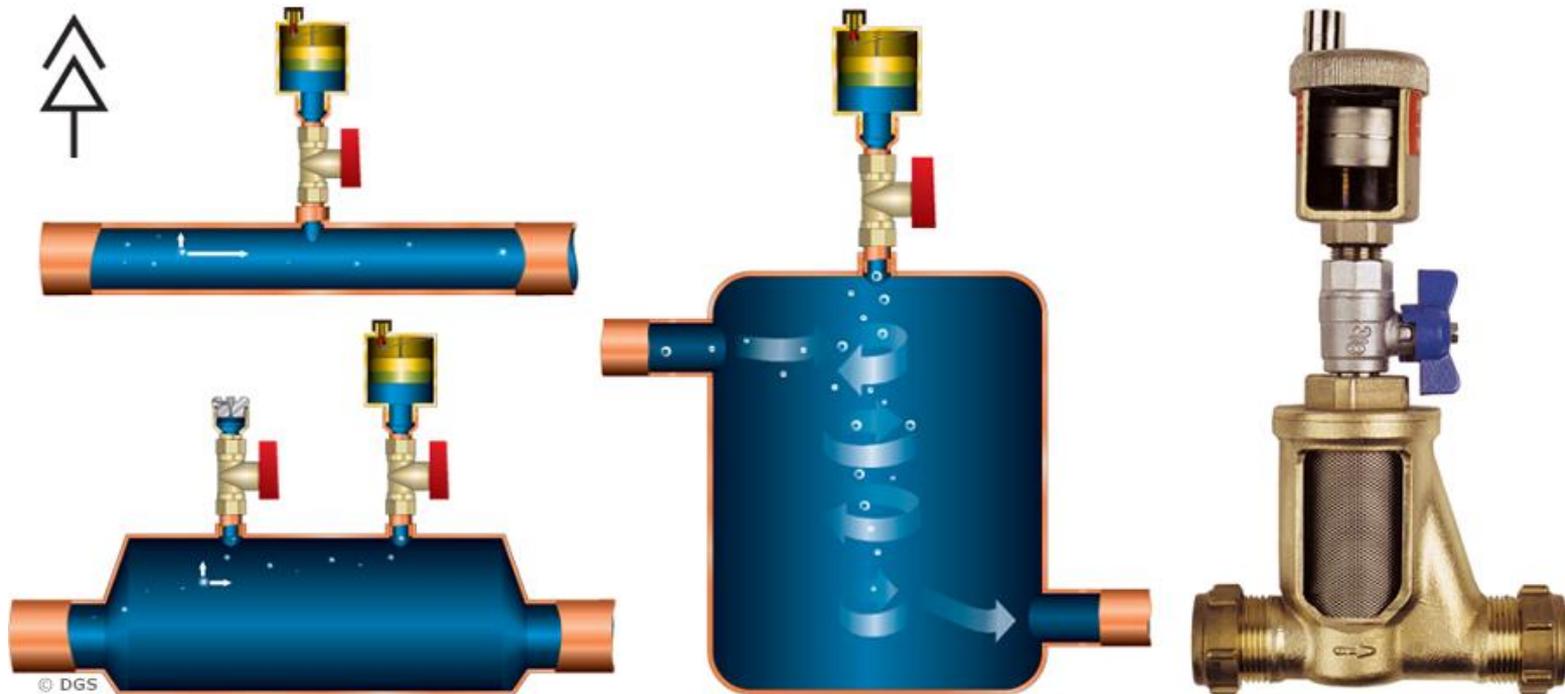


- ungeeigneter Entlüfter



Solarflüssigkeiten als Wärmeträger

Solarkreis - Automatikentlüfter, Handentlüfter, Absperrventil, Luftabscheider



© DGS



Solarflüssigkeiten als Wärmeträger



durch mangelhaften Entlüfter



Solarflüssigkeiten als Wärmeträger

Hohe Dampfdissipationen



Solarflüssigkeiten als Wärmeträger



Solarflüssigkeiten als Wärmeträger

Einen großen Anteil an dem optimalen Betrieb einer Solarthermieanlage hält die richtige Mischung der Solarflüssigkeit. Natürlich ist darauf zu achten, daß das Gemisch nicht einfrieren kann. Zu große Anteile des Frostschutzes können aber den Wärmetransport vermindern und so einen höheren Stromverbrauch der Solarpumpe bewirken.

Es gibt Fertiggemische mit der richtigen Zusammensetzung. Das Mischverhältnis ist mit entsprechenden Meßgeräten zu überprüfen.

Bereits beim Spülen und Abdrücken der Anlage ist ein Fertiggemisch zu verwenden.



Solarflüssigkeiten als Wärmeträger



Solarflüssigkeiten als Wärmeträger

Spezial-Wärmeträger für Solaranlagen mit Vakuumröhrenkollektoren
Special Solar Heat Transfer Fluid for Vacuum Tube Collector System
Caloporteur Spécial pour Systèmes Solaires
avec des Capteurs à Tubes Sous Vide

Kein Gefahrgut gemäß GGVS/GGVE
Not dangerous good acc. ADR/RID
Produit non dangereux selon ADR/RID

Fertigmischung - Kälteschutz -28 °C
Product ready-to-use - Frost protection -28 °C / -18.4 °F
Produit prêt-à-l'emploi - Protection antigel -28 °C

NUR UNVERDÜNNT EINSETZEN!
USE UNDILUTED ONLY! NE PAS DILUER!

Sicherheitsratschläge

Enthält Propylenglykol - nicht gesundheitsschädlich. Darf nicht in die Hände von Kindern gelangen. Berührung mit den Augen und der Haut vermeiden. Bei Verschlucken Mund ausspülen, viel Wasser nachtrinken, evtl. ärztlichen Rat einholen und Etikett vorzeigen.



Solarflüssigkeiten als Wärmeträger

Faustformel für den pro Liter Solarflüssigkeiten erhaltenen **Energiegewinn** :

$$\Delta E \text{ [Wh/l]} = \text{Dichte [g/l]} * \text{Wärmekapazität [J/(g K)]} * (T_V - T_R) / 3600$$

Dabei sind

TV: = Vorlauf-Temperatur,

TR: = Rücklauf-Temperatur,

Dichte: = Dichte der Solarflüssigkeit,

Wärmekapazität: = Wärmekapazität der Solarflüssigkeit

Typische Werte für [Propylenglykol-Wasser-Additive] – „Dreistoff-Gemische“:

Dichten: von 990 bis 1050 g/cm³

Wärmekapazitäten: von 2,5 - 3,8 J/(g K)

Wärmekapazität reines Wasser: 4,2 J/(g K) – das ist die „Messlatte“

Propylenglykol / Wasser (50/50 Vol.-%): 3,5 J/(g K)

Technische Produkte: Vielstoff-Gemische, bei denen die Additive aber nur wenige Vol.-% ausmachen.



Solarflüssigkeiten als Wärmeträger

Die Leitsubstanz (= prototypische Substanz) für solare Wärmeträgerfluide

- **Propylenglykol** = 1,2-Propandiol = $C_3H_8O_2$
- **Vorteile:**
 - Gut mit Wasser mischbar
 - human- und ökotoxikologisch unbedenklich
 - In Gemischen mit Wasser nicht brennbar
 - Vernachlässigbare Korrosivität gegen Stahl und Kupfer – jedoch nicht gegen Zink-Legierungen!



Solarflüssigkeiten als Wärmeträger

- **Nachteile:**

- auch in wässrigen Gemischen chemisch abbaubar („oxidierbar“), insbesondere bei Anwesenheit von O₂, Fe(II/III)-Salzen, Cu(II)-Salzen und in Kontakt mit Verzunderungen (i.e. Cu₂O, Kupfer(I)-oxid) aus Lötstellen (Kupfer- und Messingwerkstoffe!)
- Auch in wässrigen Gemischen bei typischen Stagnationstemperaturen thermisch abbaubar
- Kohlenstoffquelle für Mikroorganismen und Algen (!)

- **Alternativen:**

- niedrigschmelzende, synthetische Elektrolyte – „Ionische Flüssigkeiten (ionic liquids, IL´s)“



Solarflüssigkeiten als Wärmeträger

Oxidativer Abbau von Solarfluiden

- am Beispiel der Leitsubstanz **Propylenglykol** = 1,2-Propandiol = $C_3H_8O_2$ = ein Diol = „zweiwertiger *Alkohol*“
- **pH-Wert –abhängige RedOx-Chemie:**
Sauerstoff (O_2) + Propylenglykol ($C_3H_8O_2$) + Wasser (H_2O) → Aldehyde + Carbonsäuren + (...)
 - Aldehyde: „Geruchsbildung“ (meist stechend)
 - Carbonsäuren: Milchsäure, Oxalsäure, Essigsäure, Ameisensäure
 - (...): weitere Produkte aus der Reaktion der Stoffe untereinander und mit den Werkstoffen!
 - Erhöhung der Säurezahl (SZ)! Einfache qualitative und quantitative Bestimmungen möglich



Solarflüssigkeiten als Wärmeträger

- **teilweise Abhilfe:**

- Säureregulatoren
- Sauerstoff- Abfang mit zugesetzten chemischen Verbindungen
- Abfang von löslichen Metall-Ionen (Komplexbildner)

- **Vermeidbarkeit?**

- unter den typischen Betriebsbedingungen **prinzipiell nicht vermeidbar** – zeitabhängige Entwicklungen: je länger die Anlage mit einer gegebenen Füllung läuft, desto mehr Oxidationsprodukte häufen sich an – auch unter regulären Betriebsbedingungen!



Solarflüssigkeiten als Wärmeträger

Thermischer Abbau von Solarfluiden

- am Beispiel der Leitsubstanz **Propylenglykol** = 1,2-Propandiol = $C_3H_8O_2$ = ein Diol = „zweiwertiger *Alkohol*“

- **pH-Wert und Temperatur –abhängige Polymerisations-Chemie:**

Propylenglykol ($C_3H_8O_2$) + Wasser (H_2O) + Abbauprodukte → Harze + „Polymere“ + „Teer“

- Harze: Effekt 1 – Ablagerungen, Korrosionsbeschleunigung

- Polymere: Effekt 1- allg. Erhöhung der Viskosität

- Teer: Effekt 1 – Ablagerungen, Korrosionsbeschleunigung, Zusammenbruch Pumpleistung !



Solarflüssigkeiten als Wärmeträger

- **Abhilfe:**

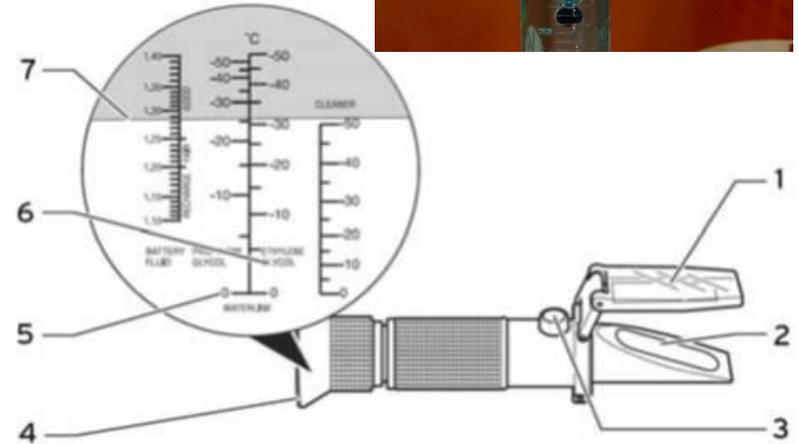
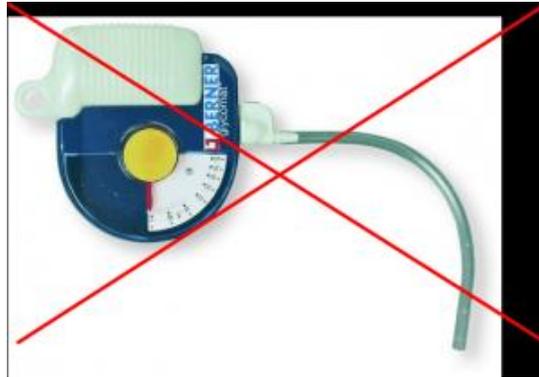
- Temperaturkontrolle
- Vermeidung von Stagnations-Zuständen

- **Vermeidbarkeit ?**

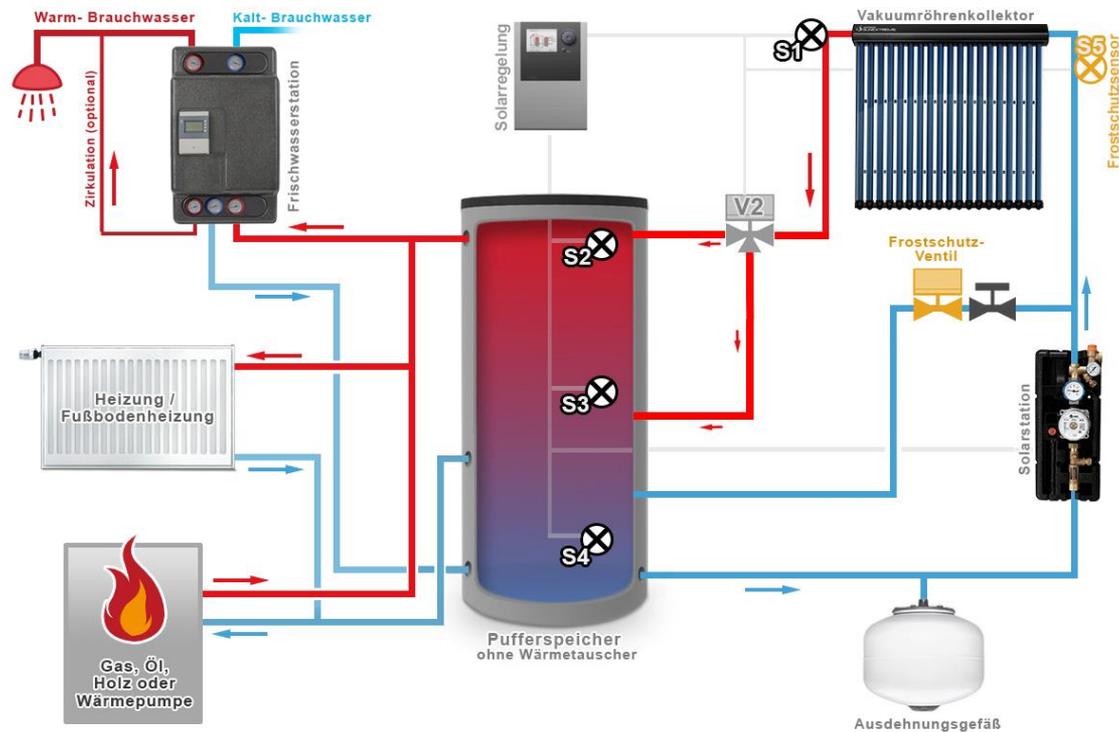
- unter den typischen Betriebsbedingungen (Vorkommen von Stagnationsereignissen!) **nur bedingt abzumildern** – zeitabhängige Entwicklungen: je öfter die Anlage in Stagnation gerät, desto mehr Polymerisationsprodukte häufen sich an – in der Praxis also auch unter „regulären“ Betriebsbedingungen



Solarflüssigkeiten als Wärmeträger



Solarflüssigkeiten als Wärmeträger



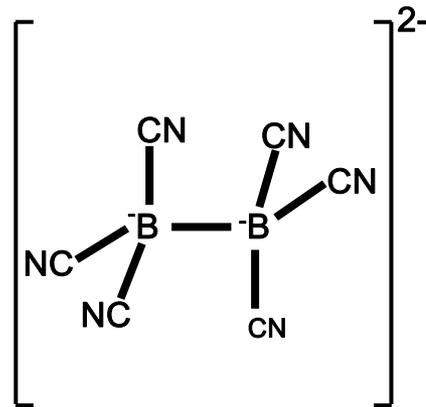
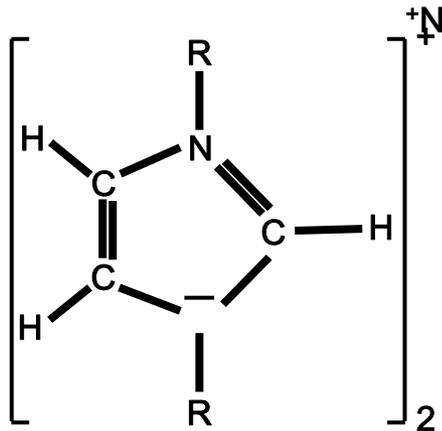
Solarflüssigkeiten als Wärmeträger

Solarfluide aus der chemischen Forschung – Ionische Flüssigkeiten

- **aktuelles Beispiel (2015):** Imidazolium Hexacyanodiboranat = $[\text{Im}]^+_2[\text{B}_2(\text{CN})_6]^{2-}$ = ein „bei RT geschmolzenes Salz“ = eine ionische Flüssigkeit

- **Struktur-Eigenschafts-Beziehungen:**

Molekül-Kation [Imidazolium-Kation] / anorganisches Anion [Diboranat-Anion]



Sdp.: Zers. > 300 °C
Stabilität in H₂O:
bis 180 °C kein Abbau
Wärmekapazität: n.b.

Solarflüssigkeiten als Wärmeträger

- **Physikochemische Prinzipien:**

- die Coulomb-Wechselwirkung (Anziehung zwischen positiver und negativer Ladung) findet zwischen voluminösen Molekül-Ionen statt – deswegen bei RT flüssiges Salz – deswegen kein nennenswerter Eigen-Dampfdruck im thermischen Stabilitätsbereich!

- mischbar mit H_2O , mit molekularen Lösungsmitteln, mit anderen ionischen Flüssigkeiten!



Solarflüssigkeiten als Wärmeträger

Solarfluide der chemischen Forschung – Ionische Flüssigkeiten

- am aktuellen Beispiel Imidazolium Hexacyanodiboratanat = $[\text{Im}]^+_2[\text{B}_2(\text{CN})_6]^{2-}$ = ein „bei RT geschmolzenes Salz“ = eine ionische Flüssigkeit
- **weder oxidativer Abbau noch thermische Polymerisation - weil:**
 - intrinsische chemische Hydrolyse-Stabilität von Kation und Anion
 - intrinsische chemische RedOx-Beständigkeit
 - thermische Stabilität der Reinsubstanz $> 300\text{ °C}$ (für den Chemiker: beachtlich!)
 - thermodynamisch sehr gut voraussagbare Mischungseigenschaften
 - Design von Solarfluiden „nach Wunsch“ ist – in Grenzen – möglich



Solarflüssigkeiten als Wärmeträger

- **Verfügbarkeit:**

- Gegenwärtig (Stand: 2015/16) noch keine Bulk-Chemikalien
- Kosten noch zu hoch (> EUR 2.500 / Tonne – Zielkorridor: < EUR 500 – 1.000 / Tonne)

- voraussehbare Einschränkungen wegen der **Toxizität:**

- absehbar nicht Trink- oder grundwasserverträglich – aufwendigere Rückhaltetechnik nötig
- Human- und Ökotoxizität erst in Untersuchung begriffen
- positiv: enthält keine Halogene, keine Schwermetalle
- positiv: nicht flüchtig, nicht brennbar



Solarflüssigkeiten als Wärmeträger

Vielen Dank für Ihre Aufmerksamkeit.

Ich stehe Ihnen für Fragen und Diskussion gerne noch zur Verfügung.

