



Dr. Karin Rühling, Martin Heymann, Felix Panitz, Toni Rosemann, Michael Wagner

# **ENTGASUNG VON SOLARKREISLÄUFEN UND BESTIMMUNG DER ZUR AUSLEGUNG ERFORDERLICHEN STOFFDATEN**

**Abschlussbericht**

31.08.2013



Bundesministerium  
für Umwelt, Naturschutz  
und Reaktorsicherheit

# INHALTSVERZEICHNIS

<b>1</b>	<b>Untersuchungsgegenstand</b>	<b>3</b>
<b>2</b>	<b>Löslichkeit von Gasen - theoretische Grundlagen</b>	<b>6</b>
<b>3</b>	<b>Bestimmung von Löslichkeitskoeffizienten</b>	<b>9</b>
3.1	Einführung . . . . .	9
3.2	Randbedingungen . . . . .	10
3.3	Übersicht realisierter Apparaturen . . . . .	10
3.4	Entwickelte Versuchsanordnung . . . . .	12
3.4.1	Prinzipaufbau . . . . .	12
3.4.2	„Kalibrierung“ mit Wasser . . . . .	13
3.4.3	Realisierung . . . . .	14
3.4.4	Automatisierung . . . . .	23
3.5	Versuchsablauf . . . . .	25
3.5.1	Messmethode und Ableitung der Löslichkeitskoeffizienten . . . . .	25
3.5.2	Versuchsablauf mit N <sub>2</sub> als Arbeitsgas . . . . .	27
3.5.3	Versuchsrelevante Fragestellungen und Detailprobleme . . . . .	30
3.6	Berechnung der Löslichkeitskoeffizienten . . . . .	35
3.6.1	Allgemeines . . . . .	35
3.6.2	Volumina . . . . .	35
3.6.3	Gasreservoir . . . . .	36
3.6.4	Reaktor . . . . .	37
3.7	Einflussfaktoren auf die Messunsicherheit . . . . .	41
3.7.1	Allgemeines . . . . .	41
3.7.2	Leckagetest . . . . .	41
3.7.3	Lösungsmittelmasse $m_{LM}$ . . . . .	42
3.7.4	Restpartialdruck $p_{Rest}$ . . . . .	43
3.7.5	Dichte der Flüssigkeit . . . . .	43
3.7.6	Weitere Einflüsse . . . . .	44
3.8	Fehlerrechnung . . . . .	45
3.8.1	Allgemeines . . . . .	45
3.8.2	Kalibrierung der Apparatur . . . . .	45
3.8.3	Theorie . . . . .	46
3.8.4	Fehlerbudget . . . . .	48
3.8.5	Fehleranalyse in Abhängigkeit der eingefüllten Masse $m_{LM}$ . . . . .	52
3.9	Auswertung der Versuche . . . . .	54
3.9.1	Allgemeines . . . . .	54
3.9.2	Löslichkeit von N <sub>2</sub> in Tyfocor LS . . . . .	54
3.9.3	Löslichkeit von Stickstoff in Wasser-Propandiol-Gemischen . . . . .	62
3.10	Schlussfolgerungen und Ausblick . . . . .	65
<b>4</b>	<b>Grundlagen, Messmethoden und Befülltechnologien</b>	<b>67</b>
4.1	Löslichkeit von Gasen – Henry-Diagramm . . . . .	67

4.2	Probenahme und Methodik der Gasgehaltsmessung . . . . .	68
4.3	Gasblasenkontrolle – Bestimmung des Gasvolumens in hydraulischen Systemen	70
4.3.1	Grundprinzip und Versuchsablauf . . . . .	70
4.3.2	Physikalische Zusammenhänge . . . . .	72
4.3.3	Funktionsnachweis mithilfe Kontrollvolumen . . . . .	73
4.3.4	Abschnittsweise Gasblasenkontrolle . . . . .	77
4.4	Volumenbestimmung des Entgaserausschubs . . . . .	78
4.5	Ausgangszustand, Belüftung des Solarfluides . . . . .	79
4.6	Systematisierung von Befüllmethoden . . . . .	81
<b>5</b>	<b>Voruntersuchungen an Anlagen des Bestandes</b>	<b>84</b>
5.1	Allgemeines . . . . .	84
5.2	Charakterisierung der Anlagen . . . . .	84
5.3	Mobile Messtechnik und Probenahme zur Gasgehaltsbestimmung . . . . .	87
5.4	Wertung der Messergebnisse . . . . .	88
5.4.1	Anlagentyp I . . . . .	88
5.4.2	Anlagentyp II . . . . .	89
5.4.3	Anlagentyp III . . . . .	92
5.5	Schlussfolgerungen und Ausblick . . . . .	94
<b>6</b>	<b>Technikumsversuche zum Vergleich von Entlüftung und Entgasung</b>	<b>96</b>
6.1	Allgemeines . . . . .	96
6.2	Aufbau des Indoor-Teststands . . . . .	98
6.2.1	Künstliche Sonne . . . . .	98
6.2.2	Hydraulische Schaltung des Solarkreises . . . . .	99
6.2.3	Regelkonzept Solarkreis . . . . .	101
6.2.4	Entlüfter . . . . .	101
6.2.5	Entgaser . . . . .	104
6.2.6	Messtechnik . . . . .	104
6.2.7	Solarfluid . . . . .	104
6.3	Versuchsdurchführung/Auswertung . . . . .	105
6.3.1	Versuchsprogramm . . . . .	105
6.3.2	Standardisierter Versuchsablauf . . . . .	106
6.3.3	Vorversuche mit VE-Wasser . . . . .	108
6.3.4	Versuche bei Standardbetrieb . . . . .	111
6.3.5	Versuche mit Stagnation . . . . .	117
6.3.6	Vergleich der Nullproben . . . . .	119
6.4	Schlussfolgerungen und Ausblick . . . . .	120
<b>7</b>	<b>Vergleich von Befülltechnologien und Wirksamkeit von Entgasern</b>	<b>121</b>
7.1	Allgemeines . . . . .	121
7.2	Aufbau der untersuchten Feldanlagen . . . . .	122
7.2.1	Allgemeines . . . . .	122
7.2.2	Feldanlagen 1 und 2 (F1, F2) . . . . .	122
7.2.3	Feldanlage 3 (F3) . . . . .	127
7.3	Versuchsdurchführung/Auswertung . . . . .	131
7.3.1	Versuchsprogramm . . . . .	131
7.3.2	Versuchsablauf . . . . .	133
7.3.3	Versuche zur Befüllung an Modellanlage 1 . . . . .	135
7.3.4	Versuche zur Befüllung an Feldanlage 1 und 2 . . . . .	142

7.3.5	Versuche zur Befüllung an Feldanlage 3 . . . . .	144
7.3.6	Versuche zur Entgasung an Feldanlage 1 und 2 . . . . .	147
7.3.7	Versuche zur Entgasung an Feldanlage 3 . . . . .	150
7.4	Schlussfolgerungen und Ausblick . . . . .	152
<b>8</b>	<b>Zusammenfassung</b>	<b>154</b>
	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>157</b>
<b>A</b>	<b>Anhang - Stoffwertbestimmung</b>	<b>161</b>
A.1	Experimentelle Verfahren zur Löslichkeitsbestimmung - Literaturrecherche . .	161
A.1.1	Allgemeines . . . . .	161
A.1.2	Arten von Apparaturen zur Einstellung von Phasengleichgewichten .	161
A.1.3	Unterteilung nach dem messtechnischen Verfahren . . . . .	163
A.2	Theorie der Kalibrierkurven, zugehörige Fehler und Integration in die Berechnungsformel . . . . .	178
A.2.1	Bestimmung der Koeffizienten . . . . .	178
A.2.2	Fehler der Koeffizienten . . . . .	178
A.2.3	Integration in Berechnungsformel . . . . .	179
A.3	Kalibrierung . . . . .	180
A.3.1	Temperaturkalibrierung . . . . .	180
A.3.2	Drucksensorkalibrierung . . . . .	181
A.3.3	Kalibrierung der Waage . . . . .	182
A.4	Leckage . . . . .	183
A.5	Herleitung der Skalierungsformel . . . . .	184
A.6	Auswertung . . . . .	187
A.6.1	Drucksprungdiagramme . . . . .	187
A.6.2	Gemessene Löslichkeiten . . . . .	188
A.7	Anlagen (Bilder, Tabellen etc.) . . . . .	193
<b>B</b>	<b>Anhang - Technikumsversuche zum Vergleich von Entlüftung und Entgasung</b>	<b>198</b>
B.1	Henry-Diagramme . . . . .	198
B.2	Aufbau . . . . .	204
B.3	Versuchsdurchführung . . . . .	212
B.4	Probenauswertung . . . . .	217
<b>C</b>	<b>Anhang - Vergleich von Befülltechnologien und Wirksamkeit von Entgasern</b>	<b>224</b>
C.1	Aufbau . . . . .	224
C.2	Versuchsdurchführung . . . . .	228
C.3	Probenauswertung . . . . .	233
C.3.1	Modellanlage 1 . . . . .	233
C.3.2	Feldanlagen 1 + 2 . . . . .	235
C.3.3	Feldanlage 3 . . . . .	242

# SYMBOLVERZEICHNIS

## Formelzeichen

Symbol	Bedeutung	Einheit
$a$	absoluter Fehler, Koeffizient	
$A$	Fläche	$m^2$
$c_i$	Konzentration des Gases $i$ im Lösungsmittel $LM$	$\frac{mg_i}{l_{LM}}$
$g$	Erdbeschleunigung	$\frac{kg \cdot m}{s^2}$
$\dot{G}_G$	Globalstrahlung	$\frac{W}{m^2}$
$H$	Henry-Koeffizient, Förderhöhe	Pa, m
$\Delta H_{ST}$	statische Anlagenhöhe	m
$M_i$	molare Masse der Komponente $i$	$\frac{kg}{mol}$
$m_i$	Masse des Komponente $i$	kg
$m_x$	(wahrscheinlicher) absoluter Fehler der Größe $x$	
$n_i$	Stoffmenge der Komponente $i$	mol
$N_2$	Konzentration des Gases Stickstoff im Lösungsmittel $LM$	$\frac{mg_{N_2}}{l_{LM}}$
$P_{el}$	elektrische Leistung	kW
$p$	Absolutdruck, Überdruck	bar, bar <sub>ü</sub>
$p_i, p_{i,j}$	Partialdruck im Zustand $j$ für Stoff $i$	bar
$p_S$	Siededruck	bar
$\dot{q}$	Bestrahlungsstärke	$\frac{W}{m^2}$
$q_{Leckage}$	Leckagerate	$\frac{mbar \cdot l}{h}$
$r_x$	(wahrscheinlicher) relativer Fehler der Größe $x$	%
$RK$	Reglerkonstante	–
$R_s$	Spezifische Gaskonstante	$\frac{J}{kg \cdot K}$
$T$	Kelvin-Temperatur	K
$t$	Celsius-Temperatur	°C
$u$	Standardunsicherheit	

Symbol	Bedeutung	Einheit
$U$	Erweiterte Unsicherheit	
$v$	Strömungsgeschwindigkeit	m/s
$V$	Volumen	m <sup>3</sup>
$V^R$	Volumen des Reaktors	m <sup>3</sup>
$V'$	Fluidvolumen	m <sup>3</sup>
$V''$	Gasvolumen	m <sup>3</sup>
$V''(j)$	j-ter Teil-Gasvolumen	m <sup>3</sup>
$V^G$	Volumen des Gasreservoirs	m <sup>3</sup>
$V_{\text{Bereich}}$	Inhaltsvolumen des Bereiches	l
$\dot{V}$	Volumenstrom	$\frac{\text{m}^3}{\text{h}}$
$w_i$	Gasgehalt des Gases i	$\frac{\text{Ncm}^3}{\text{g}_{\text{LM}}}$
$\left(\frac{\Delta w_i}{\Delta p_i}\right)$	Mittlerer Gasgehaltsanstieg im Druckbereich $[p_{i,j}; p_{i,j+1}]$	$\frac{\text{Ncm}^3}{\text{g}_{\text{LM}} \cdot \text{bar}}$
$x$	x-Koordinate, Variable	mm
$x_i$	Stoffmengenanteil des Stoffes i in der Flüssigphase	$\frac{\text{mol}_i}{\text{mol}_{\text{LM}}}$
$y$	y-Koordinate	mm
$y_i$	Stoffmengenanteil des Stoffes i in der Gasphase	$\frac{\text{mol}_i}{\text{mol}_{\text{Gasphase}}}$

## Griechische Symbole

Symbol	Bedeutung	Einheit
$\alpha$	Längenausdehnungskoeffizient	$K^{-1}$
$\beta$	Volumenausdehnungskoeffizient	$K^{-1}$
$\rho$	Dichte	$\frac{kg}{m^3}$
$\lambda$	technischer Löslichkeitskoeffizient	$\frac{Ncm^3}{g_{LM} \cdot bar}$
$\tau$	Zeit	s
$\xi_i$	Masseanteil der Komponente $i$	–

## Indizes

Symbol	Bedeutung
'	Fluidphase
"	Gasphase
''(j)	Gasphase j-tes Teilvolumen
$i, j, k, l, m, n$	Variable
1, 2, 1*	Zustand 1, 2 oder 1*
Bereich	Anlagenbereich (GBK)
entgast	vom Entgaser abgeschieden
G	Gasreservoir
DS	Druckstufe
GB	Gasblase
ges	gesamt
HP	Hochpunkt
KV	Kontrollvolumen
LM	Lösungsmittel
max	Maximum
M	Messwert
N	Normzustand
N2	Stickstoff
O2	Sauerstoff

Symbol	Bedeutung
R	Reaktor
Rest	Restgase
S	Siedezustand
ST	statisch, geodätisch
TP	Tiefpunkt
tr	trocken
U	Umgebungszustand

## Abkürzungsverzeichnis

Abkürzung	Erklärung
DH	Druckhaltung allgemein
EG	Standort Solarstation: Erdgeschoss
EP_90	Endprobe des Standardversuchs
EP_Stag	Endprobe des Stagnationsversuchs
F1, F2, F3	Feldanlage 1 bis 3
GBK, (AGBK)	Gasblasenkontrolle, (abschnittsweise)
GUM	Guide of uncertainty of measurements [5, 1]
HDR	Hinterdruckregler
HP	Hochpunkt
KDH	Kompressor-Druckhaltung
Keller	Standort Solarstation: Kellergeschoss
KV	Kontrollvolumen
LF	langsame fallende Befüllung
LS	langsame steigende Befüllung
M1	Modellanlage 1
MAG	Membran-Druckausdehnungsgefäß
N <sub>2</sub>	Stickstoff
NP	Nullprobe des Standardversuchs
O <sub>2</sub>	Sauerstoff
OG	Standort Solarstation: Obergeschoss

Abkürzung	Erklärung
RK	Reglerkonstante, Rückschlagklappe
RL	solarer Rücklauf (kalte Seite)
SF	schnelle fallende Befüllung
SS	schnelle steigende Befüllung
SV	Sicherheitsventil
SZ	schnelle zweikreisige Befüllung
TP	Tiefpunkt
TUD	Technische Universität Dresden
TWW	Trinkwarmwasser
UWP	Umwälzpumpe
WÜ	Wärmeübertrager
VE-Wasser	vollentsalztes Wasser
VL	solarer Vorlauf (heiße Seite)
VRK	Vakuumröhrenkollektor
VSG	Vorschaltgefäß
VV	Vorversuch
ZP	Zwischenprobe des Stagnationsversuchs

## DANKSAGUNG

Die Idee zum Forschungsvorhaben „Entgasung von Solarkreisläufen und Bestimmung der zur Auslegung erforderlichen Stoffdaten“ entstand aus einer kleinen Untersuchung zu Stabilitätsphänomenen beim Pumpenbetrieb der Drain-Back-Anlage SECUSOL der Firma Wagner & Co. Solartechnik GmbH heraus. Es bestätigte sich - wie zuvor schon bei Flächenheizungen beobachtet - , dass Flüssigkeitskreisläufe mit Wasser-Glykol-Gemischen ein anderes Gaslöslichkeits- und Gastransportverhalten aufweisen als solche, die nur mit Wasser arbeiten. Ermutigt wurden wir zur Antragstellung durch Herrn Ralph Eismann, der damals bei der Ernst Schweitzer AG tätig war und nahezu zeitgleich mit dem hiermit vorgelegten Schlussbericht eine Dissertation an der ETH Zürich einreicht, die u.a. erstmals die Simulation des Transports von Gasblasen in Solarkreisläufen realisiert und dazu Ergebnisse unseres Forschungsvorhabens nutzt. Ralph Eismann hat das Projekt mit vielen nützlichen Hinweisen begleitet und nur dank seines Engagements waren Feldmessungen an sechs solarthermischen Großanlagen möglich.

Am Rande der Gründungsveranstaltung der DSTTP fanden wir in Carsten Kuhlmann einen Befürworter, der aus eigenen praktischen Erfahrungen heraus die Aktualität der Problematik für große Solaranlagen erkannte und unsere Forschergruppe aktiv bei der positiven Weichenstellung für eine Projektförderung und die aktive Mitwirkung von Partnern aus der Industrie unterstützte.

Die mit dem Schlussbericht vorliegenden neuen Erkenntnisse waren nur dank des Engagements und der direkten finanziellen Förderung von folgenden Partnern möglich:

- Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit BMU
- Projektträger Jülich, Bereich Erneuerbare Energien (EEN) Photovoltaik / Solarthermie
- Viessmann Werke GmbH & Co. KG
- Bosch Solarthermie GmbH
- Tyforop Chemie GmbH
- Pneumatex AG (jetzt TA Hydronics)

Die Forschergruppe möchte sich auf diesem Wege bei den vorgenannten Förderern des Vorhabens nicht nur für die finanzielle Unterstützung sondern ebenso für die fachliche Begleitung des Vorhabens bedanken. Besonders hervorzuheben ist dabei die Zusammenarbeit mit den Herren Dr. Bernd Hafner, Ralf Koebbemann-Rengers, Dr. Frank Hillerns und Christian Thesing die das Vorhaben als Mitglieder des Projektbegleitausschusses begleitet haben und aktiv an der Anpassung der Arbeitstiefe an neue Erkenntnisse mitwirkten. Sie trugen überdies signifikant dazu bei, dass die 1-jährige Verlängerung des Vorhabens mit Mittelaufstockung möglich war. Nicht zuletzt möchten wir dem ISFH in Hameln für die Begleitung der Anfangsphase des Projektes sowie die unkomplizierte Unterstützung bei der Lösung eines finanziellen Stolpersteins und der SGS Institut Fresenius GmbH für die Vorhaltung der Analytikapparatur und so manchen nützlichen Tipp durch Dr. Schirutschke Dank sagen. Inzwischen hat die Thematik durch zahlreiche Veröffentlichungen und Vorträge Beachtung in der Solarthermie-Fachwelt gefunden. Besonders gefreut hat uns das Aufgreifen der Problematik in der Sonne, Wind & Wärme 06/2013 durch Frau Augsten und die so eindrucksvolle Cartoon-Umsetzung von Herrn

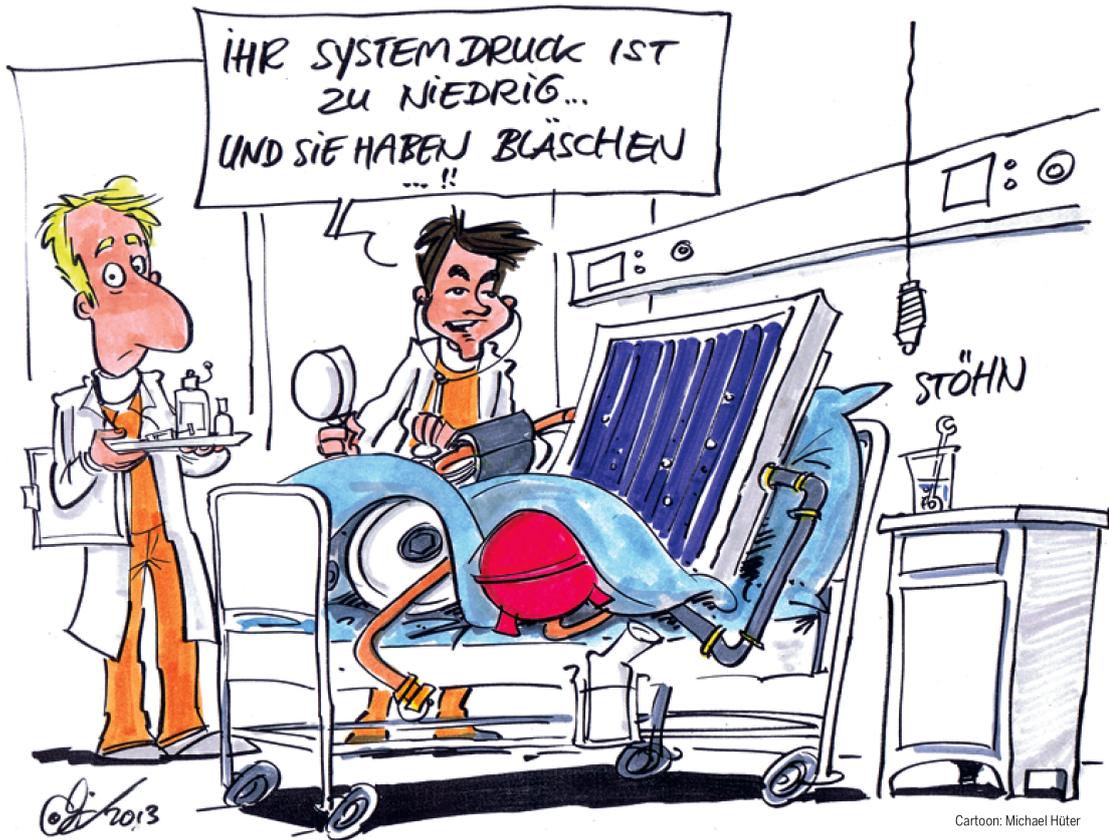


Abbildung 0.1: Cartoon aus Artikel in „Sonne, Wind & Wärme“ (Quelle: [9], Grafik: Michael Hüter)

Michael Hüter, welche wir hier mit dessen freundlicher Genehmigung als heiteren Einstieg in das Lesen des Schlussberichtes nutzen können.

Dresden, August 2013

Karin Rühling, Felix Panitz und Martin Heymann

# 1 UNTERSUCHUNGSGEGENSTAND

Durch die Zulässigkeit des Verdampfens im Stagnationsfall sind an die Qualität der Solarflüssigkeit besondere Anforderungen zu stellen, die sich mehr als bislang an den Qualitätskriterien für die Wasser-Dampf-Kreisläufe von Kraftwerken orientieren müssen. Standard sind dort

- thermische Entgasung zur Vermeidung von Strömungsinstabilitäten durch freie Gasblasen sowie der Behinderung des Kondensationsprozesses durch Inertgase und
- nahezu sauerstoffreies Kreislaufwasser zur Minimierung der Wahrscheinlichkeit von Korrosionsschäden.

Die durch Luftprobleme in Solaranlagen verursachten Schäden reichen vom hohen technischen Aufwand bei der Inbetriebnahme bis hin zu materiellen Schäden mit hohen Folgekosten (z. B. lokal wandernde Stagnationsgebiete, verstärkte Alterung von Solarflüssigkeit, Korrosionsschäden). Für theoretische Untersuchungen fehlten bislang vor allem die technischen Löslichkeitskoeffizienten für Solarflüssigkeiten.

Aus den für Wasser bekannten theoretischen und praktischen Erkenntnissen ist ableitbar, dass der Gasgehalt der Solarflüssigkeit überdies das Stagnationsverhalten stark beeinflusst. Durch Gasdesorption bei Erwärmung und während der Verdampfung des Fluids entstehen freie Inertgase. Während der Abklingphase kondensiert das Fluid, jedoch ist v. a. durch den sehr langsamen Absorptionsprozess nicht sichergestellt, dass dabei auch alle frei gewordenen Inertgase wieder in Lösung gehen. Prinzipiell gibt es zwei Lösungsansätze:

1. **Abtransport der freien Gase über integrierte Entlüfter.** Dies setzt jedoch voraus, dass die so genannte Selbstentlüftungsgeschwindigkeit erreicht wird und der aktive Transport der freien Gase zum Entlüfter stattfindet. Entsprechend der praktischen Erfahrungen gelingt dies jedoch nur eingeschränkt, da die mit den Umwälzpumpen erreichbaren Geschwindigkeiten limitiert sind. Hinzu kommt, dass die Hydraulik der Kollektoren bzw. Kollektorfelder die Erreichung der Selbstentlüftungsgeschwindigkeit an allen Orten des Systems oft prinzipiell nicht zulässt.
2. **Einsatz von Entgasern.** Durch Erzeugen eines Vakuums im Entgaser selbst wird die Überführung gelöster Gasanteile in freie Gase provoziert. Durch Separation und gezielten Gasausschub steht am Austritt des Entgasers eine bezüglich Systemdruck und -temperatur untersättigte Flüssigkeit zur Verfügung, die dann in der Lage ist, freie Gase aus Gastaschen im System aufzunehmen und ohne Erreichen der Selbstentlüftungsgeschwindigkeit zum Entgaser zu transportieren.

In der Heizungstechnik kann der Vorzug von Entgasern gegenüber dem Entlüftungskonzept als nachgewiesen gelten (z. B. [40, 33]). Trotzdem wird auch dort auf Grund der vergleichsweise hohen Preise der Einsatz von Entgasern nur bei sehr komplexen Anlagen schon in der Planungsphase berücksichtigt. Aus rein wirtschaftlichen Erwägungen heraus wird versucht, durch Entlüfterauswahl und Einbauoptimierung sowie effektive Befüll- und Inbetriebnahmetechnologien kostengünstigere Lösungen einzusetzen. Kann mit der Entlüftung allein kein ausreichend niedriger Gasgehalt im Wärmeträgermedium erreicht werden, so ist insbesondere bei Anlagen mit großen statischen Höhen (i. A.  $> 15$  m) und/oder ausgedehnter horizontaler

Verteilung schon heute der Einsatz von mobilen Entgasern zur Befüllung und Erstentgasung in der Heiztechnik wirtschaftlich. Systematische Untersuchungen zur wissenschaftlich fundierten Bestimmung derartiger Grenzen für Anlagen mit Wasser-Glykol-Gemischen waren nicht bekannt. Zur Entwicklung bzw. Weiterentwicklung von Entgasern für Solarkreisläufe und die Bestimmung eines wirtschaftlichen Betriebsregimes sowie zur qualifizierten Definition von Grenzbedingungen, bis zu denen der Einsatz von Entlüftern ausreichend ist, sind folgende wissenschaftlich-technische Teilaufgaben zu lösen:

## Löslichkeit von Gasen

1. Entwicklung eines Versuchsaufbaus zur experimentellen Bestimmung der Löslichkeitskoeffizienten für Atmosphärgase in Wasser-Glykol-Gemischen im Vergleich zu Wasser.
2. Bestimmung der Löslichkeitskoeffizienten für Stickstoff am Beispiel eines in der Praxis verwendeten Solarmediums mit definierter Inhibierung und Alkalisierung.
3. *Erweiterung für Verlängerungsantrag:* Bestimmung der Löslichkeitskoeffizienten verschiedener Gemischzusammensetzungen von reinen Wasser-Propylenglykol-Gemischen und gealterten Solarflüssigkeiten.

## Technikumsversuche zum Vergleich von Entlüftung und Entgasung

1. Aufbau eines Technikums-Teststandes, der den Systemaufbau realer Solaranlagen modellhaft widerspiegelt und die Integration von Entgasern und Entlüftern bei Simulation variabler statischer Höhen ermöglicht. Die Experimente sollen an einer Modellanlage mit einem Absorbertyp (Flachkollektor oder Vakuum-Rörenkollektor) durchgeführt werden.
2. Applikation der Messmethoden zur Erfassung des Gasgehalts von Wasser auf Wasser-Glykolgemische und zur Messung der Konzentration von gelöstem Sauerstoff.
3. Testreihe nach dem Füllen, nach regulärem Betrieb und nach Stagnationsphasen ohne Einsatz von Entgasern, jedoch mit verschiedenen Entlüftern in für Solaranlagen typischen Einbausituationen. Erfassen des Sauerstoffabbaus und des Verlaufs der Gaskonzentration in der Solarflüssigkeit sowie möglicher Einflüsse der Gasdesorption und -absorption. Ableitung von Optimierungspotenzial hinsichtlich der Einbausituation.
4. Testreihen mit Integration von Entgasungsanlagen verschiedener Hersteller zur vergleichenden Bestimmung der Wirksamkeit bezüglich Sauerstoffabbau und Reduktion des Gehalts an gelösten Gasen.
5. Ermittlung der Grenzbedingungen für den Übergang von der Entlüftung zur Entgasung unter besonderer Berücksichtigung der statischen Höhe der Solaranlage.
6. *Erweiterung für Verlängerungsantrag:* Ermittlung von optimalen Befüllstrategien unter Variation der Befüllart (Spülen/Auffüllen), des Entlüftereinsatzes, der Spülzeit, der Fluidgeschwindigkeit und des Einbindepunktes der Befüllstation.

## Vergleich von Befülltechnologien und Wirksamkeit von Entgasern

1. Auswahl von geeigneten Solaranlagen im Bestand (idealer Weise Neuanlagen) zur Bewertung des Entlüftungs- / Entgasungsbedarfs bei Standard-Installationen, die dem

Stand der Technik entsprechen. Eine Teilmenge der Anlagen ist mit erweiterter Entgasungstechnik auszustatten.

2. Erfassung des Istzustandes bezüglich Sauerstoffgehalt und Gaskonzentration.
3. Messtechnische Erfassung der Veränderung des Gasgehalts der Solarflüssigkeit und Vergleich mit den Ergebnissen der Versuchsreihen im Technikum sowie Ableiten von Planungs- und Installationsempfehlungen.
4. *Erweiterung für Verlängerungsantrag:* Versuche an TUD-eigener Feldanlage zur Identifizierung optimaler Befülltechnologien und Entgaser-Integrationszeiten.
5. *Erweiterung für Verlängerungsantrag:* Auswahl von geeigneten Solaranlagen, detaillierte Analyse (Iststand bezüglich Gaskonzentration, Dimensionierung, Hydraulik); anlagenspezifischer Praxistest der Handlungsempfehlungen (Entgasung, optimierte Befülltechnologie).

## 2 LÖSLICHKEIT VON GASEN - THEORETISCHE GRUNDLAGEN

Gase können in Flüssigkeiten gelöst werden (sorbiertes Anteil) oder liegen als freie Gase (nicht sorbierter oder desorbierter Anteil) vor. Die Menge des im Gleichgewicht maximal löslichen Gases ist abhängig von den Druck- und Temperaturbedingungen, der Zusammensetzung der Gasphase und den Stoffwerten des betrachteten Gases  $i$  sowie des Lösungsmittels LM. Der maximale Gehalt an gelösten Gasen wird durch das Henry-Gesetz in den folgenden Formen beschrieben:

Mit der rein temperaturabhängigen Henry-Konstante  $H_i(t)$  als Proportionalitätsfaktor ergibt sich der Stoffmengenanteil  $x_{i,\max}$  des Stoffes  $i$  unter Berücksichtigung des Partialdrucks  $p_i$  in der über der Flüssigkeit befindlichen Gasphase zu

$$x_{i,\max} = \frac{1}{H_i(t)} \cdot p_i \quad (2.1)$$

und technisch anschaulicher mit der Definition des Löslichkeitskoeffizienten  $\lambda_{i,LM}(t)$

$$x_{i,\max} = \left( \lambda_{i,LM}(t) \cdot \rho_{i,N} \cdot \frac{M_{LM}}{M_i} \right) \cdot p_i \quad (2.2)$$

und umgestellt

$$\lambda_{i,LM}(t) = \frac{x_{i,\max}}{p_i} \cdot \frac{M_i}{M_{LM} \cdot \rho_{i,N}} = \frac{V'_{i,N,\max}}{m_{LM} \cdot p_i} \quad (2.3)$$

Die maximale Konzentration an gelöstem Gas  $c_{i,\max}$  ergibt sich unter Nutzung des Henry-Gesetz mit dem technischen Löslichkeitskoeffizienten  $\lambda_{i,LM}$  zu

$$c_{i,\max} = \lambda_{i,LM}(t) \cdot \rho_{i,N} \cdot \rho_{LM} \cdot p_i \quad (2.4)$$

Der technische Löslichkeitskoeffizient  $\lambda$  gibt an, wieviel Normvolumen  $V'_{i,N}$  eines Gases  $i$  bei einem Partialdruck  $p_i$  in einer bestimmten Masse an Lösungsmittel (LM)  $m_{LM}$  maximal gelöst werden kann. Für das Lösungsmittel Wasser sind für verschiedene Gase die technischen Löslichkeitskoeffizienten tabelliert (z. B. [14, 4]). Der Gültigkeitsbereich des Henry'schen Gesetzes für Gase ist für technische Anwendungen meist ausreichend ( $O_2$  in Wasser: 0..20 bar,  $N_2$  in Wasser: 0..30 bar).

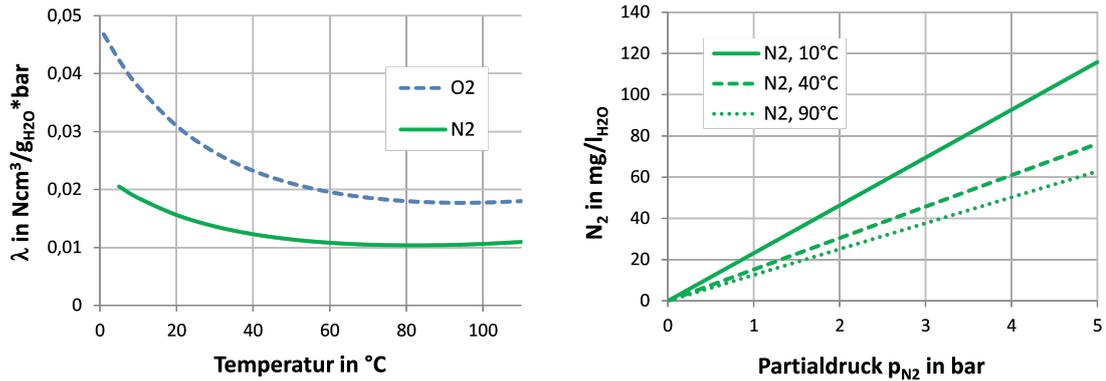


Abbildung 2.1: Links: Technischer Löslichkeitskoeffizient  $\lambda$  für Stickstoff und Sauerstoff im LM Wasser [4]  
Rechts: Partialdruckabhängiger maximaler Anteil Stickstoff.

Die maximale Konzentration an gelöstem Gas  $c_{i,\max}$  ist direkt proportional zum Partialdruck des Gases  $i$  mit dem Proportionalitätsfaktor  $\lambda_{i,\text{LM}}$ . Im Gleichgewichtszustand zwischen Gas- und Flüssigphase ist also im Lösungsmittel das Gas  $i$  mit einer Konzentration von  $c_{i,\max}$  gelöst, je nach Partialdruck und damit Stoffmengenanteil des Gases  $i$ . Es ist aber auch möglich, dass die Lösung bis zum Einstellen des Gleichgewichts untersättigt ist. Beim Fehlen von Keimstellen, z. B. an einer glatten Rohrwand, kann auch eine Übersättigung vorliegen. Hier wird der Gültigkeitsbereich des Henry-Gesetzes verlassen. In den folgenden Betrachtungen wird immer vom Gleichgewichtszustand ausgegangen, ausreichend Zeit für den Teilchentransport und vorhandene Keimstellen mithin vorausgesetzt. Um jetzt entscheiden zu können ob in einem realen Solarkreis freie Gase vorliegen, müssen Gesamtdruck, Temperatur sowie die qualitative und quantitative Zusammensetzung der gelösten und freien Gase als Messwerte vorliegen.

Der Gesamtdruck setzt sich folgendermaßen zusammen:

$$p_{\text{ges}} = p_{\text{LM}} + p_{\text{N}_2} + p_{\text{O}_2} + p_{\text{Rest}} \quad (2.5)$$

wobei unter  $p_{\text{Rest}}$  alle Spurengase der Atmosphärenluft zusammengefasst werden. Mit bekannter Zusammensetzung der Gasphase (z. B. Annahme von Luftatmosphäre, trockene Stoffmengenanteile  $y_{\text{tr},i}$  bekannt) ergibt sich

$$p_i = y_{\text{tr},i} \cdot (p_{\text{ges}} - p_{\text{LM}}) \quad (2.6)$$

Nach dem Raoult'schen Gesetz ( $p_{\text{LM}} = x_{\text{LM}} \cdot p_{\text{S,LM}}$ ) ergibt sich mit einem Stoffmengenanteil des Lösungsmittels von  $x_{\text{LM}} \approx 1$ , dass der Partialdruck des Lösungsmittels ca. dem Siededruck des Reinstoffes bei der vorherrschenden Temperatur entspricht. Gleichung 2.6 wird zu:

$$p_i = y_{\text{tr},i} \cdot (p_{\text{ges}} - p_{\text{S,LM}}) \quad (2.7)$$

Diese Zusammenhänge lassen sich anschaulich und auch für den Praktiker nutzbar in einem Henry-Diagramm darstellen, welches Parameterlinien für die maximale Konzentration an gelöstem Gas  $c_{i,\max}$  bei jeweils konstanter Temperatur über dem Gesamtdruck  $p$  aufträgt.

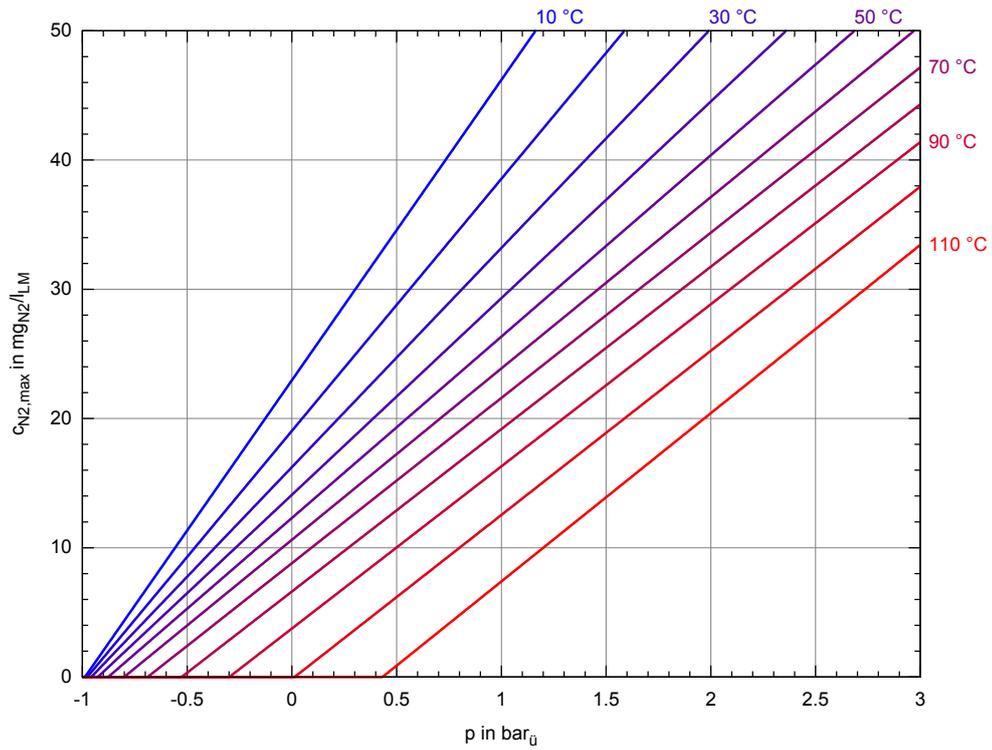


Abbildung 2.2: Henry-Diagramm für die maximale Löslichkeit von Stickstoff in VE-Wasser (Annahme:  $y_{tr,N_2} = 1$ , reine Stickstoffatmosphäre)

Dies ist im Diagramm in Abbildung 2.2<sup>1</sup> für Stickstoff in Wasser unter der Annahme einer reinen Stickstoffatmosphäre dargestellt.

<sup>1</sup>In höherer Auflösung im Anhang (Abbildung B.1).

## 3 BESTIMMUNG VON LÖSLICHKEITSKOEFFIZIENTEN

### 3.1 Einführung

Die Bestimmung der Löslichkeitskoeffizienten von Solaranlagen bildet die Grundlage für praktische Untersuchungen und die Interpretation des Verhaltens von Solaranlagen. Interessant sind hierbei die Löslichkeitskoeffizienten der Atmosphärgase Stickstoff und Sauerstoff, da diese bereits in der gelieferten Flüssigkeit gelöst sind bzw. beim Befüllen der Anlage gelöst werden.

Die meisten Solarflüssigkeiten bestehen aus

1. Wasser und Propylenglykol in einem auf die minimale Medientemperatur abgestimmten Mischungsverhältnis,
2. auf die Werkstoffkombination und den Temperatur-Einsatzbereich abgestimmten Korrosionsschutz-Inhibitoren und
3. Bestandteilen zur Vorhaltung einer Reservealkalität sowie zur Sicherstellung weiterer Sekundäreigenschaften (z. B. Reduzierung der Schaumbildung).

Zumindest für die Wirkbestandteile nach 2. gilt, dass die physikalische Gaslöslichkeit für Sauerstoff durch chemische Vorgänge überlagert wird.

Daher ist es sinnvoll, neben dem  $\lambda_i(t)$  für eine typische Solarflüssigkeit, auch das  $\lambda_i(t)$  für ein reines Propylenglykol-Wasser-Gemisch mit gleicher Konzentration zu bestimmen um den Einfluss der Inhibitoren zu identifizieren.

Die Untersuchung der Löslichkeit für Propylenglykol-Wasser-Gemische weiterer Gemischzusammensetzungen soll die generelle Verwendung der Löslichkeitkoeffizienten für Solarflüssigkeiten mit variablem Frostschutzniveau (und damit Glykolanteil) ermöglichen.

Solarflüssigkeiten erfahren durch die starke thermische Beanspruchung (insbesondere durch Stagnation) sowie Korrosion eine Änderung der chemischen Eigenschaften. Daher war geplant auch repräsentativ gealterte Solarflüssigkeiten zu untersuchen. Die Industriepartner konnten jedoch keine repräsentativ gealterte Solarflüssigkeit in den für die Untersuchung benötigten Mengen zur Verfügung stellen. Gealterte Solarflüssigkeit aus einer untersuchten Feldanlage zeigte einen deutlich zu hohen Wasseranteil (77 Gew.-% statt 57 Gew.-%), gealterte Solarflüssigkeit aus einer eigenen Anlage deutlich zu hohe Eisenwerte jedoch keine nennenswerte thermische Alterung.

Die Untersuchung der Löslichkeit von Sauerstoff wurde aufgrund des deutlich geringeren Anteils gegenüber Stickstoff in der Luft, der dauerhaften chemischen Bindung des gelösten Sauerstoffs bei der untersuchten Solarflüssigkeit und zusätzlicher Anforderungen an die Sicherheit des Versuchsstands in Abstimmung mit dem projektbegleitenden Ausschuss nicht durchgeführt.

## 3.2 Randbedingungen

Bereits die Recherchen im Vorfeld des Vorhabens hatten gezeigt, dass Apparaturen zur Bestimmung der technischen Löslichkeitskoeffizienten  $\lambda_i(t)$  für Wasser-Glykol-Gemische nur dann mit einem vergleichsweise geringen Finanzbudget umsetzbar sind, wenn eine Kalibrierung unter Zuhilfenahme der bekannten Löslichkeitskoeffizienten für Wasser gelingt.

In Anlehnung an den heute für Solaranlagen üblichen Flüssigkeits-Parameterbereich wurde für die Apparatur als aktiver Arbeitsbereich fixiert:

- Drücke im Bereich 0 .. 10 bar
- Temperaturen im Bereich -10 .. 100 .. (150) °C

Darüber hinaus soll die Apparatur inkl. der Methode zur Ermittlung der  $\lambda_i(t)$  folgenden Kriterien genügen:

- Einstellung eines Gas-Flüssig-Gleichgewichts innerhalb einer stoffdichten Hülle.
- Untersuchung von Mehrkomponentensystem unbekannter Zusammensetzung.
- Vermeidung der Veränderung der Gemischzusammensetzung. Dementsprechend sind Verdunstungsvorgänge beim Probenhandling zu minimieren. Ebenso kann eine vollständige Entgasung der Flüssigkeit zur Herstellung eines gasfreien Ausgangszustandes nur erfolgen, wenn dabei die Mischungszusammensetzung nicht verändert wird. Als Ausgangszustand kommt daher nur der reguläre Anlieferungszustand der Solarflüssigkeiten (mit Atmosphärenluft gesättigt) in Betracht.
- Der (temperaturabhängige) Dampfdruck des reinen Lösungsmittels  $p_{S,LM}$  ist nur mit großem Unsicherheitsbereich gegeben. Das erschwert verschiedene Verfahren, wo der Dampfdruck direkt bekannt sein muss. Dieser müsste dann vorgeschaltet am vollständig entgasten Fluid gemessen werden.
- Möglichkeit erster orientierender Untersuchungen sowohl zur Dynamik des Desorptions- als auch des Absorptionsverhaltens.

## 3.3 Übersicht realisierter Apparaturen <sup>1</sup>

Bei der Literaturrecherche (ausführlich in Anhang A.1) und deren Auswertung hinsichtlich der Anwendbarkeit für die Konstruktion und den Betrieb einer eigenen Apparatur sind folgende Probleme aufgetreten:

- Die Versuchsanlage als solches wird oft nur unzureichend beschrieben.
- Über die Funktions- und Arbeitsweise der Anlage werden nur selten Aussagen getroffen.
- Die einzustellenden Randbedingungen sind meist unbekannt.

In der Literatur sind viele Varianten und Apparaturen zur Messung von Phasengleichgewichten zu finden. Die Abbildung 3.1 gibt einen Überblick über die recherchierten Wirkprinzipien.

Ein gängiger Versuchsaufbau bzw. eine universell einsetzbare Anlage, die direkt hätte adaptiert werden können, wurde dabei nicht gefunden. Überdies waren technisch-wissenschaftliche Entwicklungen der letzten Jahre zu berücksichtigen. So erlauben Neuentwicklungen, z.B. eine

---

<sup>1</sup>basierend auf [46] und [39]

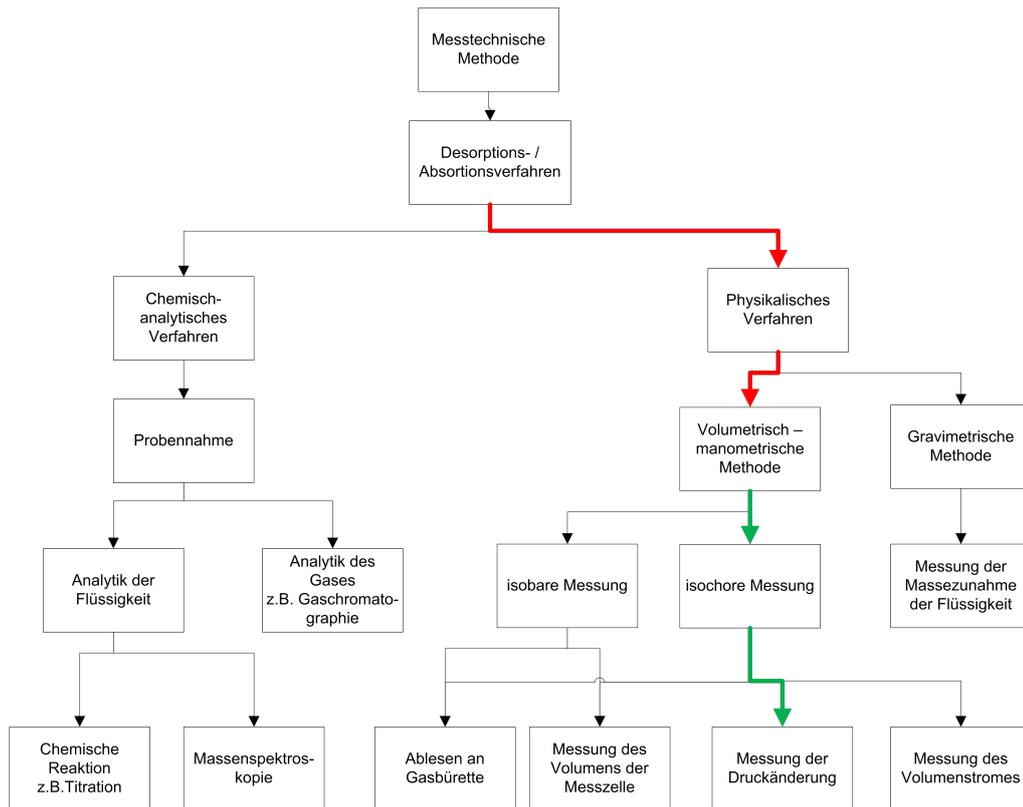


Abbildung 3.1: Übersicht Wirkprinzipien und Vorauswahl einer möglichen Apparatur

höhere Temperaturbeständigkeit von Drucksensoren, eine neue Versuchsanordnung. Aber auch durch die zu untersuchenden Druck- und Temperaturbereiche und die Werkstoffverträglichkeit der Komponenten mit den zu untersuchenden Stoffen kommt es zu neuen Lösungsansätzen in der Entwicklung von Gleichgewichtsapparaturen.

Eine Bestimmung der Löslichkeitskoeffizienten mittels chemischer Verfahren ist für die vorliegenden Randbedingungen ungeeignet. So setzen diese Verfahren eine Kalibrierung auf die Bestandteile der entsprechenden Probe voraus. Dies kann bei Mehrkomponentensystemen mit unbekannter Zusammensetzung nicht gewährleistet werden. So geht z.B. [28] davon aus, dass chemische Verfahren nicht zuletzt durch die erforderliche Probenentnahme den Messfehler um den Faktor 10 erhöhen.

Ein Vorteil der Anwendung von physikalischen Methoden ist die umfangreiche Erfahrung mit der entsprechenden Messtechnik. Anhand der vielen beschriebenen Versuchsstände sollte eine Variante der physikalischen Methode auch realisierbar sein. Die gravimetrische Methode wird insbesondere aufgrund des Bauaufwands und der Zeitspanne bis zur Herstellung eines Phasengleichgewichts ausgeschlossen.

Aus den in der Literatur beschriebenen Erfahrungen wird eine analytisch-statische Methode bevorzugt. Bei der volumetrisch-manometrischen Methode besteht die Möglichkeit zwischen der isobaren oder isochoren Methode zu wählen. Wie anhand der entsprechenden Versuchsstände zu sehen ist, scheiden auf Grund des Druck-Arbeitsbereichs Glasbüretten aus und für isobare Messmethoden bei höheren Drücken sind Verdrängerkolben nötig. Diese haben wiederum eine gewisse Leckrate und erzeugen unnötige Fehler. Außerdem kann nicht ausgeschlossen werden, dass sich die Leckrate durch Alterungseinflüsse der Dichtungen erhöht, die Kolbendichtung durch Reinigungsmittel zu Schaden kommt oder eine ausreichende Temperierung nicht möglich ist. Zudem muss der Verdränger, z. B. mit einem induktiven Wegaufnehmer, messtechnisch

überwacht werden, was wiederum eine weitere Fehlerquelle beinhaltet. Bei der isobaren Variante ist es erforderlich, Druck und Temperatur im System zu messen.

Hochdrucksichtzellen bzw. Sichtzellen als gut dokumentierte isochore Apparatur sind nur bedingt geeignet, da dieselben einer entgasten Flüssigkeit so lange das Gas  $i$  zudosieren, bis die Löslichkeitsgrenze erreicht wird. Durch das Fehlen einer Gasphase ist die Untersuchung des Desorptions- bzw. Absorptionsverhaltens nicht mehr möglich.

Bei der isochoren Variante mit Erfassung der Druckänderung sind der Druck und die Temperatur die einzigen zu messenden Größen. Für diese Variante spricht weiterhin, dass beim Messen dieser beiden Parameter umfangreiche Erfahrungen vorliegen.

Die Realisierung der Gleichgewichtszelle und des Gasreservoirs mit Standardbehälter schien nach ersten Recherchen grundsätzlich möglich und könnte eine erhebliche Zeit- und Kostensparnis bedeuten. Bei der Temperierung sind sowohl Varianten mit elektrischer Beheizung als auch die Verwendung von Luft- bzw. Flüssigkeitsthermostaten vorgestellt worden. Erfahrungen mit elektrischer Beheizung z.B. mit Heizmanschetten haben gezeigt, dass es zu keiner konstanten Temperaturverteilung auf der beheizten Fläche kommt. Daher sollte die Verwendung eines Flüssigkeitsthermostaten angestrebt werden. Zur Minimierung der Kosten, war auch die Suche nach Kooperationsmöglichkeiten an der TU Dresden bzw. anderen Einrichtungen erforderlich. Diese hier formulierten Randbedingungen seien in folgenden Anstrichen noch einmal zusammengefasst:

- Verwendung von Standardbauteilen bevorzugen
- Gute Reinigbarkeit der Oberflächen der Apparatur und der Sensorik auf Grund der nicht auszuschließenden anodischen Schutzschichtbildung durch inhibierende Bestandteile der Solarflüssigkeit
- Keine intensive Wartung und Kalibrierung der Anlage und Nutzung langlebiger Komponenten
- Kompakte Bauweise
- Geringe Anzahl benötigter Sensoren zur Minimierung der Messfehler
- Kosten – Nutzen - Berücksichtigung

Sie stellten die Basis für die eigentliche Wahl des Wirkprinzips und der Komponenten der konzipierten Anlage dar. Wie Abbildung 3.1 (rot-grüner Pfad) verdeutlicht, fiel die Wahl auf ein physikalisches Ab-/Desorptionsverfahren, welches für jeweils konstante Temperaturen eine volumetrisch-manometrische Methode nutzt bei der unter isochoren Bedingungen eine Messung der Druckänderung erfolgt.

Als Grundlage für die eigene Versuchsapparatur konnte mithin, die in [28] beschriebene und in Abbildung A.14 vorgestellte isochore Versuchsapparatur genutzt werden.

## 3.4 Entwickelte Versuchsapparatur

### 3.4.1 Prinzipaufbau

Der Versuchsaufbau (Abbildung 3.2) besteht aus zwei festen Messzellen: Gasreservoir und Reaktorgefäß. Diese werden durch das Thermostat temperiert und sind mit Temperatur- und Drucksensorik ausgestattet. Im Gasreservoir ist das zu untersuchende Gas in Reinform bevorratet, im Reaktorgefäß befinden sich eine durch vorhergehende Wägung bestimmte

Menge Solarflüssigkeit und eine Gasphase. Bei konstanter Temperatur werden durch definierte Übergabe von reinem Gas aus dem Gasreservoir über das Ventil V2 in das Reaktorgefäß Gleichgewichtszustände im Reaktorgefäß hergestellt. Aus der zugegebenen Menge an Gas und der Druckdifferenz zwischen zwei gesättigten, stationären Zuständen kann auf die in Lösung gegangene Menge des Gases geschlossen werden. Aufgrund der im Vergleich zur Flüssigkeitsmenge geringen Grenzfläche gasförmig/flüssig muss die Einstellung des Gleichgewichtszustandes durch einen Rührprozess unterstützt werden. Zur Berechnung der  $\lambda_i(t)$  ist das Einstellen mehrerer solcher Gleichgewichtszustände bei einer definierten Temperatur  $t$  erforderlich.

Wird nach Einstellen des Gleichgewichtes über V3 Gas entnommen und damit der Partialdruck in der Gasphase gesenkt, so ist die Flüssigkeit bestrebt durch Desorption von Gas einen neuen Gleichgewichtszustand einzustellen. So lassen sich Aussagen zu Desorptionsgeschwindigkeiten im Vergleich zu Wasser gewinnen. Der Vergleich von Zeitkonstanten für die Einstellung der Gleichgewichtszustände ohne Rühren erlaubt Aussagen zur Dynamik des Absorptionsprozesses.

### 3.4.2 „Kalibrierung“ mit Wasser

Aufgrund der zu erwartenden geringen Gaslöslichkeiten für Stickstoff und Sauerstoff sind eine Messapparatur mit isothermer, nahezu stoffdichten Systemgrenze, sehr präziser Messtechnik und eine im Ablauf standardisierte Vorgehensweise bei der Versuchsdurchführung notwendig.

Da mit Wasser eine Flüssigkeit zur Verfügung steht, die Gemischbestandteil der Solarflüssigkeit ist (und damit vermutlich „ähnliche“ Löslichkeitseigenschaften aufweist) und für die Löslichkeitskoeffizienten bekannt sind, sollen Referenzversuche mit Wasser durchgeführt werden. Eine Quantifizierung der Abweichungen zu tabellierten Löslichkeitskoeffizienten für Wasser erlaubt dann eine Kalibrierung der Apparatur.

Somit wird es möglich, die Löslichkeitskoeffizienten für Solarflüssigkeiten mit hoher Genauigkeit in einer mit vergleichsweise geringem Finanzaufwand errichteten Apparatur zu bestimmen.

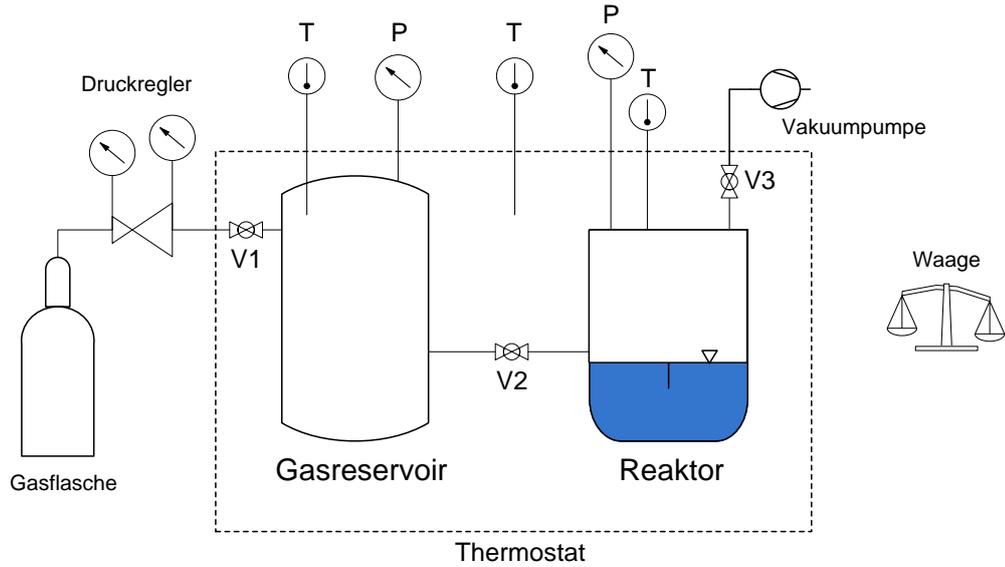


Abbildung 3.2: Prinzipieller Aufbau der Apparatur

### 3.4.3 Realisierung

In Abbildung 3.3 und in Tabelle 3.1 ist die konstruktive und messtechnische Umsetzung dargestellt, die in den folgenden Unterpunkten erläutert wird.

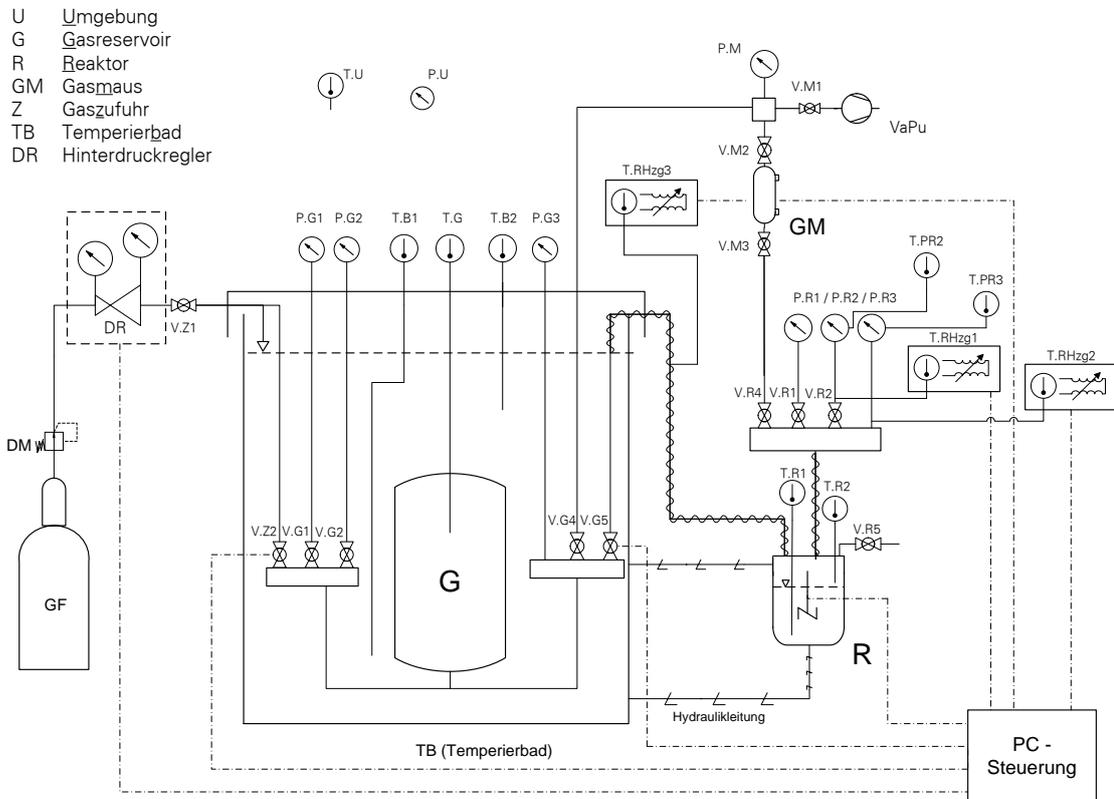


Abbildung 3.3: Detailaufbau der Apparatur

Tabelle 3.1: Aufbau der Apparatur

Bezeichnung	Funktion / Messbereich	Messgenauigkeit	zul. Temperatur
P.G1	Druck Gasreservoir 0...2 bar	6 mbar	-20..150°C
P.G2	Druck Gasreservoir 0...6 bar	20 mbar	-20..150°C
P.G3	Druck Gasreservoir 0...16 bar	60 mbar	-20..150°C
P.R1	Druck Reaktor 0...2 bar	6 mbar	-20..150°C
P.R2	Druck Reaktor 0...6 bar	20 mbar	-20..150°C
P.R3	Druck Reaktor 0...16 bar	60 mbar	-20..150°C
P.M	Druck Gasmaus 0...3 bar	6 mbar	-20..150°C
P.U	Druck Umgebung 0...3 bar	-	-
T.G	Temperatur Gasreservoir	Klasse AA	0..150 °C
T.R1	Temperatur Fluid im Reaktor	Klasse A	-30..300 °C
T.R2	Temperatur Gasphase im Reaktor	Klasse AA	0..150 °C
T.B1	Temperatur Öl im Temperierbad oben	Klasse AA	0..150 °C
T.B2	Temperatur Öl in Temperierbad unten	Klasse AA	0..150 °C
T.RHzg1	Temperatur 1 Totvolumen $V^{R1}$	-	-
T.RHzg2	Temperatur 2 Totvolumen $V^{R1}$	-	-
T.RHzg3	Temperatur Totvolumen $V^{R2}$	-	-
T.U	Temperatur Umgebung	-	-
V.Z1/Z2	Ventil	-	-
V.G1/G2/G5/G6	Ventil	-	-
V.R1/R2/R4/R5	Ventil	-	-
V.M1	Ventil	-	-
V.M2/M3	Ventil	-	-
G	Gasreservoir	-	-
R	Reaktorgefäß	-	-
GM	Gasmaus	-	-
VaPu	Vakuumpumpe	-	-
TB	Temperierbad	-	-
W	Waage 0...7000 g	0,02 g	-
GF	Gasflasche	-	-
DM	Druckminderer	-	-
DR	Digitaler Hinterdruckregler	-	-



Abbildung 3.4: Versuchsanlage

### 3.4.3.1 Werkstoffauswahl

Entscheidende Voraussetzung für einen langfristigen Betrieb eines Versuchsstandes ist die Vermeidung jeder Form von Funktionsbeeinträchtigung. Dazu gehören unter anderem Verunreinigungen durch Ablagerungen oder Belagsbildungen. Dieses Problem kann bei Flüssigkeiten mit Bestandteilen unbekannter Zusammensetzung natürlich nicht ausgeschlossen werden. Zur Überprüfung, ob dies ein Problem bei der Verwendung von Solarflüssigkeiten sein könnte, wurde eine provisorische Testeinrichtung aufgebaut. Diese bestand aus einem Wasserthermostaten, in den ein Gefäß mit der Solarflüssigkeit und den zu untersuchenden Metallproben integriert wurde. Die Metallproben, gängige nichtrostende Edelstähle (Werkstoffnummern: 1.4301 1.4401 1.4541 1.4571 1.3952) und eine zusätzliche Probe vom Material des Reaktorgefäßes wurden bei atmosphärischem Druck bis zu einer Temperatur von 80 °C der Solarflüssigkeit ausgesetzt. Da eine chemische Reaktion nicht maßgeblich nur von Druck und Temperatur sondern auch von der Verweilzeit abhängt, wurde der Test insgesamt über zwei Wochen betrieben.

Eine zweite Fragestellung, die während des Versuches untersucht werden sollte, beinhaltet die mögliche Reinigung der Proben und der später aus diesem Material bestehenden kompletten Anlage. [15] reinigt seine Anlage z. B. mit Aceton. Bei der eigenen Untersuchung wurden die Proben in Absprache mit der Tyforop Chemie GmbH mit 10 %-iger Zitronensäure gereinigt. Bei der optischen Kontrolle konnte keine nennenswerten Veränderungen durch Beläge oder ein Werkstoffangriff durch die Zitronensäure festgestellt werden.

### 3.4.3.2 Gasreservoir G

Als Gasreservoir wird ein Behälter aus nichtrostendem Stahl (Werkstoffnr. 1.4307) genutzt, der komplett in das Temperierbad eingelassen wurde. Dieser ist verbunden mit der Gasflasche GF zur Gaszuführung, mit dem Reaktorgefäß R zur Übergabe des Probegases und mit der Vakuumpumpe zum Spülen des Gefäßes.

### 3.4.3.3 Gaszufuhr

Die Gaszufuhr erfolgt aus einer Gasflasche über einen Druckminderer DM und eine diffusionsdichte Leitung bis zum Gasreservoir. Zur automatischen und definierten Druckbelastung des Gasreservoirs wird ein Hinterdruckregler DR eingesetzt. Die gasdichte Absperrung erfolgt über zwei in Reihe geschaltete Kugelhähne (V.Z1, V.Z2).

### 3.4.3.4 Gleichgewichtszelle/Reaktorgefäß R

Das wohl wichtigste Bauteil in der Konzeption der Apparatur stellt die Gleichgewichtszelle (oder auch Reaktor R) dar. Wichtige Kriterien für die Gleichgewichtszelle waren:

- Druck- und Temperaturfestigkeit,
- Realisierung der Durchmischung von Gas und Flüssigkeit (große Ab-/Desorptionsoberflächen),
- einfaches Handling bezüglich Einbringen der Probeflüssigkeit und Reinigung,
- optische Kontrolle (Durchmischung, Belagbildung etc.),
- gleichmäßige Temperierung.

Ein Metallzylinder wäre als kostengünstigste Variante bevorzugt worden, konnte aber wg. fehlender optischer Kontrolle der Mischung der Phasen nicht umgesetzt werden. Die Durchmischung mittels Ultraschall sowie eine Rüttleinrichtung nach [51] mussten aus konstruktiven Gesichtspunkten verworfen werden. Und auch eine Umwälzung mit Pumpen konnte von entsprechenden Lieferanten aufgrund der Betriebsparameter nicht angeboten werden. Somit wurde ein doppelwandiges Reaktorgefäß aus Glas gewählt. Anbieter dieser Geräte sind z. B. die Firmen Parr oder Büchi. Beide Anbieter führen im Sortiment Reaktoren mit doppelwandigen Glasbehältern. Diese Behälter sind für Drücke bis max. 12 bar und Temperaturen bis 200 °C ausgelegt. Aufgrund des Behälters und des Druckbereiches sind Füllvolumina in Abstufungen von 200 bis 1500 ml erhältlich. Der Reaktor besitzt einen über eine Magnetkupplung betriebenen Rührer für eine ideale Durchmischung der flüssigen und der gasförmigen Komponenten. Dieser Antrieb ist in der Drehzahl stufenlos regelbar. Bei der Wahl zwischen den Reaktoren von Parr und Büchi waren gerade der Magnetantrieb und die Beheizbarkeit des Reaktordeckels entscheidende Auswahlkriterien. So kann der Antrieb des Reaktors Serie 5100 der Firma Parr nur einer Maximaltemperatur von 120 °C ausgesetzt werden. Der Magnetantrieb Typ cyclone 075 vom Reaktor der Firma Büchi hat dagegen eine Temperaturbeständigkeit von bis zu 200 °C, sodass dieser gewählt wurde.

**Der Büchi ecoclave 075 Typ 1** In Tabelle 3.2 sind einige ausgewählte Eckdaten des Reaktors dargestellt (Explosionszeichnung in Abbildung A.25).

Zur Verbesserung der Arbeitsweise des Reaktors bzw. der Versuchsdurchführung wurden einige Modifikationen zum Standardlieferungsumfang vorgenommen. So wurde der Impeller durch

Tabelle 3.2: Bestandteile des Reaktors Büchi ecloclave

Gestell	nichtrostende Stahlkonstruktion mit integrierter Polycarbonatscheibe
Antrieb	cyclone 075; stufenlos verstellbar bis $3000 \text{ min}^{-1}$
Gefäß	Glasbehälter bis 1,6 l nach AD2000 geprüft
Deckelplatte	7 Öffnungen; geliefert mit Manometer, Pt-100, Berstsicherung und 2 Ventilen

eine Begasungsrührwelle ersetzt. Diese ist in Abbildung 3.5 zu sehen. Sie setzt sich aus einer Rührwelle zusammen, die eine Ansaugöffnung und eine Auslassöffnung besitzt. Ab einer gewissen Rotationsgeschwindigkeit wird im Inneren des Turbinenrührers ein so hoher Unterdruck erzeugt, dass eine Ansaugung des Gases durch die Welle in die Flüssigkeit erfolgt und es so zu einer idealen Durchmischung kommt.

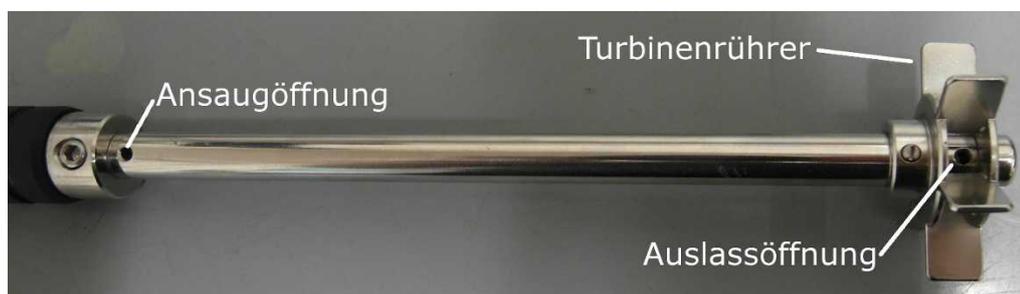


Abbildung 3.5: Begasungsrührwelle

Eine weitere entscheidende Neuerung gegenüber dem Standardprodukt ist der eingebaute beheizbare Deckelflansch. In Abbildung 3.6 sind dessen äußere Anschlüsse zu sehen, an die der Flüssigkeitsthermostat angeschlossen wird. Die installierte Berstsicherung ist auf 12 bar ausgelegt. Laut Angaben von Büchi werden die Glasgefäße bis 16 bar getestet. Das Glasgefäß ermöglicht eine optische Kontrolle der Reaktionsprodukte. Für die Versuche mit Wasser mag dies noch nicht so bedeutsam sein, für die Versuche mit Solarflüssigkeit könnte es entscheidende Vorteile ergeben. So ist vor allem eine Kontrolle der Durchmischung möglich. Während des Versuches soll der Gaseintrag in die Flüssigkeit mit dem Rührer verbessert, aber die Stoffeigenschaften der Flüssigkeit auch nicht verändert werden. Da diesbezüglich das Verhalten der Solarflüssigkeit unter Druck und Temperatur beobachtet werden sollte, kann dies nun mit dem Glasbehälter geschehen. Um eine Sichtkontrolle vornehmen zu können, muss das verwendete Thermoöl von hoher Güte sein. Konventionelle Öle werden in einer braun-gelben Farbe geliefert bzw. zersetzen sich unter ständigem Temperatureinfluss und lassen dadurch keine Sichtkontrolle mehr zu. Deshalb wurde ein farbloses Spezial-Thermoöl gewählt.

Innerhalb des Projekts wurden der erste Reaktor und aufgrund der Zerstörung des ersten Reaktors wg. eines Produktionsfehlers der zweite Reaktor wie folgt eingesetzt:

- Reaktor I bis 06/2011 für erste Tyfocor LS-Versuche (Charge 1) und zugehörige Referenzversuche
- Reaktor II ab 09/2011 für alle weiteren Versuche (Tyfocor Charge 2, Propylenglykole).

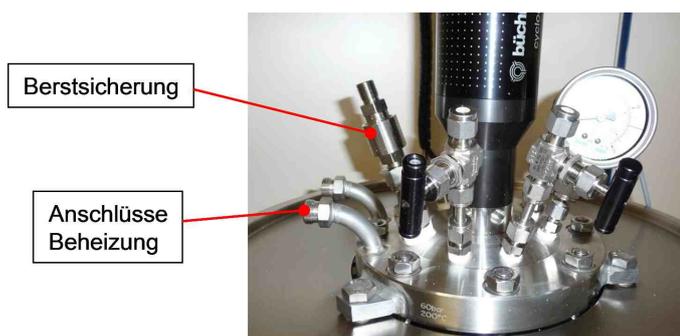


Abbildung 3.6: Anschlussflansch Reaktorgefäß

Tabelle 3.3: Kälte-Umwälzthermostat Julabo F34-HE - Technische Daten

Arbeitstemperaturbereich	-30. . . 150 °C
Temperaturkonstanz	0,01 K
Badöffnung / Badtiefe (B x T / Bt)	24 x 30 / 15 cm
Füllvolumen	20 Liter
Heizleistung	2000 W

### 3.4.3.5 Temperierung

**Temperierbad** Das Temperierbad soll die Temperierung des Heizmantels des Reaktors und die Temperierung des Gasreservoirs inklusive aller gasführenden Leitungen übernehmen.

Die Recherche ergab, dass das Kälte-Umwälzthermostat Typ F34-HE der Firma Julabo für den entsprechenden Leistungsbereich das größte Badvolumen besitzt (Tabelle 3.3). Durch die Seitenverhältnisse der Badöffnung ist eine Bestückung mit einem doppelseitigen Probenentnahmezylinder der Firma Swagelok möglich. Dieser verfügt an beiden Stirnseiten über einen Gewindeanschluss und somit zumindest über zwei direkte Anschlussmöglichkeiten. Der Zylinder besitzt ein Fassungsvermögen von 1000 cm<sup>3</sup>.

Das gesamte Volumen des Gasreservoirs soll im Sinne einer isothermen Systemgrenze temperiert sein. Deshalb mussten auch jegliche Ventile im Temperierbad platziert und deren Hebel durch Verlängerungen aus dem Temperierbad herausgeführt werden (Abbildung 3.7).

**Elektrische Beheizung** Die zum Reaktorgefäßvolumen zugehörigen Anschlussleitungen und Drucksensorzuführungen werden mittels Heizschnüre (Typ HS 450 °C der Firma Horst) temperiert (manuelle Heizleistungsvariation mittels Thyristoren).

Die Beheizung der Toträume soll

- große, schwer abschätzbare Temperaturgradienten im Volumen,
- eigenständige Schwerkraftströmungen und
- innere Kondensation

vermeiden.

Auf dem PC laufen die gemessenen Temperaturwerte an den Begleitheizbändern auf. Mit Hilfe einer PC-basierten Solltemperatur-Regelung wird die Leistungsabgabe der Heizbänder mittels

Thyristoren gesteuert. Aufgrund der am Laborstandort unüblich starken Spannungsschwankungen der Stromversorgung wurde zur Einhaltung konstanter Heizleistungen zusätzlich ein Spannungskonstanthalter vorgeschaltet.

**Dämmung** Zur gleichmäßigen Temperatureinstellung, Energieverlustreduzierung und weitgehenden Unabhängigkeit von Außentemperaturschwankungen wurden das Gesamtvolumen des Reaktorgefäßes gedämmt.

Die Dämmung der elektrisch beheizten Toträume erfolgte mit der Isolierung Typ Silcafelt 130 S der Firma Silca umwickelt.

Eine Dämmung des Reaktorgefäßes war aufgrund der äußeren Temperierung von Reaktorbehälter und -deckel vorerst nicht angedacht, jedoch wurden erhebliche Temperaturgradienten im Reaktorvolumen festgestellt. Diese werden durch unvollkommene Temperierung (ungleichmäßige Durchströmung des Heizmantels des Reaktors und nicht ausschleusbarer Luft im Heizmantel, starke Wärmeableitung in Anbauteile und Halterung des Reaktors) verursacht. Durch komplette Dämmung geht zwar die optische Untersuchung während des Versuchs verloren, jedoch konnten Temperaturgradienten erheblich gesenkt werden.

Die optische Kontrolle wurde dessenungeachtet in Vorversuchen und vor bzw. nach dem Versuch genutzt.

#### 3.4.3.6 Messtechnik

**Temperaturmessung** Die Temperaturmessung erfolgt mit Pt-100 Mantelwiderstandsthermometern der Firma Omega Newport. Davon sind insgesamt 7 Stück installiert. Um im Temperierbad eine gute Durchmischung überprüfen zu können, sind zwei Thermometer (T.B1, T.B2) im Thermoöl angebracht. Um wirklich stationäre Bedingungen im Gasreservoir erreichen und kontrollieren zu können, wird zusätzlich noch die Temperatur des Gases im Gasreservoir (T.G) gemessen. Im Reaktor wird sowohl die Temperatur im Fluid (T.R1) als auch die im Gas (T.R2) gemessen. Damit lässt sich schneller überprüfen, ob sich wirklich ein isothermer Zustand eingestellt hat. Mit Ausnahme des Thermometers T.R1 zur Messung der Flüssigkeitstemperatur im Reaktorgefäß wurden Thermometer der Genauigkeitsklasse 1/3 DIN Klasse B verbaut. Diese besitzen eine zulässige Grenzabweichung von

$$\Delta t = \pm(0,1 \text{ K} + 0,0017 \cdot t) \quad (3.1)$$

Das Thermometer T.R1 war bereits Bestandteil des gelieferten Reaktorgefäßes und besitzt die Genauigkeitsklasse A. Es unterliegt damit einer zulässigen Grenzabweichung von

$$\Delta t = \pm(0,15 \text{ K} + 0,002 \cdot t) \quad (3.2)$$

Bei der Verwendung von Thermometern muss auch deren Alterungsstabilität berücksichtigt werden. So werden Thermometer der Klasse B bereits vor der Zertifizierung Temperaturschocks unterzogen, wodurch bereits eine bessere Stabilität der Abweichung garantiert werden kann.

Zur Kontrolle der garantierten Genauigkeit als auch zur weiteren Fehlereingrenzung wurden die relevanten Temperatursensoren T.G, T.R1 und T.R2 kalibriert (siehe Anhang A.3)

Die Temperaturen in den elektrisch beheizten Toträumen werden (zur Heizleistungseinstellung und Auswertung) getrennt benötigt und mittels Anlegefühler gemessen (T.RHgz1/2/3).

Nachträglich wurden weiterhin die Sensoren T.PR2 und T.PR3 zur Messung der Drucksensortemperatur angebracht, um die Einstellung stationärer Zustände auch an den Drucksensoren überprüfen zu können. Weiterhin besteht damit die Möglichkeit einer exakteren temperaturabhängigen Kalibrierung der Drucksensoren.

**Druckmessung** In Anlehnung an die Druckmessanordnung in der Arbeit von [29] ist die Apparatur mit Drucksensoren in Abstufungen der Messbereiche ausgestattet. Es sind jeweils drei Absolutdrucksensoren in den Bereichen:

- 0..2 bar (P.G1 und P.R1),
- 0..6 bar (P.G2 und P.R2) und
- 0..16 bar (P.G3 und P.R3)

am Reservoir und am Reaktorgefäß montiert. Die Drucksensoren sind mit Ausnahme der 0..16 bar-Sensoren durch Ventile absperrbar. Dadurch können je nach Messpunkt die entsprechenden Sensoren zugeschaltet und gleichzeitig der Messfehler minimiert werden. Für die Drucksensoren und für weitere Anschlüsse im Temperierbad wurden zwei Verteiler konstruiert (Einbausituation siehe Abbildung 3.7).

Zur Messung der Umgebungsbedingungen wird Drucksensor P.U verwendet, für den aber keine weiteren Anforderungen bezüglich der Messgenauigkeit gelten und der in den weiteren Betrachtungen nicht berücksichtigt werden muss. Die sonstigen Drucksensoren müssen folgenden Anforderungen genügen:

- hohe Genauigkeit
- frontbündige Membran
- resistent gegen korrosive und inhibierende Medien.

Eine frontbündige Membran ermöglicht eine optische Kontrolle und die Möglichkeit der Reinigung bei Auftreten von Ablagerungen. Aufgrund einer höheren Messgenauigkeit und einer Temperaturbeständigkeit der Elektronik bis 150 °C sollten eigentlich Drucksensoren der Firma Natec bestellt werden. Jedoch wurde die beschriebene zusätzliche Anforderung „frontbündige Membran“ an die Drucksensoren nicht eingehalten. Dadurch kam es zu erheblichen Verzögerungen in der Planung und Fertigstellung des Versuchsstandes. Durch diese Probleme wurden Drucksensoren der Firma Keller des Typs 35 X HTT eingebaut (Tabelle 3.4).

Tabelle 3.4: Technische Daten Drucksensor Typ 35 X HTT

Genauigkeit	0,2 % vom Messbereich
Max. Medientemperatur	150 °C
Max. Betriebstemperatur der Elektronik	120 °C

Die Elektronik darf aber hier nur bis 120 °C belastet werden. Diese Temperaturbegrenzung muss beim Betrieb der Anlage beachtet werden.

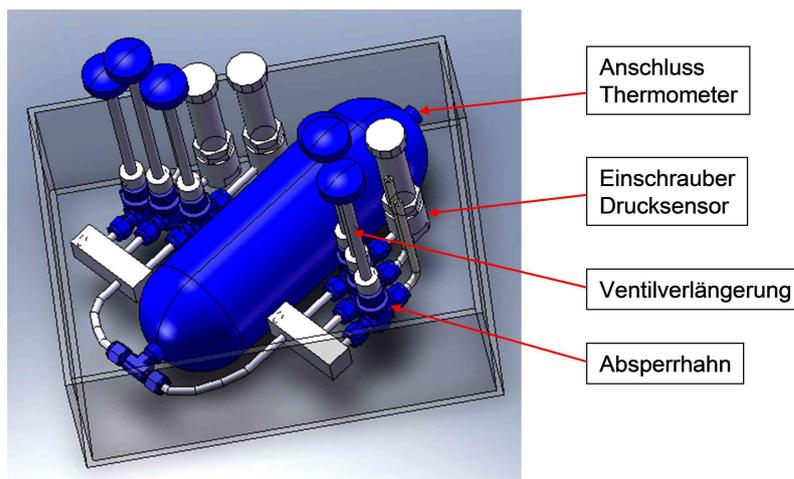


Abbildung 3.7: Einbausituation im Temperierbad

Zur Kalibrierung der Drucksensoren wird auf den Anhang A.3 verwiesen.

### 3.4.3.7 Waage

Wie durch die Literaturrecherche zu erkennen, wird die Wägetechnik zur Bestimmung der eingebrachten Flüssigkeitsmenge am häufigsten verwendet. Trotzdem erfolgte auch die Untersuchung anderer Arten der Befüllung, so z. B. der Einsatz von Präzisions-Mikrodosier- und Laborschlauchpumpen. Entweder konnten sie nicht die Genauigkeit erfüllen, oder mussten regelmäßig neu kalibriert werden. Hier wurde eine Präzisionswaage gewählt und um mehrmaliges Messen mit einhergehenden Fehlern zu vermeiden auf ausreichenden Messbereich geachtet.

### 3.4.3.8 Arbeitsgas

Das für die Messungen benötigte hochreine Gas wird von der Firma Air Liquide bezogen. Es handelt sich beim Stickstoff um Alphagaz 2. Die entsprechende Zusammensetzung ist in Tabelle 3.5 dargestellt.

Tabelle 3.5: Zusammensetzung Stickstoff

Stickstoff $N_2$ (vol-%)	Fremdanteil (ppm-mol)					
	$H_2O$	$O_2$	$C_nH_m$	$CO$	$CO_2$	$H_2$
99,9999	0,5	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1

### 3.4.3.9 Vakuumpumpe VaPu

Die Vakuumpumpe (Evakuierung bis 0,01 mbar) wird genutzt um das Gasreservoir und Reaktorgefäß annähernd luft- und feuchtefrei zu machen (reine Stickstoffbeladung im Gasreservoir, vollständige Entfeuchtung im Reaktorgefäß).

### 3.4.3.10 Gasdichte Verschraubungen

Mit den Bauteilen von Swagelok sind bereits viele Erfahrungen an Versuchsständen gesammelt worden. Die Verbindung der Komponenten z. B. mit der Anlagenverrohrung erfolgt bei Swagelok mit Hilfe sogenannter Klemmring-Rohrverschraubungen. Diese ermöglichen aufgrund ihrer hohen qualitativen Güte eine nahezu vollkommen gasdichte Verbindung und sind zudem noch flexibel bei der De- bzw. Montage von Komponenten.

### 3.4.3.11 Gasmaus GM

Für eine Untersuchung der Gaszusammensetzung am Ende einer Messreihe wurde eine sogenannte Gasmaus zur Probennahme installiert. Dabei handelt es sich um einen beidseitigen Entnahmezylinder mit 75 ml Fassungsvermögen. Durch die bereits bestehende Zusammenarbeit mit der SGS Institut Fresenius GmbH könnte dort auch eine Gasanalyse durchgeführt werden. Dies stellt aber nur eine zusätzliche Kontrollmöglichkeit der Gasphase dar.

Desweiteren dient die Gasmaus als Referenzvolumen beim Auslitern und als Expansionsvolumen bei Untersuchungen zum Desorptionsverhalten.

### 3.4.3.12 Absperrarmaturen

Ursprünglich sollten für den Versuchstand Ventile mit metallisch dichtendem Sitz verwendet werden. Die Wahl für das Absperrventil wurde aus folgenden Gründen getroffen:

- direkte metallische Dichtfläche und nur nach außen hin Dichtpackung
- Möglichkeit über die Spindel den Anpressdruck auf die Dichtfläche zu erhöhen.

Bei der ersten Inbetriebnahme der Anlage kam es zu erheblichen Leckagen, die die Erzielung reproduzierbarer Versuchsergebnisse nicht zuließen. Nach aufwendiger Prüfung und Reklamati-on aller Ventile (Leckagen teilweise deutlich über  $1 \frac{\text{Ncm}^3}{\text{min}}$ ) und damit verbundenem Zeitverzug wurden schließlich Kugelhähne der Serie 40 G verwendet.

## 3.4.4 Automatisierung

Der Versuchstand wird seit November 2012 weitestgehend automatisiert betrieben. Die Programmoberfläche der Regelung ist in Abbildung 3.8 dargestellt. Folgende Elemente werden gesteuert bzw. geregelt:

- Thermostat
- Hinterdruckregler (HDR)
- V.Z2 und V.G5
- Rührer
- Temperatur der Begleitheizbänder

Die Architektur und verwendeten Schnittstellen der Steuerung ist im Schema in Abbildung 3.9 dargestellt.

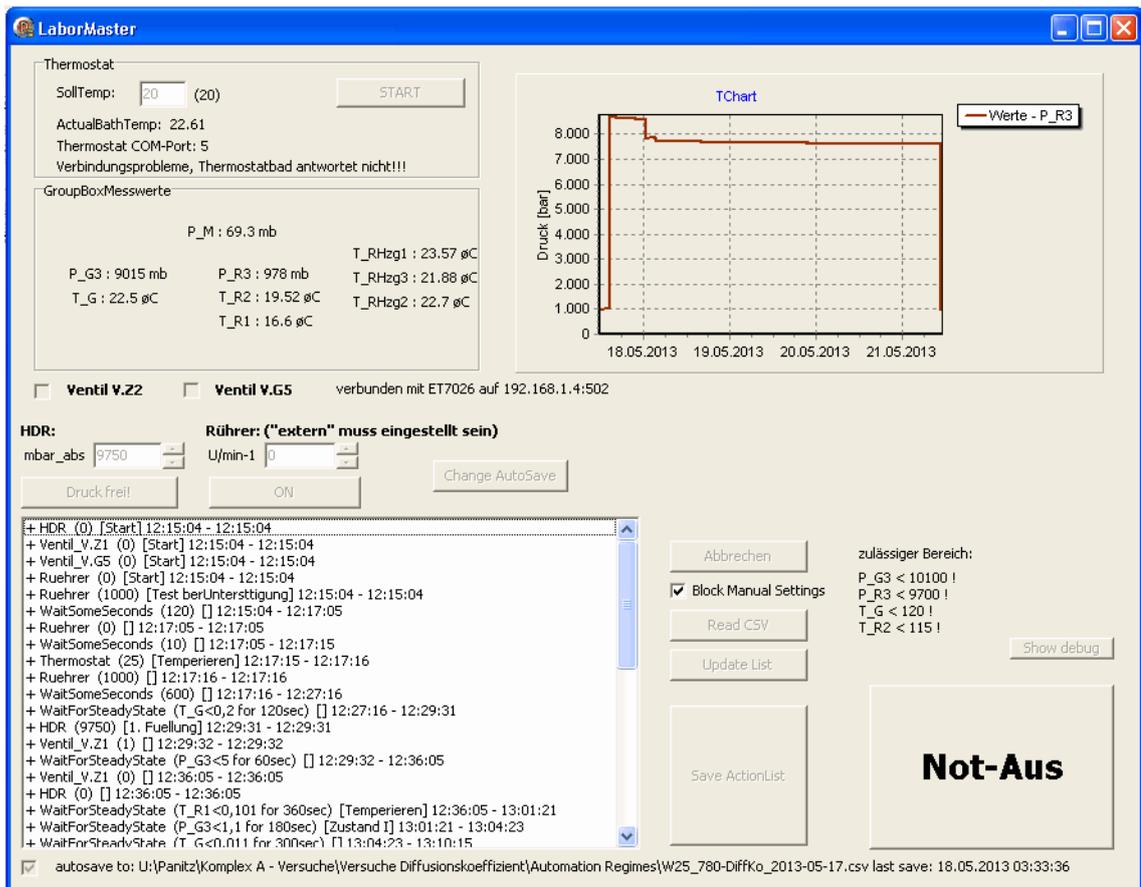


Abbildung 3.8: Oberfläche des Automatisierungswerkzeugs

Die zeitliche Umsetzung des Versuchsablaufs wird über Timer (z. B. „120 Sekunden warten“) und Events (z. B. „stationärer Zustand erreicht“) realisiert. Die Zeitpunkte der Eingriffe und Events werden gespeichert.

Durch die Automatisierung werden vor allem Bedienungsfehler vermieden und ein annähernd gleicher Ablauf der Versuche sichergestellt. Durch die automatische Speicherung der Zeitpunkte zu Aktionen und Events werden Protokollierungsfehler und daraus folgende Auswertefehler minimiert. Die Automatisierung ist insbesondere für die Kalibrierung der Versuche durch vorgelagerte gleiche Versuche mit Wasser hilfreich und ermöglicht außerdem die Durchführung von langwierigen Versuchen.

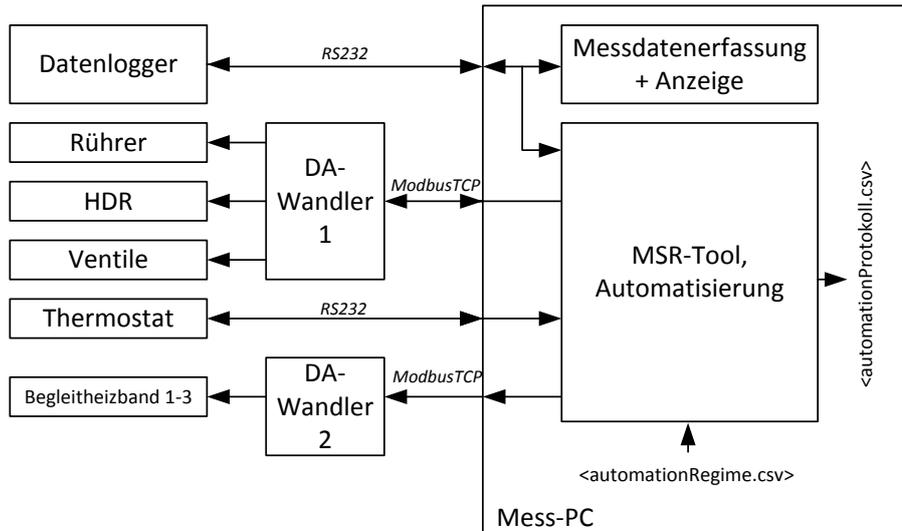


Abbildung 3.9: MSR-Konzept

## 3.5 Versuchsablauf

### 3.5.1 Messmethode und Ableitung der Löslichkeitskoeffizienten

#### 3.5.1.1 Vorbemerkung

Zur Vereinfachung der Diskussion wird im Folgenden eine eigene Definition für den Gasgehalt

$$w_i = \frac{V'_{i,N,\max}}{m_{LM}} = \frac{M_i}{M_{LM} \cdot \rho_{i,N}} \cdot x_i \quad (3.3)$$

mit der Einheit  $\frac{\text{Ncm}^3}{\text{g}_{LM}}$  eingeführt. Dann ergibt sich nach Henry für den Gasgehalt im chemischen Gleichgewicht

$$w_i = \lambda_i(t) \cdot p_i \quad (3.4)$$

Da jeder Versuch der Bestimmung des Löslichkeitskoeffizienten für eine definierte Temperatur  $t$  dient, wird in den folgenden Gleichungen auf die explizite Erwähnung  $f(t)$  verzichtet.

#### 3.5.1.2 Randbedingungen

Für den Versuch der zum Herstellen definierter Phasengleichgewichte konzipiert ist gelten folgende Einschränkungen:

- Im Versuch können nur gasgesättigte Zustände definiert hergestellt werden, jedoch ist es wegen der Gefahr der unzulässigen Veränderung der Zusammensetzung der Solarflüssigkeit nicht möglich ein gasfreies Gleichgewicht mit  $p_i = 0$  bzw.  $w_i = 0$  als Ausgangszustand zu nutzen (s.a. Abschnitt 3.2)
- Der absolute Gasgehalt  $w$  der gesättigten Lösungen kann nicht bestimmt werden, sondern nur die Änderung zwischen zwei Zuständen  $\Delta w$ .
- Der Partialdruck des Probegases  $i$  soll auch nicht absolut bestimmt werden, sondern nur die Änderung  $\Delta p_{1 \rightarrow 2}$  zwischen zwei Zuständen.

### 3.5.1.3 Flüssigkeiten mit unbekanntem Verhalten

Für Solarflüssigkeiten ist noch nicht bekannt ob das Henry-Gesetz gilt, daher interessiert zuerst, ob

$$\frac{dw_i}{dp_i} = \lambda_i = \text{const} \quad (3.5)$$

für beliebige  $p_i$  überhaupt gilt. Dies kann überprüft werden durch die Ermittlung von mittleren Anstiegen

$$\overline{\left. \frac{dw_i}{dp_i} \right|_{[p_{i,1}; p_{i,2}]}} = \left( \frac{\Delta w_i}{\Delta p_i} \right) \quad (3.6)$$

für verschiedene Druckbereiche/Druckstufen (DS)  $[p_{i,1}; p_{i,2}]$ .<sup>2</sup>

Wenn gilt

$$\left( \frac{\Delta w_i}{\Delta p_i} \right)^{\text{DS1}} = \left( \frac{\Delta w_i}{\Delta p_i} \right)^{\text{DS2}} = \dots = \left( \frac{\Delta w_i}{\Delta p_i} \right)^{\text{DSn}} \quad (3.7)$$

kann die Gültigkeit von Henry vermutet werden. Dann gilt auch

$$\lambda_{\text{solar}, i} = \left( \frac{\Delta w_i}{\Delta p_i} \right) \quad (3.8)$$

Gilt das Henry-Gesetz nicht, so ergibt sich für jeden Druckbereich  $[p_{i,1}; p_{i,2}]$  ein anderer mittlerer Gasgehaltsanstieg  $\frac{\Delta w_i}{\Delta p_i}$  (siehe auch rechtes Beispiel in Abbildung 3.10).

### 3.5.1.4 Flüssigkeit mit Henry-Verhalten

Der Löslichkeitskoeffizient  $\lambda_i$  für eine Temperatur  $t$  kann auch als Anstieg der linearen Funktion  $w_i(p_i)$  in Gleichung 3.4 interpretiert werden, also

$$\frac{dw_i}{dp_i} = \lambda_i \quad (3.9)$$

<sup>2</sup>Im Folgenden wird  $\left( \frac{\Delta w_i}{\Delta p_i} \right)$  immer als „mittlerer Gasgehaltsanstieg“ im definierten Druckbereich  $[p_{i,1}; p_{i,2}]$  bezeichnet.

Der Anstieg (und damit der Löslichkeitskoeffizient) kann messtechnisch (wie in Abbildung 3.10 links oben dargestellt) bestimmt werden durch

$$\lambda_i = \frac{w_{i,2} - w_{i,1}}{p_{i,2} - p_{i,1}} = \frac{\Delta w_i}{\Delta p_i} \quad (3.10)$$

Die Bestimmung von  $\Delta w_i$  und  $\Delta p_i$  ist in den Versuchen durch die Auswertung der Differenzen zwischen jeweils zwei stationären Gleichgewichtszuständen 1 und 2 möglich.

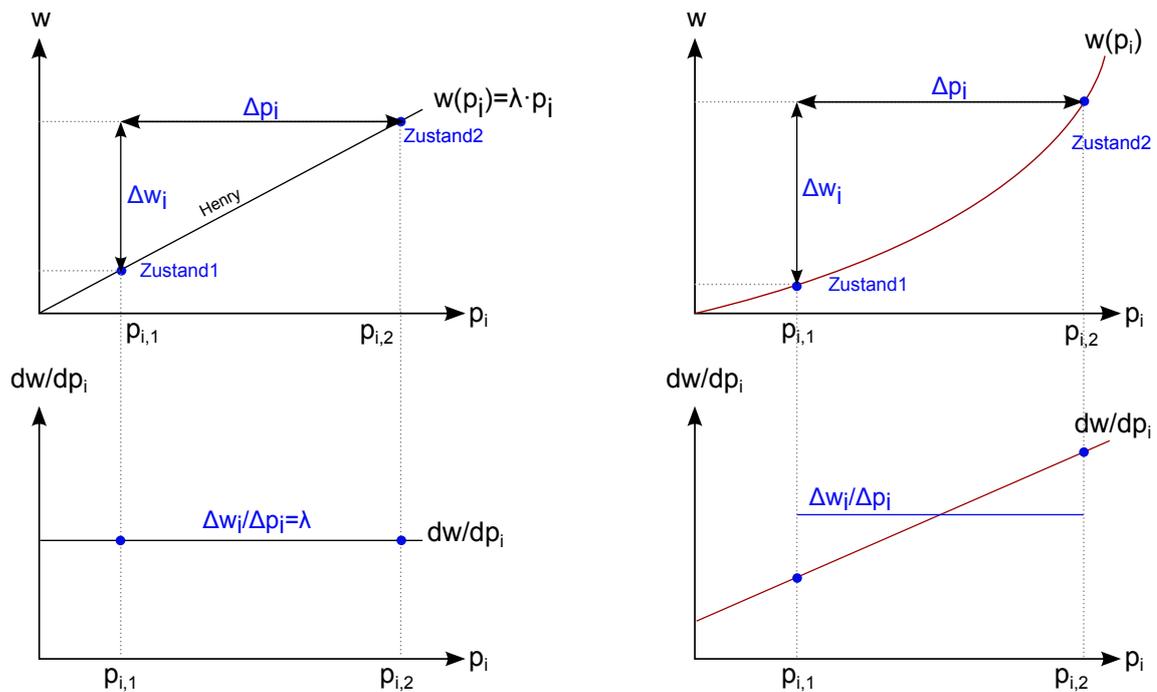


Abbildung 3.10: Messung von 2 gesättigten Zuständen für konstante Temperatur  $t$ ;  
links: Gasgehaltsverlauf nach Henry,  
rechts: fiktiver Gasgehaltsverlauf bei druckabhängigem Löslichkeitskoeffizienten

### 3.5.1.5 Realisierung im Versuch

Für den Nachweis der Gültigkeit des Henry-Gesetzes werden Konzentrationszunahmen in unterschiedlichen Druckniveaus untersucht (Abbildung 3.11). Realisiert wird dies durch die Einstellung von  $k$  Sättigungszuständen (Sättigung 1 bis 4) sowie die Auswertung der sich mit-hin ergebenden drei Druckstufen DS 1+2/2+3/3+4. (Anmerkung: Für Versuche bei höheren Temperaturen kann Zustand Sättigung 2 nicht realisiert werden und es ergibt sich eine zusammengefasste DS 1+3. Ursache liegt in dem hohen Druckanstieg bereits bei der Erwärmung bzw. Temperierung bis zur gewünschten Temperatur. Bei weiteren Versuchen wurde zur Vereinheitlichung dann allgemein diese Druckstufe weggelassen.)

### 3.5.2 Versuchsablauf mit $N_2$ als Arbeitsgas

In Abbildung 3.12 ist für den Druck in Reaktorgefäß und Gasreservoir (P.R3 bzw. P.G3) und die Temperaturen T.G und T.R2 der Verlauf am Beispiel eines konkreten Versuchs dargestellt.

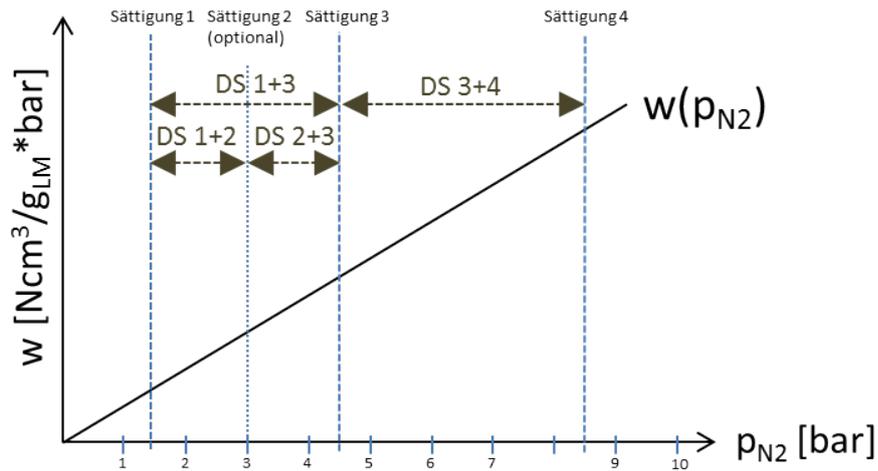


Abbildung 3.11: Druckstufen (DS) in den Versuchen und Benennung der Phasengleichgewichtszustände (Sättigung 1-4), Darstellung des Gasgehaltsverlaufs für Henry-Gültigkeit.

Die einzelnen Versuchsschritte werden im Folgenden erklärt. Die Messwertaufzeichnung startet hier nach den Schritten 1-4. Der optionale Schritt 8 ist nicht dargestellt. Er stellt den in mehreren Schritten gefunden optimierten Ablauf dar, dem die in Abschnitt 3.5.3 erläuterten Überlegungen und Versuche zugrunde liegen.

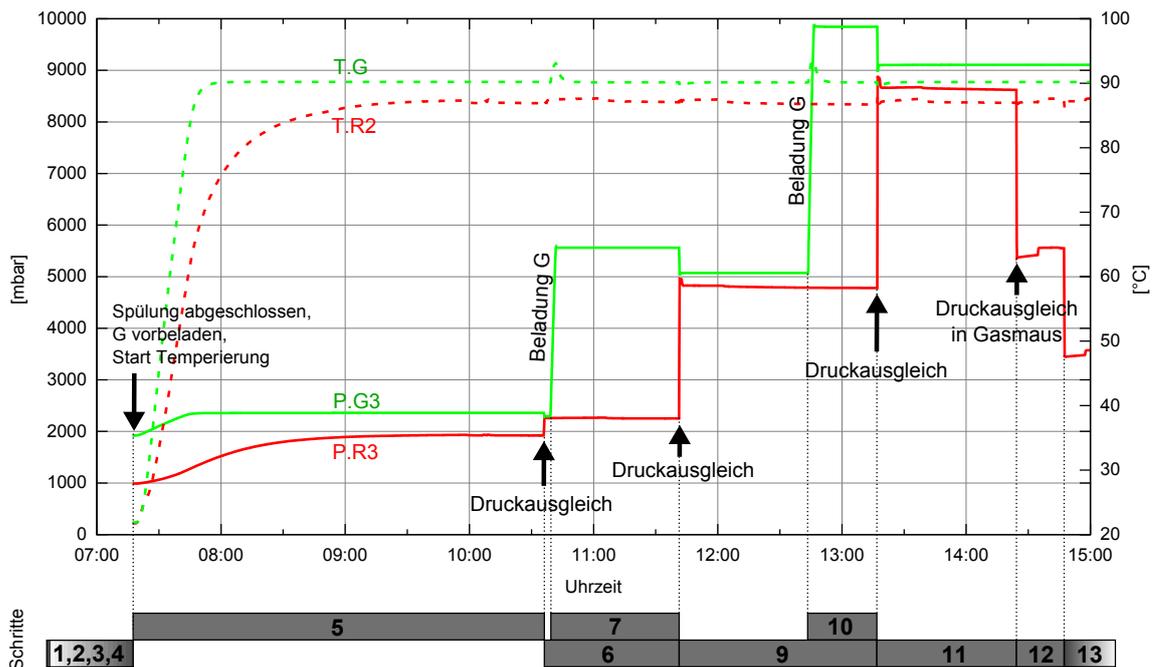


Abbildung 3.12: Versuchsablauf mit Schrittnummern (hier: Wasser 700g bei 90°C)

Versuchsschritte:

1. Vorspülung Reaktorraum

Vor Beginn des eigentlichen Versuches wird das Reaktorgefäß mit Luft gespült, um eine definierte, bekannte Gasphase beim Zeitpunkt der Montage sicherzustellen (nähere Erläuterung in Abschnitt 3.5.3.3).

2. Vorspülung

Das Gasreservoir wird wiederholt evakuiert und mit Stickstoff gefüllt, um Fremdstoffe beim Versuch im Gasreservoir möglichst ausschließen zu können.

3. Anfangsbeladung Gasreservoir

Das Gasreservoir wird mit  $N_2$  so beladen, dass  $P.G3$  am Ende des Schrittes 5 ca. 0,5 bar über dem Druck im gefüllten, verschlossen und temperierten Reaktorgefäß  $P.R3$  liegt)

4. Befüllen mit Lösungsmittel

Nach der Wägung des Lösungsmittels (LM) wird dieses in das Reaktorgefäß eingefüllt und der Reaktorraum abgeschlossen. Damit befindet sich das Lösungsmittel (mit unbekannter Ausgangsgasbeladung) und Luft im Reaktorgefäß. Durch ein erstes Rühren und die Kontrolle des Drucks im Reaktorgefäß besteht hier die Möglichkeit festzustellen, ob und in welchem Maße das Lösungsmittel bereits luftgesättigt ist.

5. Temperieren der Anlage auf die gewählte Zieltemperatur  $t$ .

6. Herstellung Phasengleichgewicht „Sättigung 1“

Durch Druckausgleich wird  $N_2$  vom Gasreservoir ins Reaktorgefäß gegeben. Infolge des erhöhten Partialdrucks ist die Flüssigkeit zunächst untersättigt. Durch das Rühren wird die Absorption abgeschlossen. Dies ist der erste (durch Absorption angefahrte) definierte gesättigte Zustand („Sättigung 1“). Gleichzeitig sollen ab jetzt die Gas-Gaslösungs-gleichgewichte der Restgase (insbesondere  $O_2$  und  $Ar_2$ ) hergestellt sein, so dass unter den gestellten Annahmen (ideale Gasmischung, konstante Temperaturen, Unabhängigkeit der Restgaslöslichkeit von der Stickstoffbeladung etc.) im folgenden Versuchsverlauf von konstanten Restgaspartialdrücken  $p_{Rest}$  auszugehen ist.

7. Erste Beladung Gasreservoir

Unmittelbar nach dem Druckausgleich in Schritt 6 erfolgt die Nachspeisung von Stickstoff aus der Gasflasche (auf ca. 6 bar). Die Temperierung und Kontrolle der Konstanz von  $P.G3$  erfolgt parallel zu Schritt 6.

8. Herstellung Phasengleichgewicht „Sättigung 2“ (optional)

Durch Übergabe von Stickstoff (Dosierung mit Ventil) und nachfolgendem Rühren wird ein gesättigter Zustand hergestellt (Druckniveau ca. 3 bar). Aufgrund des mit der Temperatur steigenden Dampfdrucks im Reaktorgefäß, ist bei hohen Temperaturen das Ausgangsdruckniveau bereits zu groß für diesen Zwischenschritt und entfällt daher.

9. Herstellung Phasengleichgewicht „Sättigung 3“

Durch Druckausgleich zwischen Gasreservoir und Reaktorgefäß und nachfolgendem Rühren entsteht ein neuer gesättigter Zustand auf höherem Partialdruckniveau.

10. Zweite Beladung Gasreservoir (auf ca. 10 bar)

11. Herstellung Phasengleichgewicht „Sättigung 4“

Durch Druckausgleich zwischen Gasreservoir und Reaktorgefäß und nachfolgendem Rühren entsteht ein neuer gesättigter Zustand auf höherem Partialdruckniveau.

12. Abschluss

Nach dem Abkühlen und Druckausgleich mit der Umgebung muss die Anlage entleert, gereinigt und getrocknet werden.

### 3.5.3 Versuchsrelevante Fragestellungen und Detailprobleme

#### 3.5.3.1 Rührer im Reaktorgefäß

Aufgrund der im Vergleich zur Flüssigkeitsmenge geringen Grenzfläche gasförmig/flüssig muss die Einstellung des Gleichgewichtszustandes durch einen Rührprozess unterstützt werden. Dazu wird eine Begasungsrührwelle eingesetzt, die Gas aus dem oberen Bereich des Gefäßes ansaugt und an den Rührschaufeln ins Fluid abgibt.

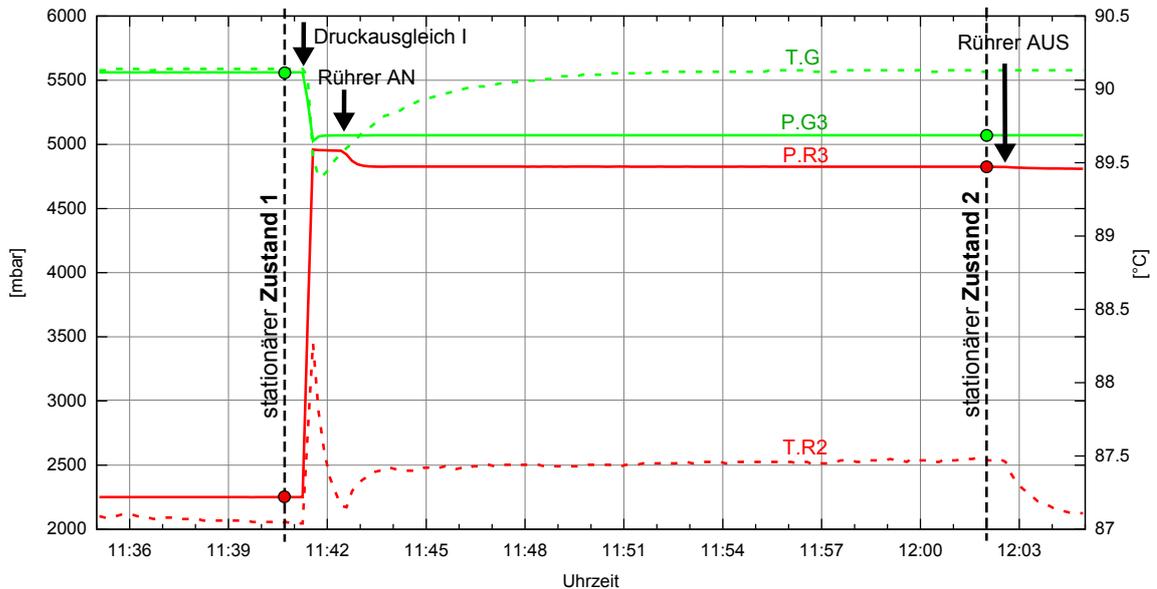


Abbildung 3.13: Druckerhöhung (Druckstufe) zwischen 2 bar und 5 bar (hier Wasser 700 g bei 90 °C)

Abbildung 3.13 zeigt als Detailausschnitt den Messgrößenverlauf für die Druckerhöhung von 2 auf 5 bar im Reaktorgefäß. Hier sind die für die Berechnung notwendigen stationären Zustände „Sättigung 1“ (stationärer Zustand 1 vor dem Druckausgleich) und „Sättigung 2“ (stationärer Zustand 2 vor dem Rührerausschalten) eingezeichnet. Nach dem Druckausgleich beginnt die Sorption, die aufgrund der geringen direkten Kontaktfläche Gasraum-Lösungsmittel (ca. 50 cm<sup>2</sup>) nur einen marginalen Druckabfall bewirkt. Beim Einschalten des Rührers kommt es nach kurzer Zeit zur Sättigung des Lösungsmittels, bei dem nun eingestellten neuen Partialdruck.

Aus Vorversuchen konnte optisch festgestellt werden, dass eine vollständige Durchmischung und Begasung der Flüssigkeit bei richtiger Stellung des Verwirbels ab Rührerdrehzahl 1000 min<sup>-1</sup> sichergestellt ist. Bei 100% Propandiol ist für geringe Temperaturen aufgrund der hohen Zähigkeit eine Mindestrührerdrehzahl von 1100 min<sup>-1</sup> notwendig um den Begasungseffekt der Rührwelle zu aktivieren.

#### 3.5.3.2 Phasengleichgewicht/ Stationärer Zustand

Für den stationären Zustand im Reaktorgefäß wird der Rührerbetrieb nicht unterbrochen. Dies hat hauptsächlich zwei Gründe:

- Da der Rührer selbst eine nicht unerhebliche Leistung im Reaktor umsetzt, fällt trotz äußerer Temperierung des Reaktorgefäßes die Temperatur nach Ausschalten des Rührers deutlich. Die Wartezeit bis zur Einstellung eines stationären Zustandes im Reaktorgefäß

ist erheblich. Außerdem entspricht dann die Temperatur bei der die Absorption durch Rühren begünstigt wurde nicht der des stationären Zustands, was (bei mit sinkender Temperatur steigender Löslichkeit) zu einer unvollständigen Absorption führen könnte.

- Des Weiteren bildet sich nach Ausschalten des Rührers aufgrund der unterschiedlichen Wärmeübergänge und Wandtemperaturen im nicht perfekt temperierten Reaktormantels ein örtlich stark unterschiedliches Temperaturbild aus, das messtechnisch mit den zwei vorliegenden T-Sensoren nicht erfasst werden kann. Dies lässt sich zwar durch zusätzliche Dämmung am Reaktormantel und -flansch verringern, jedoch nicht vermeiden.

Die durch den Rührerbetrieb erzeugte Veränderung der gemessenen Absolutdrücke sind vernachlässigbar (gleichmäßiger Offset ca. 1..4 mbar).

Das Rühren verursacht die Ausbildung eines Druckfeldes. Der gemessene Druck  $p$  im Reaktorgefäß gibt einen zeitlich gemittelten Druck eines Punktes des Druckfeldes wieder. Daraus folgt:

- Der gleiche Offset zwischen ein- und ausgeschaltetem Rührer beträgt ca. 1..4 mbar. Da dieser in den Versuchen unabhängig vom Druckniveau ist, kann er vernachlässigt werden.
- Lokal unterschiedliche Drücke im Reaktorgefäß bedeuten, dass an Stellen geringeren Drucks Gas desorbiert und an Stellen höheren Drucks Gas wieder absorbiert wird. Da die Desorption i. A. schneller abläuft (weil „überall“) als die Absorption (weil nur an Grenzflächen zwischen Gas und Fluid), ist zu vermuten, dass das Fluid für den mittleren anliegenden Druck also nicht vollständig gesättigt ist. Es ist zu beachten, dass dieser Effekt bei höherer Viskosität zunimmt. Es wird angenommen, dass dieser Effekt gering ist und in allen Phasengleichgewichten der unterschiedlichen Druckniveaus gleichmäßig auftritt und damit für auf die Druckdifferenz keinen Einfluss hat.

### 3.5.3.3 Partialdruck von übrigen Gasen

Nach dem Anbau des Reaktorgefäßes befindet sich über der Flüssigkeit Luft als Gasphase. Zur Bestimmung der Löslichkeit vom Arbeitsgas im Lösungsmittel, sollten sich idealerweise nur Arbeitsgas und Lösungsmittel im Reaktorgemisch befinden. Dies ist jedoch technisch relativ aufwändig und beinhaltet andere Nachteile (siehe unten Variante 1 und 2). Daher wurden für den Versuchsablauf der Eintrag von Restgasen aus der Luft bei Reaktormontage zugelassen (Variante 3) und in der Berechnung berücksichtigt. Im Folgenden sind die Varianten mit Vor- und Nachteilen aufgelistet.

**Variante 1 - Spülen mit Arbeitsgas** Reaktorinhalt wird vor und nach Reaktormontage intensiv von Restgasen gereinigt, indem mit dem Arbeitsgas gespült wird.

Vorteile:

- Partialdruck ergibt sich aus  $p_i = p_{\text{abs}} - p_{\text{H}_2\text{O}}$ .
- Wechselwirkungen der Restgase mit dem Arbeitsgas und Lösungsmittel oder gegenseitige Beeinflussung der Löslichkeiten können ausgeschlossen werden.
- idealerweise keine Reaktionen, Absorption, Desorption der Restgase, die während der Messzeit noch ablaufen.

Nachteile:

- Für definierten Austrag der Restgase ist Rühren notwendig, damit wirklich auch Restgase ausgeschoben werden und nicht nur Arbeitsgas durchgeschoben wird.
- Es sind einige Spülvorgänge notwendig bis ein deutliche Reduzierung der Restgase stattfindet. Restanteile sind trotzdem vorhanden und deren Menge ist unbekannt.
- Lösungsmitteldampf wird mit ausgestoßen (Masseverlust und Mischungsänderung).

**Variante 2 - Entgasung** Nach Reaktormontage wird Probeflüssigkeit entgast (thermisch oder durch Evakuierung). Dadurch wird bereits absorbiertes Gas desorbiert. Das Gas wird ausgeschoben.

Vorteile:

- Vorliegen der reinen zweiphasigen Probeflüssigkeit (bzw. deren Dampf)
- Messung der Löslichkeit kann bei Partialdruck  $p_i = 0$  bar beginnen (absolute Löslichkeitsmessung möglich)

Nachteile:

- schwer definierbarer Masseverlust durch Verdunstung/Verdampfung des Lösungsmittels
- Veränderung des Mischungsverhältnisses durch höheren Austrag flüchtiger Bestandteile

**Variante 3 - Ohne Spülen** Reaktorgefäß wird in Luftatmosphäre montiert. Eingetragene Restgase werden nicht ausgespült.

Vorteile:

- kein Austrag von Lösungsmitteldampf
- kein unproportionaler Austrag von Lösungsmittelkomponenten
- Schätzung des Partialdrucks der Restgase  $p_{\text{Rest}}$  möglich
- deutlich einfacher und schneller

Nachteile:

- Restgase könnten mit zu untersuchendem Gas und dessen Löslichkeit wechselwirken
- chemische Reaktionen des Restgases mit dem Lösungsmittel sind möglich (Sauerstoffabbau)
- Partialdruck  $p_i$  ist nur abschätzbar aber nicht bekannt
- Desorption/Adsorption/Reaktion der Restgase im Versuchsverlauf nicht ausgeschlossen.
- Messung der Löslichkeit kann nicht bei Partialdruck  $p_i = 0$  bar beginnen.

### 3.5.3.4 Versuch und Referenzversuch

Allgemein ist zu beachten, dass für den Versuch mit Probeflüssigkeit und den Referenzversuch mit Wasser annähernd gleiche Versuchsbedingungen gelten sollen, damit eine vergleichende Auswertung möglich ist und sich bekannte und unbekannte Messfehler durch die Skalierung auf eine Referenz möglichst stark verringern (siehe auch Abschnitt 3.8.2).

Für die Wasserversuche wurde eine konstante Masse von 700 g eingefüllt. Für die Probeflüssigkeiten würde eine massegleiche Einfüllung ein deutlich verändertes verbleibendes Gasvolumina  $V''$  im Reaktor im Gegensatz zum Wasser-Referenzversuch bedeuten (+13 % bei  $t_{\text{soil}} = 10^\circ\text{C}$  bei Tyfocor<sup>®</sup> LS). Dies könnte zum Beispiel zur Folge haben:

- ein anderes Rühr- und Begasungsverhalten durch veränderten Füllstand,
- andere Temperaturgradienten im Reaktorgefäß
- verändertes Druckniveau im Reaktor.

Daher wurde die *volumengleiche Füllung* bei Solltemperatur entsprechend nachstehender Gleichung bevorzugt.

$$m_{\text{LMx}} = \rho_{\text{LMx}}(t_{\text{soll}}) \cdot V_{\text{soll}} = \rho_{\text{LMx}}(t_{\text{soll}}) \cdot \frac{m_{\text{H}_2\text{O}}}{\rho_{\text{H}_2\text{O}}(t_{\text{soll}})} \quad (3.11)$$

### 3.5.3.5 Elektrische Temperierung

Für die elektrische Temperierung der Toträume ist vor allem zu beachten, dass innere Kondensation verhindert wird, da diese Lösungsmittelanteile nur teilweise an der Absorption teilnehmen und eine Mischungsänderung nicht ausgeschlossen werden kann. Außerdem ist der Reinigungs-/Trocknungsaufwand bei starker Kondensation höher.

Folglich ist für die Anlage zu beachten, dass bei der Aufheizung und dann auch während des Versuchs die Temperatur der Toträume immer über der Temperatur im Reaktorgefäß liegt (ca. +2..3 K).

### 3.5.3.6 Trocknung des Reaktorgefäßes

Vor Beginn eines neuen Versuches ist die vollständige Trocknung des Reaktorgefäßes notwendig. Für Wasser und Tyfocor<sup>®</sup> LS konnte ausreichende Trocknung durch längeren konstanten Betrieb der Vakuumpumpe erreicht werden.

Aufgrund des geringen Dampfdrucks von Glykol, dauerte dieser Vorgang bei reinem Glykolgemisch deutlich zu lange. Daher wurde das gesamte Reaktorvolumen auf 80 °C aufgeheizt um den Partialdruck des Lösungsmittels zu erhöhen. Dann wurde evakuiert und danach wieder Luft eingelassen. Dieser Vorgang wurde wiederholt, bis der Druck im evakuierten Zustand sich nicht mehr änderte. Es muss dabei verhindert werden, dass das warme, auszusaugende verdampfte Medium nicht in einer kalten Verbindungsleitung zur Vakuumpumpe kondensiert und wieder in den Reaktorraum zurückfließt. Um diesen Effekt zu vermeiden, wurde eine zusätzliche direkte Abführung am Reaktor mit kurzer senkrechter Strecke angebracht. Diese zweite Trocknungsvariante wurde bei allen Wasser-Glykollmischungen angewandt.

### 3.5.3.7 Weitere Entwicklung von Versuch und Versuchsstand

Der Aufwand eine gasdichte und gut temperierte Apparatur mit den gegebenen Druck- und Temperaturparametern zu erstellen lag deutlich über den veranschlagtem Zeitbudget und dem zur Verfügung stehenden Finanzbudget.

Nach Fertigstellung der Apparatur und während des Betriebs wurden für Justierung und Optimierung von Versuchsanlage und Ablauf (Optimierung elektrische Heizung, Auslitern, Leckage, Rührerstellung, Dämmwirkung, Sensorkalibrierung, Testversuche, Optimierung Abfolge und Zeiten, Kalibrierung etc.) über 80 Versuchstage benötigt um schließlich zu reproduzierbaren Versuchen zu kommen.

Insbesondere Qualitätsmängel von Zulieferern (Reaktorgefäß, Ventile) haben dabei zu erheblichen Verzögerungen und Mehraufwand (z. B. durch wiederholtes Auslitern) geführt. So

konnte nachdem Bersten des ersten Reaktorgefäßes, das schlussendlich auf ein Problem geometrischer Toleranzen der Zulieferer zurückgeführt werden konnte, nach mehreren Iterationen der Reklamation erst nach 5 Monaten Stillstandszeit der Versuchsstand wieder genutzt werden.

Für das Arbeitsgas Sauerstoff wurden keine Versuche unternommen. Dabei ist insbesondere die Gefährdung bei erhöhten Sauerstoffpartialdrücken (z. B. Gefahr der Bildung selbstentzündender Gemische) unbekannt. Insofern ist zu hinterfragen, ob die Bestimmung der Löslichkeitskoeffizienten für Sauerstoff für die prinzipiellen Ergebnisse noch notwendig ist. Bei weiterer Favorisierung sollte jedoch in geeigneten Vorversuchen (z. B. in druckfesten Metallgefäßen) das Gefährdungspotential untersucht werden. Weiterhin wird aufgrund der möglichen Gefährdung empfohlen Sauerstoff nur in eingeschränktem Temperatur- und Druckbereich zu untersuchen.

Insgesamt bietet die Apparatur auf Grundlage der vorliegenden Erfahrungen noch erhebliches Optimierungspotential hinsichtlich Zeitaufwand, Genauigkeit und Messaufwand. Dieser liegt vor allen in konstruktiven Abänderungen (Minimierung der Verbindungsstellen und Ventile, Einsatz Ventile höherer Güte, Verkleinerung und optimale Abstimmung der Volumina für den speziellen Versuchsablauf, Integration Reaktorgefäß in Temperierbad etc.).

Nach Fertigstellung der Löslichkeitsapparatur war eine relativ lange Phase der Optimierung von Versuchsablauf und Versuchsstand notwendig um wirklich sichere Messergebnisse in angemessener Zeit zu erhalten. Einige wichtige Entwicklungsschritte waren:

- Erhöhung der Füllmenge von 200 ml auf 700 ml zur Erhöhung der Messgenauigkeit
- Präzises Auslitern der Anlage aufgrund der festgestellten Fehlersensitivität
- Berücksichtigung der Wärmeausdehnung der Volumina in der Berechnung
- Dämmung von Reaktor und Flansch zur Verringerung der Temperaturgradienten
- Definiertes Gleichgewicht im Reaktorgefäß vor Versuchsbeginn
- volumengleiche Befüllung (für die Solltemperatur ) für Versuch und Referenzversuch
- Wägung präziser und schneller durch Waage mit größerem Messbereich
- Verbesserung der Regelung der elektrischen Begleitheizung (Vorschaltung Spannungskonstanthalter, genauere Temperaturmessung)
- Messgenauigkeit der Drucksensoren erhöht durch Datenloggeranpassung
- Rührer bleibt während des stationären Zustands angeschaltet
- Erhöhung der Rührerdrehzahl und Änderung der Verwirbeler-Stellung für bessere Begasungswirkung der Rührwelle
- Konstantes Volumen durch konstante Konfiguration von Drucksensoren (kein Zu- oder Wegschalten von Drucksensoren je nach Druckniveau)
- Höhere Druckdifferenz des Drucksprungs ( $\Delta p \approx 1 \text{ bar} \Rightarrow \Delta p \approx 3..4 \text{ bar}$ )
- Verbesserung der Anlagendichtheit (Leckagetests)
- Diffusionsdichte Gaszuführung
- Erhöhung der Messgenauigkeit der Dichtemessung
- Optimierung des Trocknungsvorgangs (Trocknung bei höheren Temperaturen, Vermeidung von nichttemperierten Steigsträngen zur Abführung der Feuchte)
- Automatisierung wesentlicher Elemente

## 3.6 Berechnung der Löslichkeitskoeffizienten

### 3.6.1 Allgemeines

Im Folgenden wird davon ausgegangen, dass in den Zuständen „Sättigung 1-4“ (siehe Abbildung 3.11).

- stationäre Zustände vorliegen und
- die Flüssigkeit im Reaktorgefäß bezüglich des Partialdrucks des Arbeitsgases durch Absorption vollständig gesättigt ist - also ein Phasengleichgewicht vorliegt.

### 3.6.2 Volumina

#### 3.6.2.1 Bestimmung der Volumina

Die Volumina von Gasmaus  $GM$ , Reaktorgefäß  $R$  und Gasreservoir  $G$  sind aufgrund der volumetrischen thermischen Ausdehnungskoeffizienten der Hüllwerkstoffe nicht als konstant zu betrachten. Deshalb erfolgt die experimentelle Bestimmung der Volumina bei einer Bezugstemperatur  $t_0$  für den jeweiligen Bereich  $k$  mit der Bezeichnung

$$V^k(t = t_0) = V_0^k \quad (3.12)$$

Für davon abweichende Temperaturen ist eine nachfolgend erläuterte Umrechnung erforderlich.

Das Volumen der Gasmaus  $V_0^{GM}$  wurde mit Wasser ausgelitert. Die stark verzweigten Volumina Reaktorgefäß  $V_0^R$  und Gasreservoir  $V_0^G$  sind aufgrund fehlender Präzisionswägetechnik in diesem Massebereich nicht geeignet. Hier wurde das Gasmausvolumen als Referenz genutzt. Ein Volumen wird mit  $N_2$  druckbeaufschlagt und im zweiten Schritt in das andere Volumen entspannt. Aus den Drücken und Temperaturen der Volumina kann mit Hilfe der Zustandsgleichungen des Gases auf das gesuchte Volumen rückgeschlossen werden. Die Genauigkeit des Verfahrens ist durch das deutlich geringere Volumen der Gasmaus relativ schlecht. Da der Fehlereinfluss insbesondere des Reaktorvolumens sehr groß ist (siehe Abschnitt 3.9), wurde beim Reaktorgefäß eine definierte Wassermenge zugegeben, um die Genauigkeit der Messung zu erhöhen.

Das Reaktorgefäßes  $V$  setzt sich aus drei Volumina zusammen:

- dem mit Thermoöl temperierten Reaktorgefäßvolumen  $V^{R0}$ ,
- der elektrisch temperierten Verbindungsleitung zwischen Reaktorgefäß und Gasreservoir  $V^{R1}$  und
- dem elektrisch temperierten Leitungsvolumen zwischen Reaktorgefäß und Drucksensoren (bzw. Ventil V.R4)  $V^{R2}$ .

Für das Reaktorgefäß gilt

$$V = V^R = V^{R0} + V^{R1} + V^{R2}$$

Da die elektrisch temperierten Bereiche eine andere Isttemperatur erreichen und vor allem diese mit deutlich höherer Messunsicherheit gemessen wird, werden diese Bereiche in der

Rechnung getrennt bilanziert. Daher ist auch die Kenntnis dieser Teilvolumina notwendig. Die Totvolumina  $V_0^{R1}$  und  $V_0^{R2}$  werden anhand der geometrischen Abmessungen berechnet.

Die ermittelten Volumina für die Temperatur  $t_0$  von 23 °C bzw. 20 °C inklusive Genauigkeit und angewandtem Verfahren sind im Anhang in Tabelle A.7 aufgelistet.

Die Umrechnung der Volumina auf vom jeweiligen  $t_0$  abweichende Temperaturen  $t_k$  ist unter Berücksichtigung der verschiedenen thermischen Ausdehnungskoeffizienten (siehe Tabelle A.8 im Anhang) wie folgt vorzunehmen:

Für das Gasreservoir ergibt sich

$$V_k^G = (1 + \beta_G) \cdot V_0^G (t_k - t_0)$$

Für das Reaktorgefäß gilt

$$V = V_k^R = V_k^{R0} + V_k^{R1} + V_k^{R2}$$

mit der Temperaturabhängigkeit

$$V^{Rj} = V_k^{Rj} = (1 + \beta_j) \cdot V_0^{Rj} (t_k^j - t_0^j)$$

Der Volumenausdehnungskoeffizient  $\beta$  ergibt sich aus dem Längenausdehnungskoeffizient  $\alpha$  wie folgt

$$\beta = (1 + \alpha)^3 - 1 \approx 3 \cdot \alpha \quad (3.13)$$

### 3.6.3 Gasreservoir

Folgende Annahmen werden getroffen:

- Es befindet sich nur das trockene Arbeitsgas  $i$  im Gasreservoir, sodass gilt  $p_i^G = p^G$
- Gasreservoirtemperatur  $t^G = \text{konst.}$  über gesamtes Gasvolumen  $V^G$

Gesucht ist die an das Reaktorgefäß abgegebene Stoffmenge (hier beispielhaft für Übergang von Zustand 1 nach 2)

$$\Delta n_{i,1 \rightarrow 2} = n_{i,1}^G - n_{i,2}^G \quad (3.14)$$

mit den Stoffmengen aus dem stationären Zustand 1

$$n_{i,1}^G = f(p_1^G; t^G; V_1^G) = \frac{V_1^G}{M_i} \rho_{i,1}^G(p_1^G; t^G) \quad (3.15)$$

und dem stationären Zustand 2

$$n_{i,2}^G = f(p_2^G; t^G; V_2^G) = \frac{V_2^G}{M_i} \rho_{i,2}^G(p_2^G; t^G) \quad (3.16)$$

wobei  $\rho_{i,1}^G$  und  $\rho_{i,2}^G$  aus Realgasgleichungen (aktuell über FluidLAB [27]) bestimmt werden.

Da unter isothermen Bedingungen gearbeitet wird und die Volumenänderung durch Druck vernachlässigbar ist, gilt  $V_1^G = V_2^G$ .

### 3.6.4 Reaktor

#### 3.6.4.1 Annahmen

Größen die sich auf die Fluidphase beziehen werden mit dem Index ' bezeichnet (z. B.  $V'$ ) und die sich auf die Gasphase beziehen mit dem Index '' (z. B.  $V''$ ). Es wird wiederum beispielhaft der Übergang von Zustand 1 nach 2 diskutiert.

Folgende Annahmen werden getroffen:

- ideales Gemisch realer Gase
- Restgase (z. B.  $O_2$ ,  $CO_2$ , Ar) befinden sich im Gleichgewicht. Der Partialdruck der Restgase ist daher konstant: (keine Reaktionen/Absorption/Desorption)
- kein Einfluss der Restgase auf die Löslichkeit des Arbeitsgases  $i$
- Temperatur  $t^j = \text{konst.}$  über jeweilig zugehöriges Volumen  $V^j$
- gelöstes Gas verändert Volumen des Lösungsmittels nicht
- konstanter Druck im gesamten Reaktorvolumen (keine Berücksichtigung des hydrostatischen Drucks,  $p = p' = p''$ )
- Vernachlässigung der Luftfeuchte der beim Anbau eingeschlossenen Luft.

#### 3.6.4.2 Effektive Temperatur $t''$ der Gasphase

Für die effektive Temperatur in der Gasphase  $t''$  wird diese näherungsweise aus dem volumengewichteten Mittelwert gewonnen. Dies ist möglich, weil in der sehr geringen Temperaturdifferenz zwischen den Volumina (ca. 2...3 K) die Dichten annähernd linear temperaturabhängig sind und der Linearisierungsfehler gegenüber dem der Bestimmung der Temperaturen selbst vernachlässigbar ist. Damit ergeben sich gleiche Stoffmengen wie bei der einzelnen Berechnung.

$$t'' = \frac{(V'' - V^{R1} - V^{R2}) \cdot t^{R0''} + V^{R1} \cdot \frac{1}{2} (t^{RHZg1} + t^{RHZg2}) + V^{R2} (t^{RHZg3})}{V''}$$

Da, wie im Folgenden zu sehen, das Volumen  $V''$  durch Lösungsmittelverdunstung jedoch selbst wieder abhängig von  $t''$  ist, muss eine iterative Berechnung von  $t''$  erfolgen.

#### 3.6.4.3 Bestimmung der Volumenaufteilung $V'$ und $V''$ im Reaktor

Die über Wägung bestimmte Gesamtmasse an LM setzt sich zusammen aus

$$m_{LM} = m'_{LM} + m''_{LM} \quad (3.17)$$

mit der flüssigen Lösungsmittelmasse

$$m'_{LM} = (V - V'') \cdot \rho'_{LM}(p, t') \quad (3.18)$$

und mit der Lösungsmittelmasse im Gasvolumen  $V''$  (Annahme: vollständig gesättigt im Gasraum)

$$m''_{LM} = V'' \cdot \rho''_{LM}(p_S(t''); t''). \quad (3.19)$$

Eingesetzt in 3.17 und umgestellt ergibt sich

$$V'' = \frac{m_{\text{LM}} - V \cdot \rho'_{\text{LM}}(p, t')}{\rho''_{\text{LM}}(p_{\text{S}}(t''); t'') - \rho'_{\text{LM}}(p; t')} \quad (3.20)$$

bzw.

$$V' = V - V'' \quad (3.21)$$

Zu beachten ist hier, dass sich bei Mehrstoffgemischen (wie z. B. Tyfocor<sup>®</sup> LS) die Dichte  $\rho'_{\text{LM}}$  durch die Verdunstung gegenüber der vorher gemessenen ändert und auch die Dichte  $\rho_{\text{LM}}$  unbekannt ist.<sup>3</sup>

#### 3.6.4.4 Partialdruck $p_i$ , Restgase und Dampfdruck des LM

Der Gesamtdruck berechnet sich (für ideale Gemische nach DALTON) aus

$$p_{\text{ges}} = p_i + p_{\text{LM}} + p_{\text{Rest}} \quad (3.22)$$

und damit der Partialdruck des Arbeitsgases zu

$$p_i = p_{\text{ges}} - p_{\text{LM}} - p_{\text{Rest}} \quad (3.23)$$

Es wird angenommen, dass die Gasphase zu 100% mit LM gesättigt ist. Dies bedeutet nach Raoult ( $x_{\text{LM}} \approx 1$ )

$$p_{\text{LM}} = p_{\text{S}}(t'') \quad (3.24)$$

Der Restdruck setzt sich zusammen aus den verbleibenden Gasen

$$p_{\text{Rest}} = p_{\text{O}_2/\text{N}_2} + p_{\text{Ar}} + p_{\text{CO}_2} + \dots \quad (3.25)$$

Unter der Annahme, dass

- die Restgase im Zustand 1 restlos im Gleichgewicht stehen, Reaktionen/ Absorption/ Desorption abgeschlossen sind,
- die Temperatur im Reaktor konstant bleibt,

<sup>3</sup>Aufgrund der ähnlichen Einzeldichten von  $\rho_{\text{H}_2\text{O}}$  und  $\rho_{\text{Glykol}}$  und der relativ geringen Verdunstungsanteile wird die Dichte  $\rho'_{\text{LM}}$  jedoch nur in geringem Maße beeinflusst.

Die Dampfdichte  $\rho''_{\text{LM}}$  kann bei Annahme des Raoult'schen Gesetzes (zwischen Glykol und Wasser) und Idealgasverhalten für ein bekanntes Gemisch abgeschätzt werden. Dies wurde hier jedoch noch nicht vorgenommen. Bisher wird die Dichte  $\rho''_{\text{LM}}$  für Tyfocor<sup>®</sup> LS vereinfacht für Wasser bestimmt jedoch mit relativ großem Fehler in der Fehlerrechnung angenommen. Bei geringen Temperaturen ist der Fehlereinfluss aufgrund der geringen Dichte sehr gering. Ob die Annahme für hohe Temperaturen zutrifft, ist noch zu überprüfen.

Der Einfluss auf Gas- und Flüssigkeitsdichte durch die Verdunstung zusätzlicher Bestandteile wird bei Gültigkeit von Raoult aufgrund der geringen Stoffmengenanteile sehr gering ausfallen und wird hier vernachlässigt.

Experimentell kann eine Dichtemessung vorher und nachher (Versuch mit hoher Temperatur: erst Gasabblasen, dann Abkühlen und Probenahme, sonst wieder Rückmischung) weiteren Aufschluss geben.

- keine Wechselwirkungen der Restgase mit dem Arbeitsgas in Gasphase und Flüssigphase auftreten,
- nur Arbeitsgas in den Reaktorraum gebracht wird,
- das ganze Gasvolumen ideal durchmischt bleibt (auch Toträume) und damit an allen Stellen gleiche Partialdruckverhältnisse herrschen

kann man davon ausgehen, dass  $p_{\text{Rest}} \approx \text{konst.}$  über den gesamten Versuchsablauf gilt. Die Zusammensetzung der Gasphase (und damit die Partialdrücke) lassen sich durch eine Probenahme (Gasmaus) bestimmen.

### 3.6.4.5 Stoffmengen Zunahme der Gasphase $\Delta n'_{i,1 \rightarrow 2}$

Ist das Volumen der Gasphase bestimmt, lässt sich die Stoffmenge von Stoff  $i$  in der Gasphase für den Zustand  $j$  bestimmen über

$$n''_{i,j} = \frac{V_j''}{M_i} \rho''_{i,j} (p_{i,j}; t_j'') \quad (3.26)$$

Die Zunahme an Stoffmenge im Gasvolumen im Reaktor ergibt sich also zu

$$\Delta n''_{i,1 \rightarrow 2} = \frac{V_2''}{M_i} \rho''_{i,2} (p_{i,2}; t_2'') - \frac{V_1''}{M_i} \rho''_{i,1} (p_{i,1}; t_1'') \quad (3.27)$$

Auch hier gilt unter isothermen Bedingungen und unter Vernachlässigung der mechanischen Ausdehnung durch Innendruck  $V_1 = V_2 = V$ . Die Temperaturen  $t_1''$  und  $t_2''$  sollten ungefähr gleich groß sein, werden jedoch für die exakte Berechnung beide genutzt.

### 3.6.4.6 Gelöste Stoffmenge $\Delta n'_{i,1 \rightarrow 2}$

Die im Fluid gelöste Gasmenge ergibt sich nun durch

$$\Delta n'_{i,1 \rightarrow 2} = \Delta n_{i,1 \rightarrow 2}^{\text{G}} - \Delta n''_{i,1 \rightarrow 2} \quad (3.28)$$

oder ausführlich

$$\Delta n'_{i,1 \rightarrow 2} = \left[ \frac{V^{\text{G}}}{M_i} \rho_i^{\text{G}} (p_1^{\text{G}}; t_1^{\text{G}}) - \frac{V^{\text{G}}}{M_i} \rho_i^{\text{G}} (p_2^{\text{G}}; t_2^{\text{G}}) \right] - \left[ \frac{V_2''}{M_i} \rho''_{i,2} (p_{i,2}; t_2'') - \frac{V_1''}{M_i} \rho''_{i,1} (p_{i,1}; t_1'') \right] \quad (3.29)$$

mit

$$V_j'' = \frac{m_{\text{LM}} - V \cdot \rho'_{\text{LM}} (p_j; t_j')}{\rho''_{\text{LM}} (p_{\text{S}} (t_j''); t_j'') - \rho'_{\text{H}_2\text{O}} (p_j; t_j')} \quad (3.30)$$

für Zustand  $j = 1$  und .

### 3.6.4.7 Partialdruckabhängiger Anstieg des gelösten Gasgehalts $\frac{\Delta w}{\Delta p_i}$ und Löslichkeitskoeffizient $\lambda$

Die Änderung der Stoffmengenanteils beträgt

$$\Delta x_{i,1 \rightarrow 2} = \frac{n'_{i,1}}{n'_{LM,1}} - \frac{n'_{i,2}}{n'_{LM,2}} \quad (3.31)$$

und bei vernachlässigbarem Dampfmengeunterschied des Lösungsmittels zwischen den zwei Zuständen (und damit  $n'_{LM,1} \approx n'_{LM,2}$ ) gilt

$$\Delta x_{i,1 \rightarrow 2} = \frac{n'_{i,1} - n'_{i,2}}{n'_{LM,2}} = \frac{\Delta n'_{i,1 \rightarrow 2}}{n'_{LM,2}} = \frac{\Delta n'_{i,1 \rightarrow 2} \cdot M_{LM}}{m'_{LM,2}} \quad (3.32)$$

Die Änderung des Gasgehalts  $w$  in  $\frac{N_{cm^3 N_2}}{g_{LM}}$  beträgt

$$\Delta w_{i,1 \rightarrow 2} = \frac{\Delta n'_{i,1 \rightarrow 2} \cdot M_i}{m'_{LM,2} \cdot \rho_{N_2,N}} = \frac{\Delta n'_{i,1 \rightarrow 2} \cdot M_i}{V'_1 \rho_{LM} (p_2, t'_2) \cdot \rho_{i,N}} \quad (3.33)$$

Der (partialdruckabhängige) Anstieg des Gasgehalts ergibt sich nun zu

$$\frac{\Delta w_{i,1 \rightarrow 2}}{\Delta p_{i,1 \rightarrow 2}} = \frac{\Delta n'_{N_2,1 \rightarrow 2} \cdot M_i}{V'_1 \rho_{LM} (p_2, t'_2) \cdot \rho_{i,N} (p_{i,2} - p_{i,1})} \quad (3.34)$$

und wenn davon ausgegangen werden kann, dass

$$\frac{dw_i}{dp_i} \approx \text{konst.} \quad (3.35)$$

im Bereich  $p_i = 0 \dots p_{i,2}$  (Gültigkeit Henry-Gesetz), dann ist der Löslichkeitskoeffizient bestimmbar durch

$$\lambda_{i,LM} = \frac{\Delta w_{i,1 \rightarrow 2}}{\Delta p_{i,1 \rightarrow 2}} = \frac{\Delta n'_{i,1 \rightarrow 2} \cdot M_i}{V'_1 \rho_{LM} (p_2, t'_2) \cdot \rho_{i,N} (p_{i,2} - p_{i,1})} \quad (3.36)$$

## 3.7 Einflussfaktoren auf die Messunsicherheit

### 3.7.1 Allgemeines

Neben der prinzipiellen Berechnung nach Abschnitt 3.6 sind für die Berechnung des Ergebnisses jedoch eine Reihe versuchsspezifischer Einflüsse zu beachten. Dies sind insbesondere

- Anteile, die rechnerisch präzisiert werden können (formelmäßig) und
- Anteile, die quantitativ auf einen gewissen Bandbereich eingegrenzt werden können (Fehler).

### 3.7.2 Leckagetest

Aufgrund der relativ hohen Anzahl an Verbindungsstellen (metallisch dichtende Swagelok-Verbindungen und flach- bzw. gewindedichtende Teflondichtungen) muss die Anlage auf Leckage überprüft werden. Dazu wurde ein Helium Detektor der Firma Balzers Typ HLT 160 mit Schnüffelsensor zur lokalen Lecksuche eingesetzt. Nach Identifizierung und Behebung von Leckstellen, erfolgte ein anschließender globaler Dichtheitstest von Reaktorgefäß und Gasreservoir mit den versuchsrelevanten Ventilstellungen:

- Für Reaktor I wurde dazu die Anlage bei den ungünstigen Bedingungen 100°C mit 10 bar Helium beaufschlagt und nach Einstellung des stationären Zustandes die Druckentwicklung kontrolliert. Die realen Leckraten in den Versuchen sollten aufgrund größerer Moleküle, teilweise deutlich geringerer Druck- und Temperaturbeaufschlagung und eines Anteils gleicher Leckage wesentlich kleiner sein.
- Für Reaktor II wurde der Reaktor (versuchsähnlich) mit 700 ml Wasser gefüllt und dann mit Stickstoff beaufschlagt. Nach Abwarten der Absorption wurde der Druckabfall kontrolliert. Diese Variante sollte versuchsähnlichere Bedingungen liefern

Bei Versuch mit Solarflüssigkeit bzw. Glykolen und Referenzversuch mit Wasser wird ein Teil der Leckage gleich sein und sich in der skalierten Berechnung aufheben. Die teilweise Einflussahebung des Konstantanteils der Leckage durch Skalierung des Versuchs mit einem Referenzversuch kann nur genutzt werden, wenn möglichst gleiche Druckniveaus und gleiche Versuchszeiten eingestellt werden. Jedoch ist durch unterschiedliches Anziehen des Reaktorgefäßes, unterschiedliche Stoffe etc. auch mit einem Anteil unterschiedlicher Leckage zu rechnen. Um diesen möglichst klein zu halten, sollte die gesamte (messbare) Leckage möglichst klein sein.

Vorerst wird die Leckagerate und der zugehörige Fehler in den Versuchen mit dem maximal gemessene Leckstrom abgeschätzt zu

$$q_{\text{Leckage}} = 0 \overset{+q_{\text{Leckagetest}}}{-0} \quad (3.37)$$

mit für Versuch- und Referenzversuch unabhängigen Leckageraten. Die gemessenen Leckageraten sind in Tabelle 3.6 zusammengetragen. Eine zugehörige Messung ist im Anhang A.4 graphisch dargestellt.

Tabelle 3.6: Leckagewerte

Volumen	Leckagerate $q$	Randbedingungen
Gasreservoir	0,25 mbar·l/h	7,5 bar, Helium, 100 °C
Reaktor I	unbekannt, abgeschätzt mit 0,8 mbar · l/h	leerer Reaktor, 9 bar, Helium, 100°C
Reaktor II	< 0,5 mbar · l/h	Reaktor gefüllt mit Wasser (versuchsähnlich), 8 bar, Stickstoff

Der von der Leckage unbeeinflusste Druck  $p$  nach dem Druckausgleich wird abgeschätzt mit

$$p = p_{\text{Mess}} + \frac{q_{\text{Leckage}}}{V_{\text{Gas}}} \cdot \tau \quad (3.38)$$

mit dem Gasvolumen  $V_{\text{Gas}}$  (im Gasreservoir das Gesamtvolumen  $V^G$  und im Reaktor  $V''$ ) und der Annahme, dass die Zeit der Leckage maximal 1 h (Zeit zwischen der Messung im stationären Zustand vor dem Druckausgleich und nach dem Druckausgleich) beträgt.

Aufgrund des relativ hohen Messfehlereinflusses nichtgleicher Leckageraten, sollte hier im Weiteren eine Präzisierung der Leckageabschätzung angestrebt werden. Möglichkeiten dazu wären

- Abschätzung des Anteils der Leckage der unabhängig von den Versuchen immer auftritt (Konstantanteil)
- Abschätzung der Druckabhängigkeit der Leckage
- „Online“-Messung der Leckagen im Versuch (verlängerte stationäre Zeiten notwendig).

### 3.7.3 Lösungsmittelmasse $m_{\text{LM}}$

#### 3.7.3.1 Massenkorrektur bei Wägung

Bei Wägung der Lösungsmittel (LM) mit Präzisionswaage in Umgebungsluft wird die scheinbare Masse  $m_{\text{schein}}$  ermittelt. Aufgrund des Luftauftriebs muss zur wahren Masse  $m$  noch die verdrängte Luftmasse addiert werden

$$m_{\text{schein}} \cdot g = m \cdot g + m_{\text{Luft}} \cdot g \quad (3.39)$$

$$m = m_{\text{schein}} + m_{\text{Luft}} = m_{\text{schein}} + \rho_{\text{Luft}} \cdot V_{\text{LM}} = m_{\text{schein}} + \rho_{\text{Luft}} \cdot \frac{m}{\rho_{\text{LM}}} \quad (3.40)$$

$$m = \frac{m_{\text{schein}}}{1 - \frac{\rho_{\text{Luft}}}{\rho_{\text{LM}}}} \quad (3.41)$$

Die Dichte wurde bei den Wäge-Randbedingungen ( $p = 1013,25 \pm 40 \text{ hPa}$ ;  $t = 20 \pm 5 \text{ °C}$ ;  $h_r = 50 \pm 20 \%$ ) zu  $\rho_{\text{Luft}} = 1,993 \text{ kg/m}^3 \pm 1,63\%$  bestimmt [6]. Damit ergibt sich bei Wägung

von 700 g Wasser ein maximaler Massenfehler der Rechnung von 11 mg (bei Nichtbeachtung des Auftriebs jedoch ein Fehler von 1,4 g).

### 3.7.3.2 Verdunstung beim Befüllen

Nach dem Wägen der Flüssigkeit folgt der Befüllprozess. Dabei wird die Flüssigkeit aus dem Messzylinder in das Reaktorgefäß gegeben. Bis zum luftdichten Abschluss des Messraums  $V$  (Einfüllen, Anschrauben des Reaktorgefäßes) bzw. bis zum erneuten Messens des Messzylinders vergehen 5-10 min.

Nimmt man an, dass die komplette Luft bis Reaktorgefäßrand (ca. 200 ml) als auch ca. 800 ml Luft im Messzylinder vollständig von 50% Ausgangsluftfeuchte auf 100% Luftfeuchte gebracht wurde, dann wären etwa 10 mg Verdunstungsverluste zu verzeichnen. Ein nachgestelltes Einfüllen mit Massekontrolle vorher-nachher bestätigten diese Größenordnung. Außerdem ist zu beachten, dass ein Großteil des Verdunstungsfehlers bei Versuch und Referenzversuch gleichartig sein wird.

Damit liegt der Verdunstungsfehler (und insbesondere der zwischen Versuch und Referenzversuch variierende Anteil) unter der Genauigkeit der Waage und wird hier vernachlässigt.

### 3.7.3.3 Gelöste Gase bei Wägung

Theoretisch müssen die bei der Wägung gelösten Gase Berücksichtigung finden. Wie im nächsten Kapitel dargestellt, ist dieser Einfluss jedoch vernachlässigbar.

### 3.7.4 Restpartialdruck $p_{\text{Rest}}$

Da die exakten Partialdrücke  $p_{\text{Rest}}$  bzw.  $p_{\text{N}_2}$  unbekannt sind, wird vereinfachend  $p_{\text{Rest}} = 0,2191$  bar entsprechend der Zusammensetzung trockener Luft nach [14] eingesetzt. Dies wird in der Fehlerrechnung zur Berücksichtigung der genannten Einflüsse relativ grob toleriert.

### 3.7.5 Dichte der Flüssigkeit

#### 3.7.5.1 Einfluss des Dichtemesswerte oder Näherungsgleichungen

Bei zulässigen Dichtetoleranzen in der Qualitätssicherung des Herstellers (Tyforop Chemie GmbH) von bspw.  $\rho_{\text{TyfLS}, 20^\circ\text{C}} = 1,032..1,035 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$  des Endprodukts ist eine direkte Dichtebestimmung der im Versuch verwendeten Produktchargen notwendig.

Der Fehler der Dichtemessungen bzw. der verwendeten Näherungsgleichungen der Literatur (z. B. für Wasser) wird in Tabelle 3.10 dargestellt.

### 3.7.5.2 Einfluss des gelösten Gases auf die Dichte

In [44] wird der Einfluss gelöster Luft in Wasser (bei 101.325 kPa) gegenüber reinem Wasser im Bereich  $t = 0..25\text{ °C}$  angegeben mit

$$\Delta\rho = -0,004612 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3} + 0,000106 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3 \cdot \text{°C}} \cdot t \quad (3.42)$$

und bleibt damit im dort gewählten Temperaturbereich unter 0,0004 % Abweichung.

Der Einfluss auf das Volumen

$$\frac{\Delta V}{V} = \frac{\rho_{\text{ohne Luft}}}{\rho_{\text{mit Luft}}} \cdot (1 + \xi_{\text{Gas}}) - 1 = \frac{1 + \xi_{\text{Gas}}}{1 + \frac{\Delta\rho}{\rho_{\text{ohne}}}} - 1 \quad (3.43)$$

beträgt beispielsweise für Luft in Wasser bei  $t = 10\text{ °C}$  nur 0,0026 %

Es wird daher angenommen, dass für Stickstoff in Wasser und den weiteren untersuchten Fluiden im untersuchten Druckbereich der Einfluss des gelösten Gases vernachlässigbar ist. Dies gilt nur für geringe Drücke.

### 3.7.5.3 Kompressibilität

Für Wasser im untersuchten Temperaturbereich ist der Kompressibilitätseinfluss auf die Dichte

$$\frac{\Delta\rho}{\Delta p} < 0,005\%/\text{bar}. \quad (3.44)$$

Für die anderen untersuchten Stoffe wird von ähnlicher Kompressibilität ausgegangen.

Die Kompressibilität der Flüssigkeit wird daher vernachlässigt. Es werden die unter Umgebungsdruck (1 bar) gemessenen Dichten verwendet, also

$$\rho'_{\text{ges}}(p, t) = \rho'_{\text{ges}}(p = 1 \text{ bar}, t) \quad (3.45)$$

Die Vernachlässigung der Kompressibilität wird in der Fehlerrechnung bisher nicht beachtet.

### 3.7.6 Weitere Einflüsse

Folgende Einflüsse wurden bisher nicht beachtet bzw. abgeschätzt:

- Totvolumen im Kugelventil V.G5;
- Fehler der Realgasgleichungen;

- Inhomogenitäten in der Gaszusammensetzung über das Volumen  $V''$  insbesondere durch die Totvolumina  $V^{R1}$ ,  $V^{R2}$  und damit verbundene mögliche Partialdruckverschiebung über der Gas-Fluid-Grenzfläche;
- Nichtideale Mischung (Abweichung vom DALTON'schen Gesetz  $p = \sum p_i$ ).

Es wird angenommen, dass diese Aspekte nur geringen Einfluss auf die Messergebnisse haben. Außerdem kann davon ausgegangen werden, dass einige der Effekte in Versuch und Referenzversuch „gleichmäßig“ auftreten und sich dadurch zumindest bei der skalierten Ermittlung der Löslichkeiten teilweise aufheben.

## 3.8 Fehlerrechnung

### 3.8.1 Allgemeines

Messverfahren und zugehöriges Berechnungsverfahren zur Bestimmung von Löslichkeiten (Sauerstoff, Stickstoff) reagieren auf verschiedene Eingangsgrößen sehr sensibel, während andere hingegen kaum relevant sind. Diese Sensitivitäten sind nicht unbedingt intuitiv und aufgrund der Komplexität der Berechnung nicht mehr hinreichend gut überschaubar. Daher wurde eine relativ ausführliche und exakte Fehlerrechnung notwendig, die mögliche Trugschlüsse in der Deutung von Messergebnissen unterbindet. Eine einfachere gröbere Abschätzung des Fehlers ist auf Grund der geringen Beträge für die technischen Löslichkeitskoeffizienten nicht möglich, da diese schnell zu inakzeptabel hohen Fehlerbandbreiten führt.

Mit Hilfe der ausführlichen Fehlerrechnung konnte der Versuchsablauf sukzessive so geändert werden, dass eine Minimierung der Fehlereinflüsse möglich war. Sowohl praktisch als auch durch die folgende Fehlerrechnung wurde erkannt, dass eine geringe Änderung an gewissen Parametern nicht nur zur Vergrößerung der Fehlerbandbreiten sondern sogar zur Unverwertbarkeit von Versuchen und Ergebnissen führt.

### 3.8.2 Kalibrierung der Apparatur

Die *absolute* Bestimmung der Löslichkeit  $\lambda_{LM,mess}$  für das gelöste Gas  $i$  ist stark fehlerbehaftet. Da Löslichkeiten für Wasser bekannt sind [27], werden die gemessenen Löslichkeiten für Wasser und der zu untersuchenden Flüssigkeit (bei sonst gleichen Bedingungen wie z. B. Temperaturen, Drücke, Versuchsablauf, Zeiten) vergleichend betrachtet.

Mit folgender Formel kann durch die Kalibriermessungen mit Wasser ein Fehleroffset der Messung der unbekanntenen Löslichkeit im Lösungsmittel LM entfernt werden:

$$\lambda_{LM,skaliert} = \lambda_{LM,mess} - \lambda_{H_2O,mess} + \lambda_{H_2O,Tabelle} \quad (3.46)$$

Der korrigierte Messwert wird im folgenden als *skaliertes* Messwert im Gegensatz zum *absoluten* Messwert bezeichnet.

Mit dieser Variante der Kalibrierung wird nicht nur der Wert des Messergebnisses näher an den wahren Wert gebracht, sondern es kann auch der Messunsicherheitsbereich deutlich verkleinert werden. Der Einfluss der bekannten Messfehler und auch unbekannter bzw. schlecht quantifizierbarer Messfehler wird minimiert.

Die Löslichkeiten von LM (Versuch I) und Wasser (Versuch II) werden in getrennten Versuchen bestimmt. Stellt man diese Versuche gegenüber, so gibt es in den Berechnungen

- sich unterscheidende, variable Eingangsgrößen (z.B. zufällige Fehler wie die Druckanzeige, Dichte),
- gleiche, konstante Eingangsgrößen mit gleichem Fehler (z.B. Volumina  $V_0^G$  und  $V_0^{Rj}$ ).

Für die gleichen Eingangsgrößen kann der Fehlereinfluss auf das Messergebnis durch Kenntnis der präzisen tabellierten Löslichkeit eines Referenzversuchs (Versuch II) verringert werden. Über sich unterscheidende Eingangsgrößen kann keine Information aus Referenzversuchen gewonnen werden. Daher addieren sich hier sogar die Fehlereinflüsse aus Versuch I und II bei der skalierten Berechnung. Im günstigen Fall haben die gleichen Eingangsgrößen einen deutlich höheren Anteil am Gesamtfehler als die sich unterscheidenden Eingangsgrößen. Dann ist die Verwendung der *skalierten* Berechnung sinnvoll, weil sich der Gesamtfehler reduzieren lässt. Dies ist bei den Versuchen der Fall.

Die ausführliche mathematische Begründung für dieses Vorgehen und wird in A.5 auf Seite 184 geliefert.

### 3.8.3 Theorie

#### 3.8.3.1 Vereinfachte Fehlerrechnung

Allgemein sei eine Funktion  $f(x_1, x_2, \dots, x_n)$  mit  $n$  fehlerbehafteten Eingangsgrößen gegeben. Die Eingangsgrößen  $x_j$  setzen sich aus einem wahren Wert verschoben um einen systematischen und zufälligen Fehler zusammen.

**Systematischer Fehler** Systematische Fehler sind Fehler, die sich auch durch wiederholte Messung nicht verkleinern lassen, sondern konstant vorhanden sind.

Die Fehlerfortpflanzung oder sogenannte „worst-case“-Abschätzung ergibt in erster Näherung (lineare Taylorentwicklung) für den systematischen Fehler des Funktionswerts

$$\Delta_{\text{sys}} f = \sum_{j=1}^n \left| \frac{df}{dx_j} \right| \Delta_{\text{sys}} x_j \quad (3.47)$$

mit  $\Delta_{\text{sys}} x_j$  als systematischen Fehler der Eingangsgröße  $x_j$ . Die Gleichung gilt auf Grund der linearen Näherung nur für relativ kleine Fehler.

**Zufälliger Fehler** Der zufällige Fehler betrachtet die statistische Verteilung einer Eingangsgröße. Bei einer begrenzten Zahl von Wiederholungsmessungen liegt daher immer eine zufällige Abweichung vom wahren Wert, verschoben um den systematischen Fehler, vor.

Bei unkorrelierten, normalverteilten Eingangswerten mit der Einzelunsicherheit  $u_j$  ergibt sich für die Unsicherheit des Messergebnisses

$$u_f = \sqrt{\left( \frac{\partial f}{\partial x_1} u_1 \right)^2 + \left( \frac{\partial f}{\partial x_2} u_2 \right)^2 + \dots} \quad (3.48)$$

Für  $u_j$  wird im Allgemeinen die Standardunsicherheit (Standardabweichung) eingesetzt.

Diese Gleichung wird auch Gauß'sches Fehlerfortpflanzungsgesetz genannt. Die Gleichung gilt auf Grund der linearen Näherung nur für relativ kleine Unsicherheiten.

Weiterhin wird mit einem Erweiterungsfaktor  $k = 2$ , und damit einem Konfidenzintervall von 95 % Grad des Vertrauens die erweiterte Unsicherheit

$$U_f = k \cdot u_f \quad (3.49)$$

berechnet, die im weiteren auch als „gesamter zufälliger Fehler“ (auch  $\Delta_{zuf}$ ) bezeichnet wird.

Das wahre Messergebnis liegt also mit einer Wahrscheinlichkeit von 95 % in einem Bereich um das um systematische Messfehler bereinigte Messergebnis  $y_{ohne\ sys}$  der Art

$$y_{ohne\ sys} - U_y \leq y_{wahr} \leq y_{ohne\ sys} + U_y \quad (3.50)$$

### 3.8.3.2 Fehlerrechnung nach GUM

GUM steht für „Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement“ [5]. Als deutsche Fassung steht die Vornorm DIN V ENV 13005 „Leitfaden zur Angabe der Unsicherheit beim Messen“ zur Verfügung [1]. Diese stellt die Methoden für eine ganzheitliche Fehlerbetrachtung zur Verfügung und wird als verbindliche Grundlage auch von zertifizierten Kalibrierlaboratorien (z. B. Deutscher Kalibrierdienst) genutzt.

#### Wichtige Aspekte für die Auswertung der Löslichkeitsmessung

- Im GUM werden auch nichtnormalverteilte Eingangsgrößen betrachtet. So können z. B. zufällige Fehler, die auf eine Anzeigeungenauigkeit (letzte Ziffer) zurückgehen, erfasst werden. Diese Fehler entsprechen zumeist einer Rechteckverteilung.
- Systematische Fehler werden als quasi-zufällige Fehler mit Rechteckverteilung betrachtet, d. h. jeder Wert im Bereich  $[-\Delta_{sys}x_j; +\Delta_{sys}x_j]$  wird als gleich wahrscheinlich angenommen.
- Eine wesentliche Rolle für die Berechnung eines Gesamtfehlers aus unterschiedlich verteilten Zufallsgrößen spielt der zentrale Grenzwertsatz. Aus diesem ergibt sich, dass trotz teilweise stark von der Normalverteilung abweichende Verteilungen, die Unsicherheit des Messergebnisses gut mit Hilfe des Gauss'schen Fehlerfortpflanzungsgesetz abgeschätzt werden kann [1, S.69].

**Kritik** Der GUM steht u.a. in der Kritik, systematische und zufällige Fehleraspekte zu vermischen [19]. Der Ansatz die systematischen Fehler als quasi-zufällig zu betrachten liefert eine wahrscheinliche Abschätzung für das Messergebnis, jedoch keine sichere Eingrenzung. Der so eingegrenzte Fehlerbereich kann bei ungünstig liegenden systematischen Fehlern in Realität deutlich überschritten werden. Insbesondere bei vielen gleichartigen Messstellen oder Messgeräten, ist eine gleichartige Abweichung wahrscheinlich und daher der GUM nicht direkt anwendbar.

Nichtsdestotrotz steht mit dem GUM ein robustes und etabliertes einheitliches Verfahren zur Verfügung, das in den meisten Fällen ein sehr gutes Werkzeug darstellt.

### 3.8.4 Fehlerbudget

#### 3.8.4.1 Fehler der Messwerte

Die Zusammensetzung der Messwerte aus fehlerbehafteten Ablesewert und Korrekturwerten ist in Tabelle 3.7 gegeben. Die Abschätzung und Erläuterung der Korrekturwerte wird im Folgenden vorgenommen.

Tabelle 3.7: Zusammensetzung der Messwerte

Messwert	Zusammensetzung
$m_{LM}$	$a^m \cdot m_{LM,Anz}$
$t_j^G$	$t_{Anz,j}^G + K^{T,G}(t_{Anz,j}^G) = t_{Anz,j}^G + a_1^{T,G} + a_2^{T,G} \cdot t_{Anz,j}^G + a_3^{T,G} \cdot (t_{Anz,j}^G)^2$
$t_j^{R1'}$	$t_{Anz,j}^{R1'} + K^{T,R1'}(t_{Anz,j}^{R1'}) = t_{Anz,j}^{R1'} + a_1^{T,R1'} + a_2^{T,R1'} \cdot t_{Anz,j}^{R1'} + a_3^{T,R1'} \cdot (t_{Anz,j}^{R1'})^2$
$t_j^{R1''}$	$t_{Anz,j}^{R1''} + K^{T,R1''}(t_{Anz,j}^{R1''}) = t_{Anz,j}^{R1''} + a_1^{T,R1''} + a_2^{T,R1''} \cdot t_{Anz,j}^{R1''} + a_3^{T,R1''} \cdot (t_{Anz,j}^{R1''})^2$
$t_j^{RHzg1}$	$t_{Anz,j}^{RHzg1} + a^{T,RHzg1} + b_{zuf}^{T,RHzg1}$
$t_j^{RHzg2}$	$t_{Anz,j}^{RHzg2} + a^{T,RHzg2} + b_{zuf}^{T,RHzg2}$
$t_j^{RHzg3}$	$t_{Anz,j}^{RHzg3} + a^{T,RHzg3} + b_{zuf}^{T,RHzg3}$
$p_j^G$	$p_{Anz,j}^G + a_1^{p,G} + a_2^{p,G} \cdot p_{Anz,j}^G + a_3^{p,G} \cdot (p_{Anz,j}^G)^2$
$p_j^R$	$p_{Anz,j}^R + a_1^p + a_2^p \cdot p_{Anz,j}^R + a_3^p \cdot (p_{Anz,j}^R)^2$

**Bemerkung zum systematischen Fehler der Messung von Druck und Temperatur** Allgemein haben die verwendeten Druck- und Temperatursensoren eine vom Hersteller angegebene Toleranzbreite.

Die Versuchsanordnung reagiert sehr sensibel auf Fehler in der Druck- und Temperaturmessung. Nutzt man hier die Fehlerangabe der Sensoren für die Fehlerrechnung, so bedeutet das, dass jeder Messwert des Sensors in diesem Toleranzband schwanken kann, unabhängig davon wie nah Messwerte eines Sensors aneinander liegen. Dieses Vorgehen entspricht jedoch nicht der Realität und schätzt für das vorliegende sensible Verfahren deutlich zu grob ab.

So ergibt sich beispielsweise für den 6 bar-Drucksensor (P.R2) ein Fehler von  $\pm 20$  mbar. Die Versuchsparameter liegen so, dass die Druckdifferenz zwischen den beiden Zuständen im Reaktorgefäß

$$\Delta p_{1 \rightarrow 2} = p_2 - p_1 \quad (3.51)$$

sehr sensibel in das Messergebnis eingeht. Der Gesamtfehler ergibt sich also zu  $\pm 40$  mbar unabhängig davon, wie nah  $p_2$  und  $p_1$  aneinander liegen. Für die Einordnung sei gesagt, dass eine Schwankung der Druckdifferenz um Größenordnung 100 mbar für die Versuchsanordnung durchaus einer Schwankung der Löslichkeit der Größenordnung 100% entspricht.

In Realität wird sich jedoch der Fehler aus einem gemeinsamen Offset und einem sich unterscheidenden Anteil zusammensetzen. Für die Differenz  $\Delta p_{1 \rightarrow 2}$  wäre dann nur der sich unterscheidende Anteil interessant. Im Versuch liegen jedoch sehr oft Messwerte eines Sensors eng beieinander.

Eine daher hier verwendete genauere Abschätzung liefert die Verwendung von Kalibrierkurven mit zugehörigem Fehler. Der Messwert weicht allgemein um einen Korrekturwert  $K$  vom Anzeigewert  $x_{\text{Anz},j}$  ab.

$$x_j = x_{\text{Anz},j} + K_j \quad (3.52)$$

Für das weitere Vorgehen wird angenommen, dass die wahre Kalibrierkurve  $K_j$  ein quadratisches Polynom ist.

$$x_j = x_{\text{Anz},j} + a_{j,1} + a_{j,2} \cdot x_{\text{Anz},j} + a_{j,3} \cdot x_{\text{Anz},j}^2 \quad (3.53)$$

In der Kalibrierung der Temperatur- und Drucksensoren werden die Koeffizienten  $a_{j,1}$ ,  $a_{j,2}$ ,  $a_{j,3}$  und insbesondere die zugehörigen Fehler  $\Delta a_{j,1}$ ,  $\Delta a_{j,2}$ ,  $\Delta a_{j,3}$  bestimmt (siehe Anhang A.2). Diese Formulierung wird nun der obigen Aussage gerecht, dass nah beieinanderliegende Messwerte eines Sensors Anteile gleichen Fehlers und Anteile unterschiedlichen Fehlers besitzen. Um die Fehlerfortpflanzung auch dieser Koeffizienten ermitteln zu können, müssen diese nun explizit in die Berechnung integriert werden.

Für das obige Beispiel aus 3.51 ergibt sich nun

$$\Delta p_{1 \rightarrow 2} = (p_{\text{Anz},2} + a_{p,1} + a_{p,2} \cdot p_{\text{Anz},2} + a_{p,3} \cdot p_{\text{Anz},2}^2) \quad (3.54)$$

$$- (p_{\text{Anz},1} + a_{p,1} + a_{p,2} \cdot p_{\text{Anz},1} + a_{p,3} \cdot p_{\text{Anz},1}^2) \quad (3.55)$$

$$= p_{\text{Anz},2} - p_{\text{Anz},1} + a_{p,2} \cdot (p_{\text{Anz},2} - p_{\text{Anz},1}) + a_{p,3} \cdot (p_{\text{Anz},2}^2 - p_{\text{Anz},1}^2) \quad (3.56)$$

Hier ist zu sehen, dass sich (für die einzelnen Koeffizienten) für die Differenz ein deutlich kleinerer Fehler einstellt. Der Offsetfehler  $\Delta a_{p,1}$  ist ganz ohne Relevanz. Der Fehlereinfluss von  $\Delta a_{p,2}$  und  $\Delta a_{p,3}$  ist deutlich minimiert gegenüber dem Absolutfehler eines Messpunkts  $p_1$  bzw.  $p_2$ .

Für die Berechnung des Fehlers ist zusätzlich zu beachten, dass Kombinationen möglicher Fehler  $[\tilde{\Delta} a_{j,1}, \tilde{\Delta} a_{j,2}, \tilde{\Delta} a_{j,3}]$  stark eingeschränkt sind und eine reine Maximalbetrachtung wiederum zu große Messfehler liefert. Die exakte mathematische Beschreibung erfolgt in Abschnitt A.2.

### 3.8.4.2 Systematische Fehler der Messwerte

Tabelle 3.8 zeigt die Zusammenstellung der systematischen Fehler.

Es kann davon ausgegangen werden, dass verschiedene Messgrößen einen deutlichen, jedoch konstanten Offsetfehler haben. So werden beispielsweise die Gastemperaturen in den Totvolumina  $V^{\text{R1}}$  und  $V^{\text{R2}}$  sicherlich deutlich verschoben gegenüber den Werten der Anlegefühler  $t^{\text{RHZg}1/2/3}$  sein. Bei konstantem Temperaturniveau bleibt diese Abweichung jedoch (in Versuch und Referenzversuch) annähernd konstant. Dies drückt der Wert  $a^{\text{T.RHZg}1/2/3}$  aus.

**Kalibrierung** Um den systematischen Fehler der Messung zu senken bzw. abzuschätzen ist eine Kalibrierung der relevanten Messstellen notwendig (siehe dazu auch Anhang A.3).

- Bei der Nutzung von Kalibrierkurven (bei  $p^{G/R}$ ,  $t^{G/R1'/R1''}$ ) sind die Koeffizientenfehler der Koeffizienten  $\mathbf{a} = (a_k)$  für jeden Messwert des Sensors gleich groß und damit sensorabhängige systematische Fehler.
- Bei der Massewägung wird nicht der Kalibrierfaktor  $a^m$  abgeschätzt, sondern direkt der Fehler von  $m_{LM}$ . Damit wird der systematische Fehler der Wägungen in den Versuchen unabhängig voneinander betrachtet.

Tabelle 3.8: Systematische Fehler

Größe	Fehlerart	sys. Fehler	Messgröße
$m_{LM}$ bei Reaktor I	Kalibrierfehler	0,04 g	m
$m_{LM}$ bei Reaktor II	Kalibrierfehler	0,02 g	m
$\mathbf{a}^{T.G}$	Kalibrierkurvenfehler	siehe Kalibrierung	T.G
$\mathbf{a}^{T.R1'}$	Kalibrierkurvenfehler	siehe Kalibrierung	T.R1
$\mathbf{a}^{T.R1''}$	Kalibrierkurvenfehler	siehe Kalibrierung	T.R2
$\mathbf{a}^{P.G2/3}$	Kalibrierkurvenfehler	siehe Kalibrierung	P.G2/P.G3
$\mathbf{a}^{P.R2/3}$	Kalibrierkurvenfehler	siehe Kalibrierung	P.R2/P.R3
$\mathbf{a}^{T.RHzg1/2/3}$	Verschiebung gegenüber Ga- stemperatur	10 K	T.RHzg1/2/3

### 3.8.4.3 Zufällige Fehler der Messwerte

In Tabelle 3.9 sind die zufälligen Messfehler dargestellt.

Aufgrund des relativ hochwertigsten Thermostatbades und vorhandener Trägheiten treten keine Fehler in Form von Streuung von Messwerten auf. Damit beschränkt sich der zufällige Fehler auf die Auflösung der Messgeräte.

Nur für die Messung der Temperaturen  $t^{RHZg1}$ ,  $t^{RHZg2}$ ,  $t^{RHZg3}$ , der Totvolumina  $V^{R1}$  und  $V^{R2}$  treten Schwankungen der wahren Temperatur auf. Diese ist vor allem von dem vorhergehenden Temperaturverlauf abhängig. Diese werden hier aufgrund der Erfahrung mit dem Versuchsstand auf 3 K abgeschätzt. Der Korrekturwert  $b_{zuf}^{T.RHzg1}$  würde wegfallen, wenn die Anzeige und damit die Anlage stationär wären. Die Auflösung der Messwerte ist hier vernachlässigbar.

### 3.8.4.4 Systematischer Fehler durch Konstanten und Stoffwerte

Für diverse Stoffwerte wird angenommen, dass diese für die Zustände  $j$  und  $j + 1$  „gemeinsam“ abweichen, da die Werte i.A. in den zwei jeweils untersuchten Zuständen gleich oder sehr nah aneinander liegen.

Für Wasser werden die Stoffwerte aus FluidLab [27] benutzt. Diese beziehen sich auf IAPWS IF-97. Die Dichte für die untersuchten Stoffe wurde gemessen (Tabellen A.9, A.10 im Anhang).

Tabelle 3.9: Zufällige Fehler der Messgrößen

Größe	Fehlerart	Auflösung	Intervall	Verteilung	Messgröße
$m_{LM}$	Standardabweichung laut Datenblatt	-	$\pm 0,01$ g	Normal	m
$t^G$	Auflösungsgenauigkeit	0,01 K	$\pm 0,005$ K	Rechteck	T.G
$t^{R1'}$	Auflösungsgenauigkeit	0,01 K	$\pm 0,005$ K	Rechteck	T.R1
$t^{R1''}$	Auflösungsgenauigkeit	0,01 K	$\pm 0,005$ K	Rechteck	T.R2
$p^G(6\text{bar})$	Auflösungsgenauigkeit	0,0004 bar	$\pm 0,0002$ bar	Rechteck	P.G2
$p^G(10\text{bar})$	Auflösungsgenauigkeit	0,001 bar	$\pm 0,0005$ bar	Rechteck	P.G3
$p^R(6\text{bar})$	Auflösungsgenauigkeit	0,0004 bar	$\pm 0,0002$ bar	Rechteck	P.R2
$p^R(10\text{bar})$	Auflösungsgenauigkeit	0,001 bar	$\pm 0,0005$ bar	Rechteck	P.R3
$b_{zuf}^{T.RHzg1}$	Temperaturschwankung	-	$\pm 3$ K	Rechteck	T.RHzg1
$b_{zuf}^{T.RHzg2}$	Temperaturschwankung	-	$\pm 3$ K	Rechteck	T.RHzg2
$b_{zuf}^{T.RHzg3}$	Temperaturschwankung	-	$\pm 3$ K	Rechteck	T.RHzg3

Tabelle 3.10: Fehler von Konstanten und Stoffwerten

Größe	Lösungsmittel	Syst. Fehler	Quelle der Daten
$V^i$	-	siehe Tabelle A.7	eigene Messungen
$p_{Rest}$	H2O	0,2 bar	Schätzung
	LS, Glykol-Wasser	0,2 bar	Schätzung
$\rho'$	H2O	0,003%	laut IAPWS IF-97
	LS, Glykol-Wasser	0,2% / 0,01%	Pyknometer-/ Biegeschwingermessungen
$\rho''$	H2O	0,003%	laut IAPWS IF-97
	LS, Glykol-Wasser	100%	Kurve für Wasser verwendet
$p_S$	H2O	0,03%	laut IAPWS IF-97
	LS	10%	Datenblatt Tyfocor <sup>®</sup> LS
	Glykol-Wasser	100%	Annahme $p_S = 0,5 \cdot p_{S,H2O}$
	100% Glykol	10%	diverse
$\alpha_i$	-	siehe Tabelle A.8	geschätzt

### 3.8.4.5 Grobe Fehler

Als grobe Fehler werden Fehler bezeichnet, die durch ein Versehen oder durch äußere Einflüsse, das Ergebnis deutlich in eine Richtung verzerren. Als Beispiele sind hier

- Ablesefehler,
- Ventilbedienfehler,
- unvollständige Reinigung bzw. Trocknung oder auch
- Flüssigkeitsverlust bei unkorrektem Einfüllen (Spritzer)

zu nennen. Selbstverständlich sind auch bisher nicht erkannte bzw. beachtete Einflüsse als grobe Fehler möglich.

Große Fehler können durch Mehrfachmessung eindeutig ausgeschlossen werden. Wiederholungsmessungen konnten innerhalb der bisherigen Arbeit aufgrund des enormen Zeitaufwands pro Messpunkt jedoch nicht durchgeführt werden.

Zur Minimierung bzw. Entdeckung der groben Fehler tragen jedoch das ausführliche Protokoll jeder Messung, Plausibilitätskontrollen beim Experiment sowie bei der Auswertung (zeitlicher Messgrößenverlauf) und die druckgestufte Löslichkeitsmessung bei. Weiterhin werden die Löslichkeiten bei verschiedenen Temperaturen gemessen. Ausreißer können also auch über den temperaturabhängigen Verlauf der Löslichkeit identifiziert werden.

Die Erfahrung hat gezeigt, dass aufgrund der Vielzahl der Versuchsschritte, nach einer relativ zeitintensiven Einarbeitung des Protokollanten, die Anzahl grober Fehler deutlich verringert werden konnte. Jedoch kann das Auftreten grober Fehler gerade aufgrund der Sensibilität der Messergebnisse zu starken Abweichungen führen und muss noch durch Mehrfachmessungen ausgeschlossen werden.

### 3.8.5 Fehleranalyse in Abhängigkeit der eingefüllten Masse $m_{LM}$

Die Messunsicherheit des Verfahrens hängt wesentlich von der eingefüllten Lösungsmittelmenge ab.

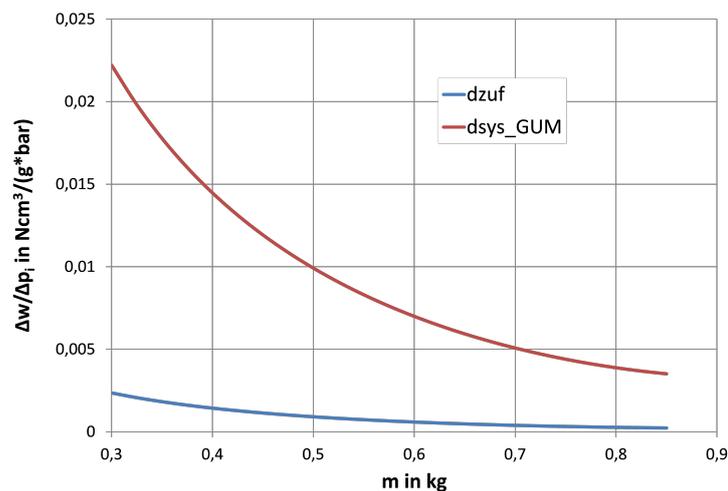


Abbildung 3.14: Zufälliger (dzuf) und systematischer Fehler (dsys\_GUM) in Abhängigkeit von der Masse an Lösungsmittel bei (fiktiver) wasserähnlicher Löslichkeit von Tyfocor<sup>®</sup> LS,  $t_{\text{soil}} = 60^{\circ}\text{C}$ ;  $\lambda_{LM} = 0,0108 \frac{\text{Ncm}^3}{\text{g}_{LM} \cdot \text{bar}}$ , Druckausgleich bei  $p_1^G = 6 \text{ bar}$  und  $p^R = 2 \text{ bar}$

In Abbildung 3.14 ist der Einfluss des Fehlers (zufällig und systematisch nach GUM) für einen fiktiven Versuch mit den angenommenen Fehlerbudgets dargestellt. In dem Versuch wird angenommen, dass die gesuchte Löslichkeit der Flüssigkeit „wassergleich“ ist. Durch die Erhöhung der Lösungsmittelmenge  $m_{LM}$  kann der Fehler der Apparatur deutlich gesenkt werden. Dies liegt darin begründet, dass nach dem Druckausgleich

- mehr Arbeitsgas in der Flüssigkeit gebunden wird und damit ein größeres  $\Delta n'_{1 \rightarrow 2}$
- der Gasraum im Reaktorgefäß deutlich kleiner ist und die Gasmenge daher genauer (absolut) abgeschätzt werden kann (Fehler von Messung P.R2 bzw P.R3 hat deutlich geringeren Einfluss).

Interessant ist, dass unter einer Befüllung von 500g der Fehler bereits deutlich größer ist als das Messergebnis selbst.

Gegen eine hohe Lösungsmittelmenge im Reaktorgefäß sprechen jedoch die in der Fehlerrechnung nicht beachteten, weil schwer quantifizierbaren Gründe wie

- schwieriges Handling, erhöhte Gefahr des (möglicherweise unerkannten) Flüssigkeitsverlustes (Schwäppern) bei Montage des Gefäßes,
- unperfekte Gasmischung in Toträumen,
- Spritzen/Transport von Flüssigkeit in Totvolumina durch Rühren und Festsetzung dort,
- Funktion der Begasungsrührwelle bei zu hohem Füllstand nicht mehr sicher.

Die Lösungsmittelmenge wurde aufgrund der o.g. Einflüsse auf 700 ml festgelegt. Außerdem zeigt Abbildung 3.14, dass aufgrund des deutlich geringeren zufälligen Fehleranteils Wiederholungsmessungen zur Minimierung des zufälligen Fehlers nicht notwendig sind, sondern nur zum Ausschluss grober Fehler.

### 3.8.5.1 Dichteeinfluss

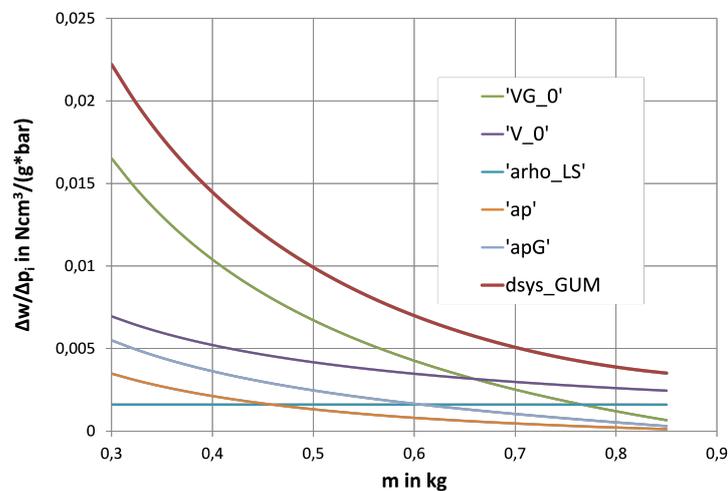


Abbildung 3.15: Größte systematische Fehlereinflüsse im Überblick: Volumina (VG\_0, V\_0), Dichte (arho\_LS), Kalibrierung des Drucksensors (ap,apG), gesamter systematischer Fehler (dsys\_GUM)

In Abb 3.15 zeigt sich, dass der relativ entscheidende Fehler der Dichte des Lösungsmittels (arho\_LS, hier Annahme 0,2% Dichtefehler) durch Erhöhung der Lösungsmittelmenge im Versuch nicht verringert werden kann. Hier sollten grundsätzliche Überlegungen angestellt werden, ob alternativ zur genauen Dichtemessung der Flüssigkeiten Dichte-robuste Messprinzipien existieren oder entwickelt werden können.

Für diesen Versuchsaufbau sind Dichtemessungen mit einer Messunsicherheit von 0,001 bis  $0,0005 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$  für präzise Löslichkeitsmessungen empfehlenswert. Erste Versuche wurden noch auf Basis von Dichtemessungen mit Pyknometer (0,2 % Dichtefehler) durchgeführt. Für folgende Versuche wurden dann diverse Biegeschwingmessgeräte mit deutlich höherer Genauigkeit (0,01 % Dichtefehler) eingesetzt.

Außerdem sollte quantifiziert werden inwiefern Mischungsänderungen (durch Reaktionen, Ablagerungen, Verdampfung/Verdunsten von Bestandteilen etc.) und damit verbundene Dichteänderungen im Zeitraum des Versuches zu verzeichnen sind (Vorher- und Nachhermessung). Dies wurde noch nicht durchgeführt. Außerdem wären Mischungsänderungen auch löslichkeitsbeeinflussend.

Tabelle 3.11: Untersuchte Flüssigkeiten [23]

Bezeichnung	Zusammensetzung	Hersteller
Wasser	entionisiertes Leitungswasser (Leitfähigkeit 0,055..0,06 $\text{S/cm}$ , Gerät: TKA Smart2Pure 08.2060)	TU Dresden
Wasser als Komponente	VE-Wasser mit 5 $\text{S/cm}$ ,	Tyforop Chemie AG
Tyfocor <sup>®</sup> LS	Fertigmischung mit Inhibitoren	Tyforop Chemie AG
Glykol, Propylenglykol, Propandiol	1,2-Propandiol, Reinheit > 99,5 %	Tyforop Chemie AG
Glykol-Wasser-Gemisch	Genauigkeit des angegebenen Mischungsverhältnisses 0,01 %, siehe auch Komponenten Glykol und Wasser	Tyforop Chemie AG

### 3.9 Auswertung der Versuche

#### 3.9.1 Allgemeines

Nach Versuchs- und Anlagenoptimierung wurden verwertbare Versuche für die Löslichkeit von Stickstoff in Wasser

- mit dem Reaktor I für Wasser und Tyfocor<sup>®</sup> LS (Charge 1) und
- mit dem Reaktor II für Wasser und Tyfocor<sup>®</sup> LS (Charge 2) sowie 25, 41.84 und 100 Gew.-% Propandiol-Wassergemische

durchgeführt.

Im Folgenden wird für jeden Versuch eine Abkürzung nach Abbildung 3.16 verwendet. Ausführliche Messdatentabellen finden sich im Anhang A.6.

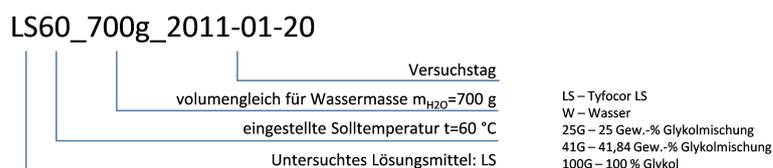


Abbildung 3.16: Kurzbezeichnung für Versuch

Bezeichnung, Zusammensetzung, Herkunft und Reinheit der untersuchten Stoffe ist in Tabelle 3.11 zusammengestellt.

#### 3.9.2 Löslichkeit von $\text{N}_2$ in Tyfocor<sup>®</sup> LS

##### 3.9.2.1 Tyfocor<sup>®</sup> LS und Sauerstoffbindung

Tyfocor<sup>®</sup> LS beginnt bei höheren Temperaturen Sauerstoff zu binden. Da die Versuche mit einem Restpartialdruck Sauerstoff durchgeführt wurden, ist dieser Effekt durch eine (druckniveauunabhängige) konstante Abnahme des Druckes bei höheren Temperaturen zu beobachten (siehe Abbildung 3.17).

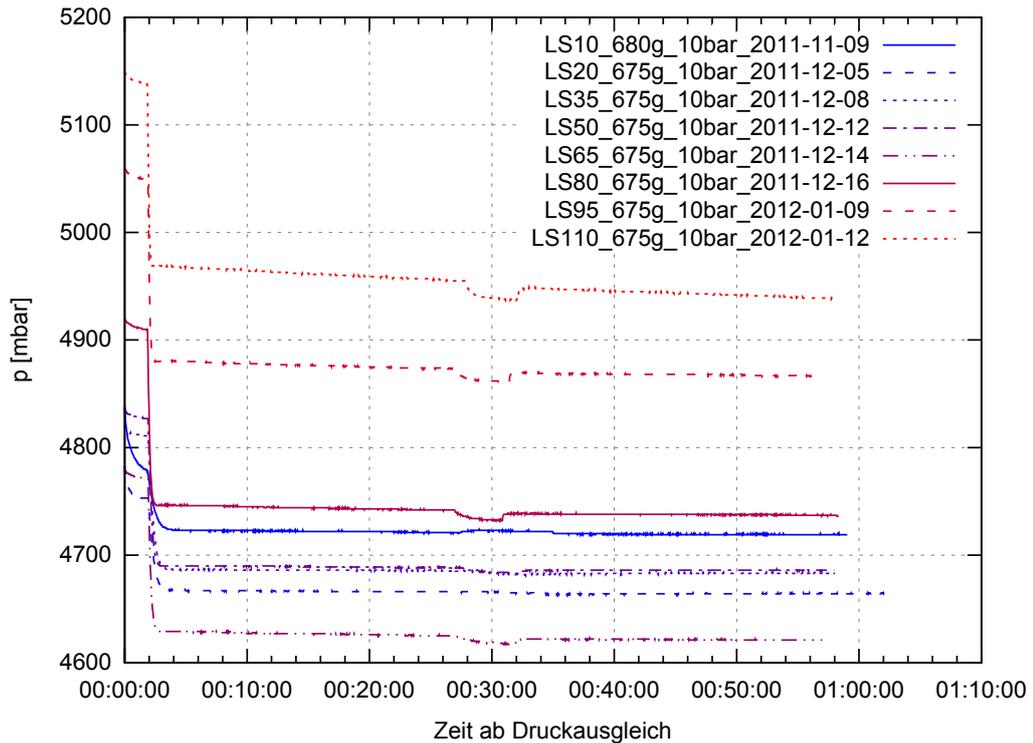


Abbildung 3.17: Druck im Reaktorgefäß nach Druckausgleich für verschiedene Temperaturen für Tyfocor<sup>®</sup> LS

Um Auswirkungen auf die Genauigkeit der Messungen gering zu halten, wurde der stationäre Zustand im Reaktorgefäß nach dem Druckausgleich so gewählt, dass

- die Absorption und Einstellung der stationären Temperaturen möglichst abgeschlossen ist,
- jedoch wenig Zeit seit dem Druckausgleich vergangen ist, um möglichst den Einfluss durch die  $O_2$ -Bindung gering zu halten.

Für diesen Kompromiss, wurde für diese Versuche (und die zugehörigen Referenzversuche mit Wasser) der stationäre Zustand auf 5 min nach Einschalten des Rührers, verändert.

### 3.9.2.2 Druckstufen und Henry-Gesetz

In Abbildung 3.18 ist der mittlere Anstieg des Gasgehalts  $\frac{\Delta w}{\Delta p_{N_2}}$  für verschiedene Temperaturen und die Lösungsmittel Wasser und Tyfocor<sup>®</sup> LS dargestellt.<sup>4</sup>

Eine waagrechte Linie stellt den mittleren Anstieg des Gasgehalts zwischen den beiden Druckendpunkten ( $k$  bzw.  $k + 1$  entsprechend jeweils zwei benachbarte Zustände Sättigung 1 bis 4) dar. Senkrechte Linien dienen nur der Bildung des Graphen und haben

<sup>4</sup>Der in den Diagrammen dargestellte Partialdruck  $p_{N_2} = p - p_{H_2O} - p_{Rest}$  wird nicht gemessen und kann aufgrund des ungewissen Anteils  $p_{Rest}$  wegen

- der nicht messbaren Menge  $n_{Rest}$  nach dem Befüllen und
- dem unbekanntem Löslichkeitsverhalten der Restgase (vor allem  $O_2$  und Ar)

nur abgeschätzt werden. Hier wurde als  $p_{Rest}$  der Partialdruck der Atmosphäre mit  $p_{Rest} = 0,219$  bar angenommen.

physikalisch keine Bedeutung. Bei Gültigkeit von Henry ist bei konstanter Temperatur  $\lambda_{N_2} = \frac{\Delta w_{N_2}}{\Delta p_{N_2}} = \text{konst.}$ . Für beliebige Paare  $[p_{N_2,k}; p_{N_2,k+1}]$  sollte der Gasgehaltsanstieg  $\frac{\Delta w_{N_2}}{\Delta p_{N_2}}$  idealerweise auf einer Horizontalen verlaufen. Dies sollte also zumindest für Wasser der Fall sein.

Wie zu sehen, konnten im Sinne der „Ähnlichkeit des Versuchsablaufs“ in Versuch und Referenzversuch relativ gleiche Druckstufen hergestellt werden. Die höchste Druckstufe 4,5 → 9 bar zeigt für alle Versuche deutlich höhere ermittelte Gasgehaltsanstiege  $\frac{\Delta w}{\Delta p_{N_2}}$  im Vergleich zu den niedrigen Druckstufen. Diese sind insbesondere für den jeweiligen Versuch und Referenzversuch relativ gleichmäßig. Ursachen dafür könnten z. B.

- die (aufgrund höheren Druckniveaus) höheren Leckageraten (werden als in Lösung gegangene Gasmengen interpretiert) und
- die Benutzung anderer Drucksensoren (P.G3 und P.R3) und damit anderer systematischer Messfehler

sein.

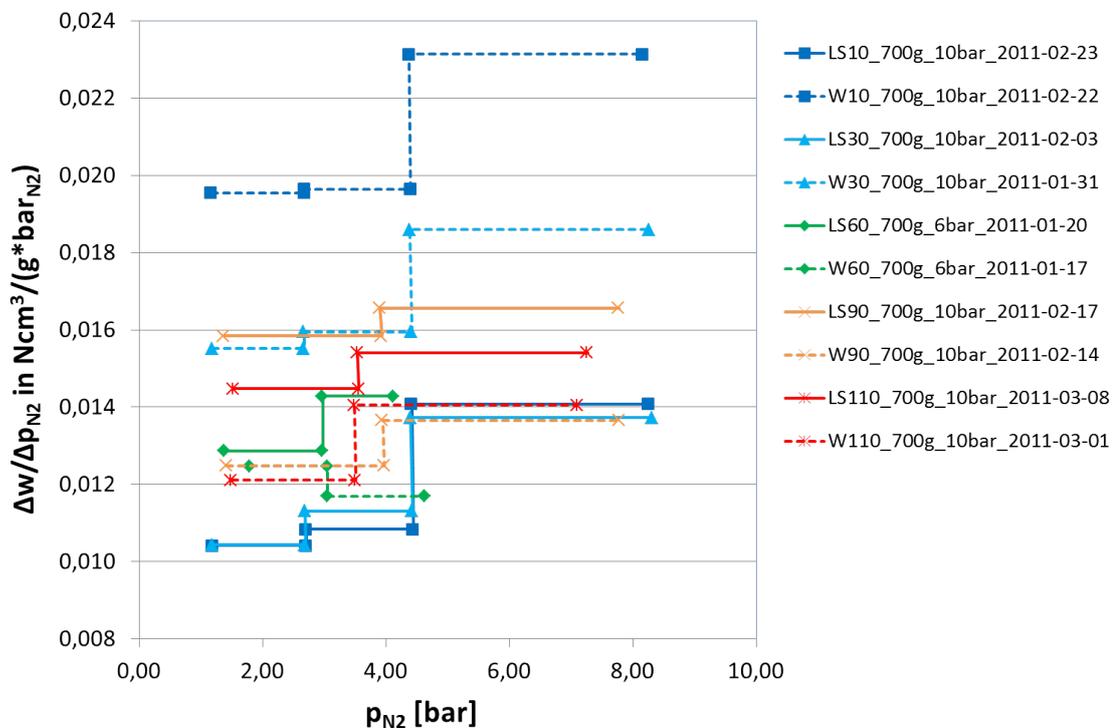


Abbildung 3.18: Mittlerer Gasgehaltsanstieg für die Druckstufen für verschiedene Temperaturen und Lösungsmittel Wasser (W) und Tyfocor® LS (LS)

In Abbildung 3.19 wurden die ermittelten mittleren Gasgehaltsanstiege für Tyfocor® LS nach Skalierung durch die Referenzversuche aufgetragen. Hier zeigt sich (bis auf die Werte für  $t_{\text{soll}} = 60^\circ\text{C}$ ), dass die bestimmten Werte des Gasgehaltsanstieg  $\frac{\Delta w}{\Delta p_{N_2}}$  für die gemessenen Druckbereiche im Rahmen der Messunsicherheit als konstant bezeichnet werden können. Damit kann von der Gültigkeit des Henry-Gesetzes ausgegangen werden.

Für die Werte von  $t_{\text{soll}} = 60^\circ\text{C}$  wird ein grober Fehler vermutet. Es wird unter Vorbehalt der Wert für den ersten Druckbereich verwendet.

Weitere Diagramme für die Druckstufen finden sich in Anhang A.6.1. Für jeden Versuch muss zuerst in diesen Diagrammen geprüft werden ob für die untersuchten Drucksprünge

im Rahmen der Messgenauigkeit gleiche  $\frac{\Delta w}{\Delta p_{N_2}}$  gefunden werden konnten. Wenn dies der Fall ist kann angenommen werden, dass keine Versuchsunregelmäßigkeiten vorliegen und das Henry-Gesetz im untersuchten Bereich gilt. Dann kann von Henry-Koeffizienten bzw. technische Löslichkeitskoeffizienten gesprochen werden.

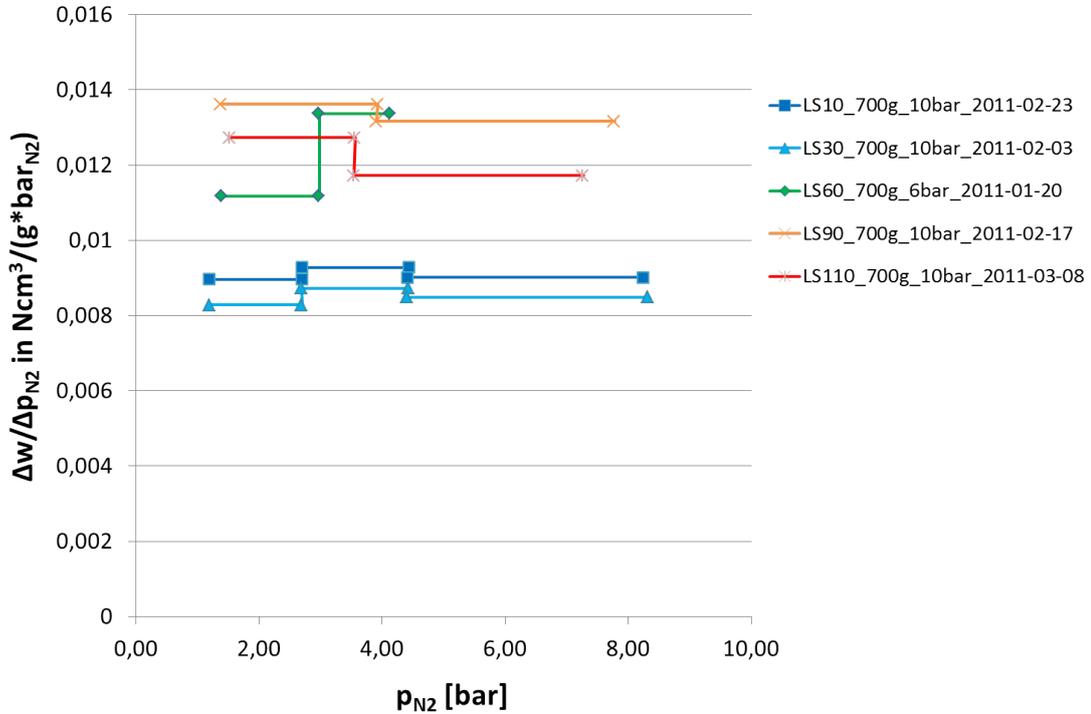


Abbildung 3.19: Mittlerer Gasgehaltsanstieg für die Druckstufen der skalierten Tyfocor® LS-Versuche

### 3.9.2.3 N<sub>2</sub>-Löslichkeitskoeffizienten für Tyfocor® LS

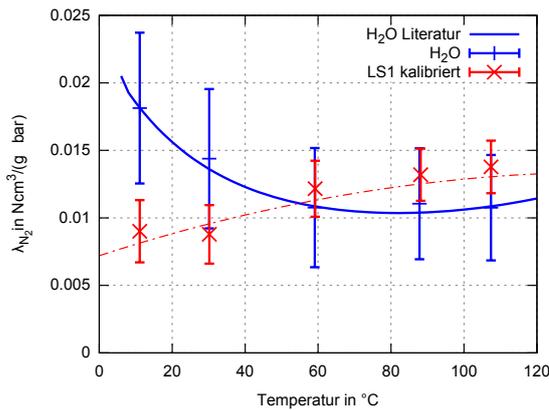


Abbildung 3.20: Tyfocor LS - Charge 1

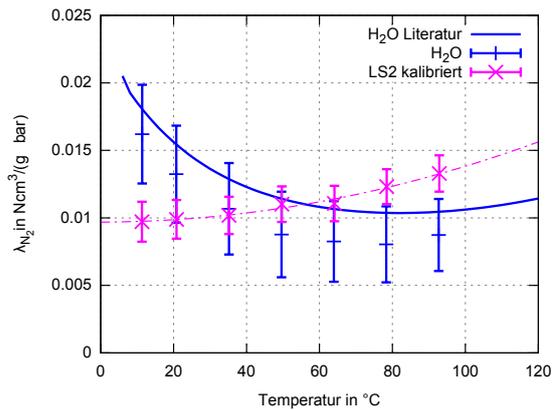


Abbildung 3.21: Tyfocor LS - Charge 2

Nachdem nun die Gültigkeit des Henry-Gesetzes zumindest im Rahmen der Messergebnisfehlertoleranzen auch für Tyfocor<sup>®</sup> LS bestätigt werden konnte, wurde der mittlere Gasgehaltsanstieg dem Löslichkeitskoeffizienten gleichgesetzt:

$$\lambda_{i,LM}(t) = \frac{\Delta w_i(t)}{\Delta p_i} \quad (3.57)$$

Abbildungen 3.20 und 3.21 zeigen die Messergebnisse für Tyfocor<sup>®</sup> LS und die zugehörigen Referenzversuche mit Wasser. Es zeigt sich dass im Gegensatz zu Wasser die Löslichkeit  $\lambda_{N_2, Tyfocor\ LS}(t)$  mit der Temperatur steigt.

Es wurde in zwei Chargen (LS1 und LS2) untersucht. Bei Charge 1 kam Reaktor I zum Einsatz und es erfolgt eine Dichtebestimmung mit Pyknometer (0,2% Messunsicherheit). Bei Charge 2 (LS2) wurde nach Defekt am Glasgefäß des Reaktors I der Einsatz von Reaktor II erforderlich. Überdies konnte insbesondere durch die höhere Genauigkeit in der Dichtebestimmung die Gesamtmessunsicherheit deutlich reduziert werden.

Es zeigt sich, dass also auch für unterschiedliche Produktionschargen der gleiche Löslichkeitsverlauf angenommen werden kann.

Die dargestellten Regressions-Polynome

$$\lambda(t) = a_0 + a_1 \cdot t + a_2 \cdot t^2 \quad (3.58)$$

besitzen die in Tabelle 3.12 dargestellten Koeffizienten.

Diese dienen als Grundlage für die weiteren Untersuchungen an den Solaranlagen (Probenanalyse, Henry-Diagramme etc.). Aufgrund der zeitlichen Abfolge im Projekt stand für die Auswertungen in den Kapiteln 5 und 6 nur die Regression der Charge 1 zur Verfügung. Aufgrund der geringeren Messunsicherheit, wurden für die weiteren Berechnungen die Werte der Charge 2 (LS2) genutzt. Diese werden auch für die weitere Verwendung empfohlen.

Tabelle 3.12: Regressionskurven für Tyfocor LS

Medium	Reaktor	$a_0$	$a_1$	$a_2$
		Ncm <sup>3</sup> /g·bar	Ncm <sup>3</sup> /g·bar·°C	Ncm <sup>3</sup> /g·bar·°C <sup>2</sup>
Tyfocor <sup>®</sup> LS - Charge 1	1	0,0072	$8,77 \cdot 10^{-5}$	$3,1 \cdot 10^{-7}$
<b>Tyfocor<sup>®</sup> LS - Charge 2</b>	<b>2</b>	<b>0,0096</b>	<b><math>2,1 \cdot 10^{-6}</math></b>	<b><math>3,7 \cdot 10^{-7}</math></b>

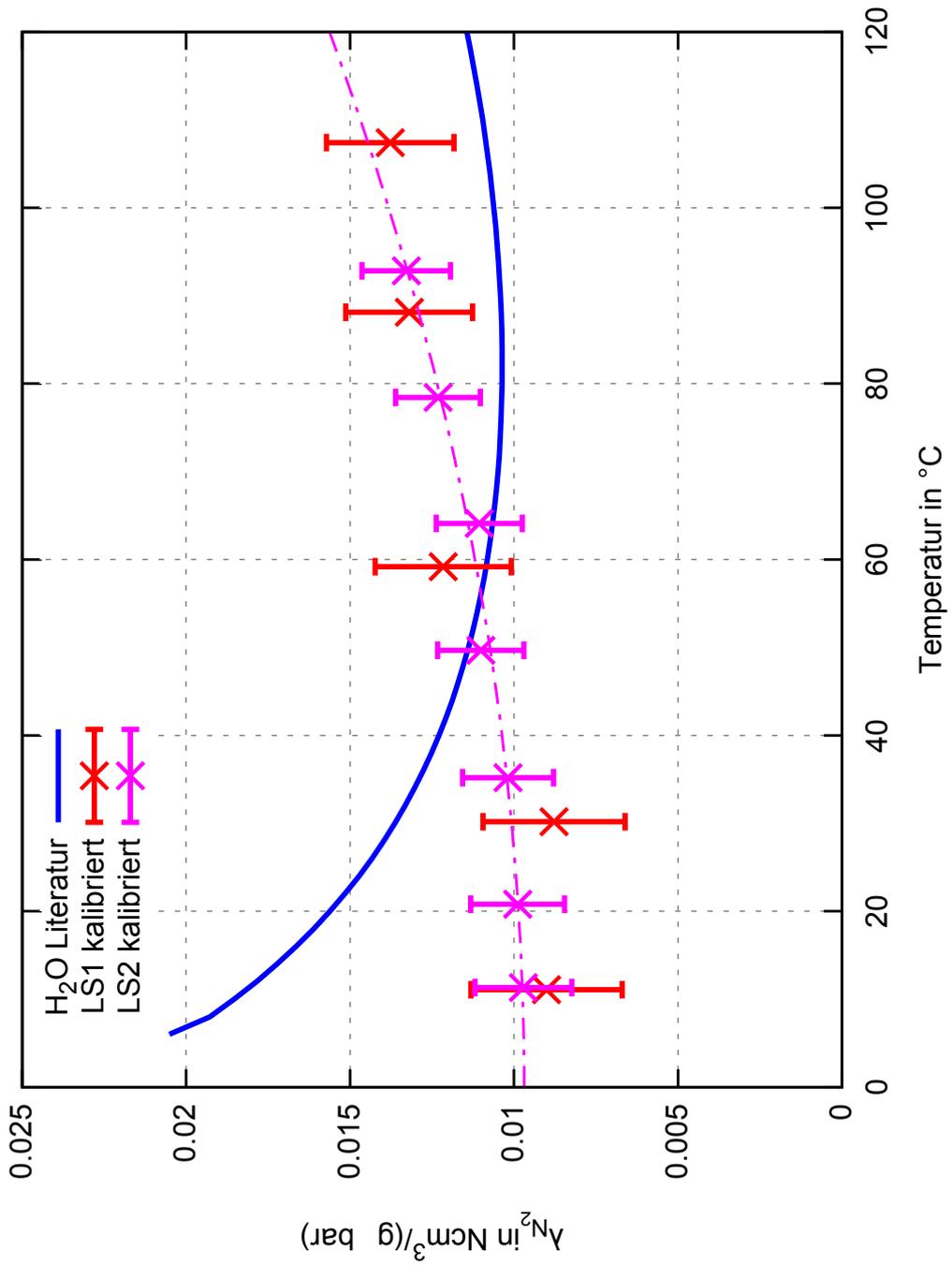


Abbildung 3.22: Vergleich der Messungen von Tyfocor LS

### 3.9.2.4 Fehlereinflüsse

Betrachtet werden die Einflüsse systematischer Messfehler  $\Delta x_j$  auf das Messergebnis mit

$$\left| \frac{d\lambda}{dx_j} \right| \cdot \Delta x_j \quad (3.59)$$

und die Einflüsse zufälliger Fehler gekennzeichnet durch die Standardunsicherheit  $u_j$  auf das Messergebnis mit

$$u_{\lambda,j} = \frac{d\lambda}{dx_j} u_j \quad (3.60)$$

Die zufälligen Fehler sind in den folgenden Abbildungen nach Gleichung 3.48 bereits zusammengefasst zur Standardunsicherheit  $u_\lambda$ . Weiterhin wird mit einem Erweiterungsfaktor  $k = 2$ , und damit einem Konfidenzintervall von 95 % (Grad des Vertrauens) die erweiterte Unsicherheit  $U_\lambda$

$$U_\lambda = k \cdot u_\lambda \quad (3.61)$$

berechnet, die im weiteren nur als gesamter zufälliger Fehler bezeichnet wird.

In den folgenden Abbildungen 3.23 (für *absolute* Berechnung) und 3.24 (für *skalierte* Berechnung) ist die Auswirkung einzelner Messfehler auf das Messergebnis (hier für einen LS 1-Versuch) prozentual dargestellt.<sup>5</sup>

Bei der direkten Bestimmung der Löslichkeit (Abbildung 3.23) zeigt sich, dass trotz aufwändigem Ausliterns die Fehler der Volumina des Gasreservoirs  $\Delta V^G$  und des Reaktors  $\Delta V$  deutlichen Einfluss auf das Messergebnis haben. Außerdem sind auch die Einflüsse Drucksensorgenauigkeiten für Gasreservoir und Reaktorgefäß relativ groß. Der Dichtefehler zeigt ebenfalls deutlichen Einfluss. Vernachlässigbar sind hingegen Messfehler durch

- Ausdehnungskoeffizientenfehler
- Dampfdruckfehler

Bei der skalierten Bestimmung der Löslichkeit kommen weitere Fehlereinflussgrößen hinzu (hier mit „ref\_“ bezeichnet). Auch der zufällige Fehler wird durch die erhöhte Anzahl an Messwerten erhöht. Durch die Skalierung können jedoch insbesondere die systematischen Fehlereinflüsse der Volumina, der Temperatursensoren und der Drucksensoren deutlich reduziert werden. Als größte systematische Fehlereinflüsse verbleiben der Dichtefehler und die Leckageraten, die (wie in Abschnitt 3.7.2 bereits angesprochen) vermutlich zu grob abgeschätzt sind.

<sup>5</sup>Bemerkung: Es ist zu beachten, dass sich in den Berechnungen „absolut“ und „skaliert“ nicht nur andere Messfehler, sondern auch andere Messergebnisse ergeben. Zur besseren Darstellung wurde hier für beide Berechnungen der Fehlereinfluss prozentual auf das Messergebnis des *skalierten* Messergebnisses bezogen. Außerdem ist zu beachten, dass bei Anwendung von GUM der systematische Messfehler kleiner als die Summe der Einzelfehler ist. Der zufällige Fehler ist bereits nach GUM abgeschätzt.

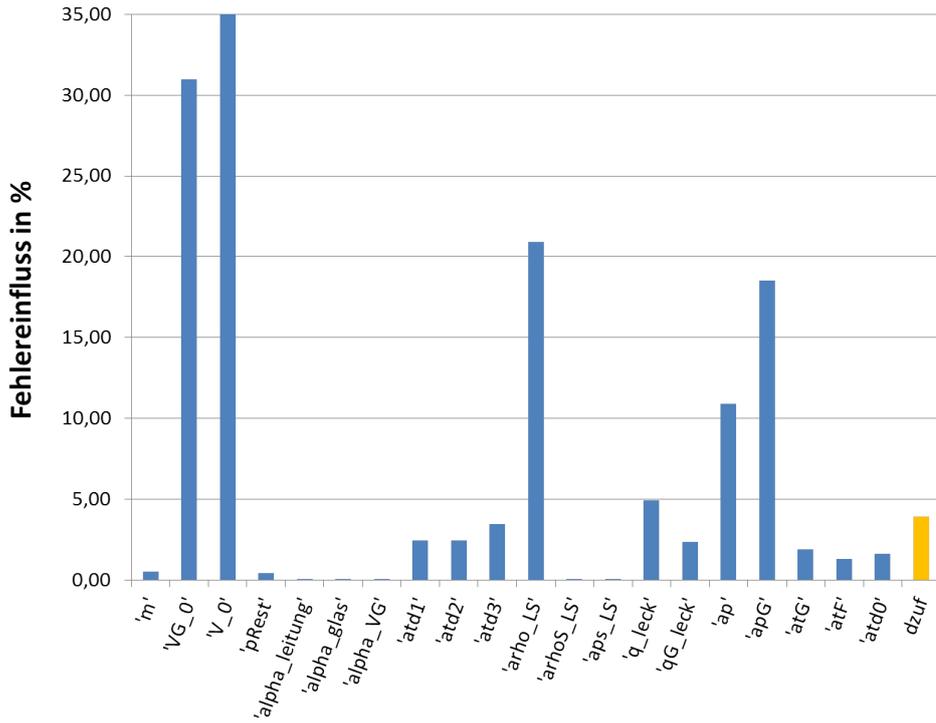


Abbildung 3.23: Fehlereinfluss systematischer Einzelfehler und des gesamten zufälligen Fehlers für die absolute Berechnung der Löslichkeit (für LS30\_700g\_10bar\_2011-02-03 (Druckstufe 1+2))  
Legende in Tabelle 3.13

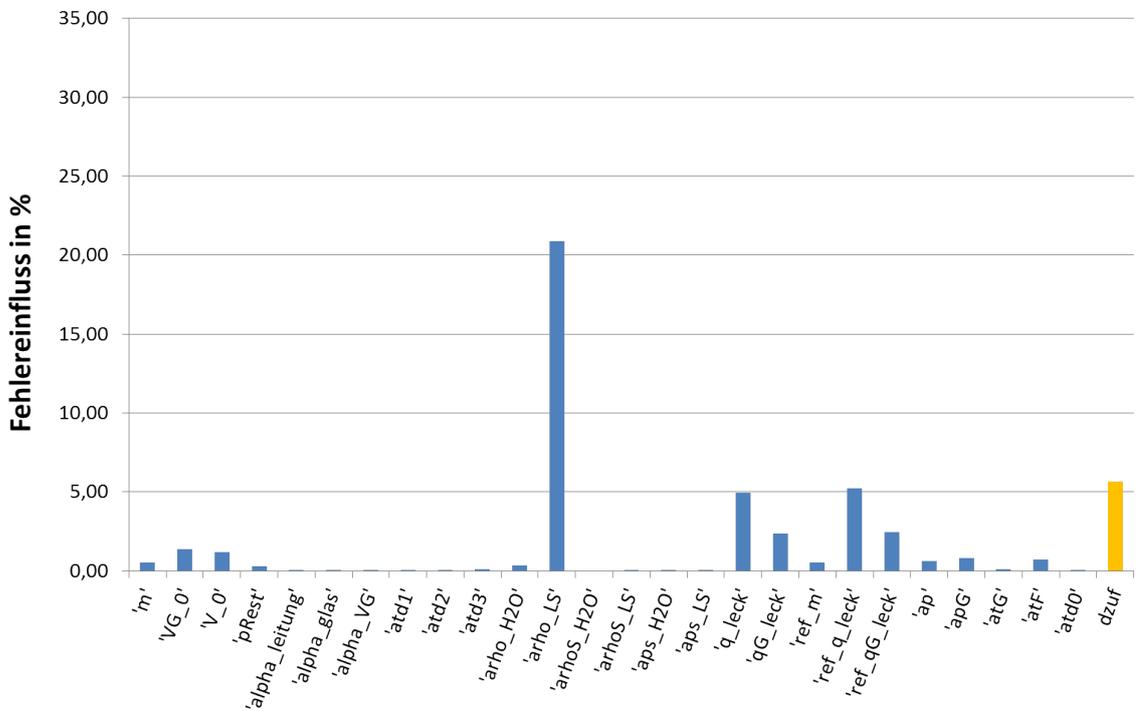


Abbildung 3.24: Fehlereinfluss systematischer Einzelfehler und des gesamten zufälligen Fehlers für die skalierte Berechnung der Löslichkeit (für LS30\_700g\_10bar\_2011-02-03 (Druckstufe 1+2))  
Legende in Tabelle 3.13

Tabelle 3.13: Legende zu Abbildung 3.23 und 3.24

Abkürzung	Fehlereinflüsse	Abkürzung	Fehlereinflüsse
m	Wägung $m$	qG_leck	Leckage Gasreservoir
VG_0	Volumens $V_0^G$	ap	Kalibrierung Drucksensor P.R2
V_0	Volumen $V_0$	apG	Kalibrierung Drucksensor P.G2
pRest	Restpartialdruck $p_{Rest}$	atG	Kalibrierung T.G
alpha_leitung	Ausdehnungskoeff. $\alpha$ der Totraumvolumina	atF	Kalibrierung T.R1
alpha_glas	Ausdehnungskoeff. $\alpha$ des Reaktors	atd0	Kalibrierung T.R2
alpha_VG	Ausdehnungskoeff. $\alpha$ des Gasreservoirs	dzuf	gesamter zufälliger Fehler
atd1	T.RHzg1 gegenüber Gastemperatur		
atd2	T.RHzg2 gegenüber Gastemperatur	ref_m	Wägung $m$ im Referenzversuch
atd3	T.RHzg3 gegenüber Gastemperatur	arho_H2O	Dichte Wasser
arho_LS	Dichte Tyfocor LS	arhoS_H2O	Dampfdichte Wasser
arhoS_LS	Dampfdichte Tyfocor LS	aps_H2O	Dampfdruck Wasser
aps_LS	Dampfdruck Tyfocor LS	ref_q_leck	Leckage Reaktor im Referenzversuch
q_leck	Leckage Reaktor	ref_qG_leck	Leckage Gasreservoir im Referenzversuch

### 3.9.3 Löslichkeit von Stickstoff in Wasser-Propandiol-Gemischen

#### 3.9.3.1 Literatur

Löslichkeiten für Stickstoff und Sauerstoff in Wasser-Propandiol-Gemischen sind in [50] (vgl. Tabelle 3.14) für 101.325 kPa und 298.15 K für verschiedene Gemischzusammensetzungen gemessen wurden. Diese können zum Vergleich mit eigenen Messungen herangezogen werden.

#### 3.9.3.2 Messdaten

Es wurden Versuche für Wasser-Glykol-Gemische mit

- 25 Gew.-% Glykol (Abbildung 3.25),
- 41.84 Gew.-% Glykol (Abbildung 3.26) und
- reinem Glykol (Abbildung 3.27)

durchgeführt.

Teilweise wurden für die einzelnen untersuchten Stoffe unterschiedliche (zum jeweiligen Versuch möglichst zeitnahe) Wasserversuche als Referenz verwendet, somit variieren also auch

Tabelle 3.14: Löslichkeiten für Stickstoff in Wasser-Propandiol-Gemischen nach [50]

Molanteil	Masseanteil	Ostwald-Koeffizient	Technischer Löslichkeitskoeff.
$x_{\text{Glycol}} [-]$	$\xi_{\text{Glycol}} [-]$	$L [-]$	$\lambda_{\text{N}_2} [\text{Ncm}^3/\text{g}\cdot\text{bar}]$
0	0	0,01602	0,01452
0,0284	0,1099	0,01518	0,01364
0,0582	0,2070	0,0133	0,01186
0,094	0,3047	0,01153	0,01021
0,1387	0,4048	0,01135	0,00998
0,2007	0,5147	0,01136	0,00992
0,2725	0,6127	0,01255	0,01092
0,3611	0,7048	0,0147	0,01276
0,5136	0,8168	0,01849	0,01608
0,6988	0,9074	0,02168	0,01891
1	1	0,02756	0,02414

die Löslichkeitskoeffizienten für die Referenzversuche leicht. Das teilweise unsystematische Abweichen der Wasserwerte („Zappeln“) vom gesuchten Verlauf, kann an groben Fehlern im Versuchsablauf liegen. Es wird vermutet, dass es durch inkorrektes Trocknen teilweise geringe Flüssigkeitsrückstände im Reaktor verblieben, die dann unsystematisch zu geringen Abweichungen vom erwarteten Verlauf führen.

Die Diagramme für die Druckstufen finden sich in Anhang A.6.1. Diese zeigen annähernd gleiche Werte  $\frac{\Delta w}{\Delta p_{\text{N}_2}}$  für die zwei untersuchten Druckstufen, so dass auch hier von einer annähernd druckunabhängigen Löslichkeit und mithin von der Gültigkeit des Henry-Gesetzes im untersuchten Druckbereich ausgegangen werden kann.

Während Wasser ein Minimum der Löslichkeit zeigt und diese bis dahin mit steigender Temperatur stark sinkt, zeigt reines Glykol eine mit steigender Temperatur stetig steigende Löslichkeit. Die Löslichkeit liegt außerdem mit 50 % höheren Werten bei 10 °C und 300 % höheren Werten bei 110 °C deutlich über der Löslichkeit von Wasser.

Während 41.84 Gew.-% Glykol wie reines Glykol auch noch stetig steigende Löslichkeit zeigt, ist bei 25 Gew.-% Glykol ein Minimum der Löslichkeit bei ca. 50 °C erkennbar.

In Tabelle 3.12 sind die in Abbildung 3.25 bis 3.28 dargestellten Regressionskurven der Propylen-Wasser-Gemische zusammengestellt.

Tabelle 3.15: Regressionskurven für Tyfocor LS

Medium	$\xi_{\text{Glykol}}$	$a_0$	$a_1$	$a_2$
	–	$\text{Ncm}^3/\text{g}\cdot\text{bar}$	$\text{Ncm}^3/\text{g}\cdot\text{bar}\cdot^\circ\text{C}$	$\text{Ncm}^3/\text{g}\cdot\text{bar}\cdot^\circ\text{C}^2$
Propylenglykol-Wasser	0,25	0,0142	$-1,31 \cdot 10^{-4}$	$1,08 \cdot 10^{-6}$
Propylenglykol-Wasser	0,4184	0,0104	$-3,2 \cdot 10^{-5}$	$6,8 \cdot 10^{-7}$
Propylenglykol	1	0,0241	$+1,29 \cdot 10^{-4}$	$1,2 \cdot 10^{-7}$

Abbildung 3.29 zeigt die Löslichkeit in Abhängigkeit des Glykolanteils. Für 0 % Glykolanteil wurden Literaturwerte von Wasser verwendet. Die angegebenen real gemessenen Temperaturen des Fluids unterscheiden sich von den Solltemperaturen u.a. durch

- unperfekte Dämmung des Reaktorgefäßes und

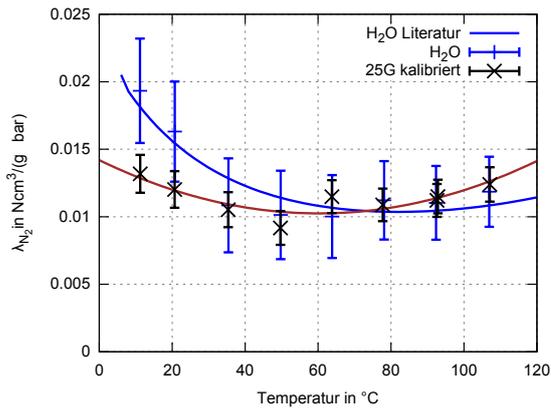


Abbildung 3.25: Löslichkeitskoeffizienten für Wasser und kalibrierte 25 Gew.-% Glykol-Wasser- Werte (25G)

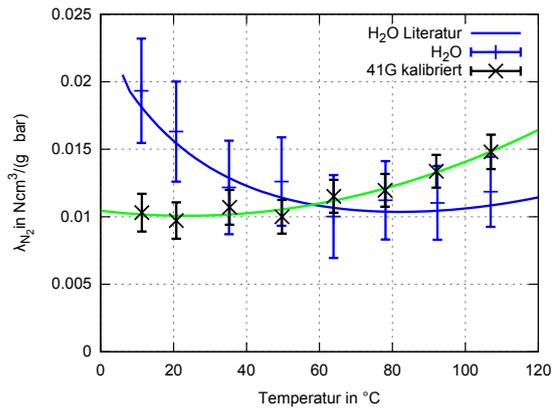


Abbildung 3.26: Löslichkeitskoeffizienten für Wasser und kalibrierte 41,84 Gew.-% Glykol-Wasser-Werte (41G)

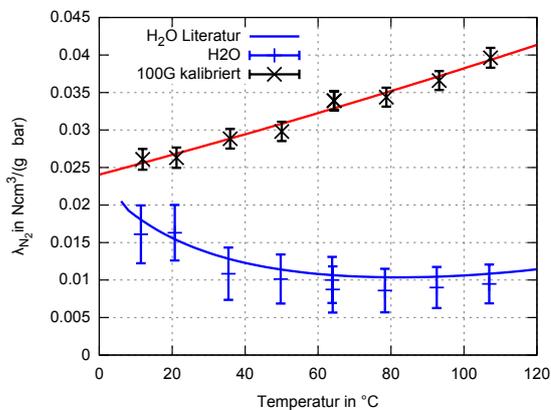


Abbildung 3.27: Löslichkeitskoeffizienten für Wasser und kalibrierte 100 Gew.-% Glykol-Werte (100G)

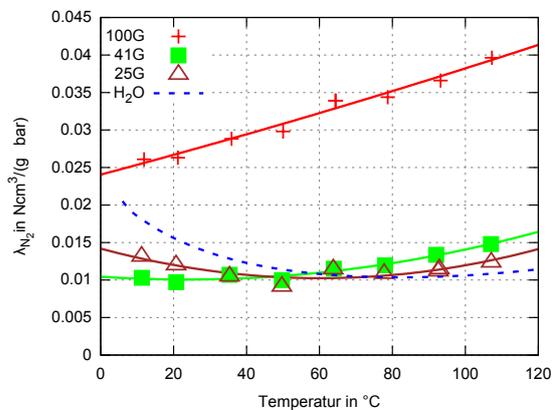


Abbildung 3.28: Löslichkeitskoeffizienten der untersuchten Wasser-Glykolgemische 25 Gew.-% (25G), 41,84 Gew.-% und 100% (100G), jeweils kalibriert mit Referenzversuchen

- Wärmeeintrag durch den Rührer.

Die realen Temperaturen variieren zwischen den Versuchen gleicher Solltemperatur im angegebenen Intervall  $\pm 0,75^{\circ}\text{C}$ . Ursache dafür sind vor allem

- die vorhandene Abhängigkeit von der Raumtemperatur und der
- unterschiedliche Wärmeeintrag durch den Rührer (konstante Rührerdrehzahl jedoch deutlich höhere Viskosität bei Glykol).

Für Temperaturen unter 60  $^{\circ}\text{C}$  fällt auf, dass die Löslichkeit der untersuchten Gemische sogar unter der Löslichkeit der einzelnen Komponenten Wasser und Glykol liegt. Das Minimum der Löslichkeit befindet sich für 25  $^{\circ}\text{C}$  laut [50] etwa zwischen 40 Gew.-% und 50 Gew.-% und damit genau im Bereich üblicher Solarflüssigkeiten. Für Temperaturen über 60  $^{\circ}\text{C}$  steigt die Löslichkeit mit zunehmendem Glykolanteil stetig an.

Wie bereits in [50] beschrieben, zeigen auch die Messwerte von 25 Gew.-% Glykol und 41,84 Gew.-% Glykol, dass eine lineare Interpolation der Löslichkeit zwischen den Reinstoffen  $\xi_{\text{Glykol}} = 0$  (Wasser) und  $\xi_{\text{Glykol}} = 1$  (reines Glykol) nicht zielführend ist (siehe Abbildung 3.29).

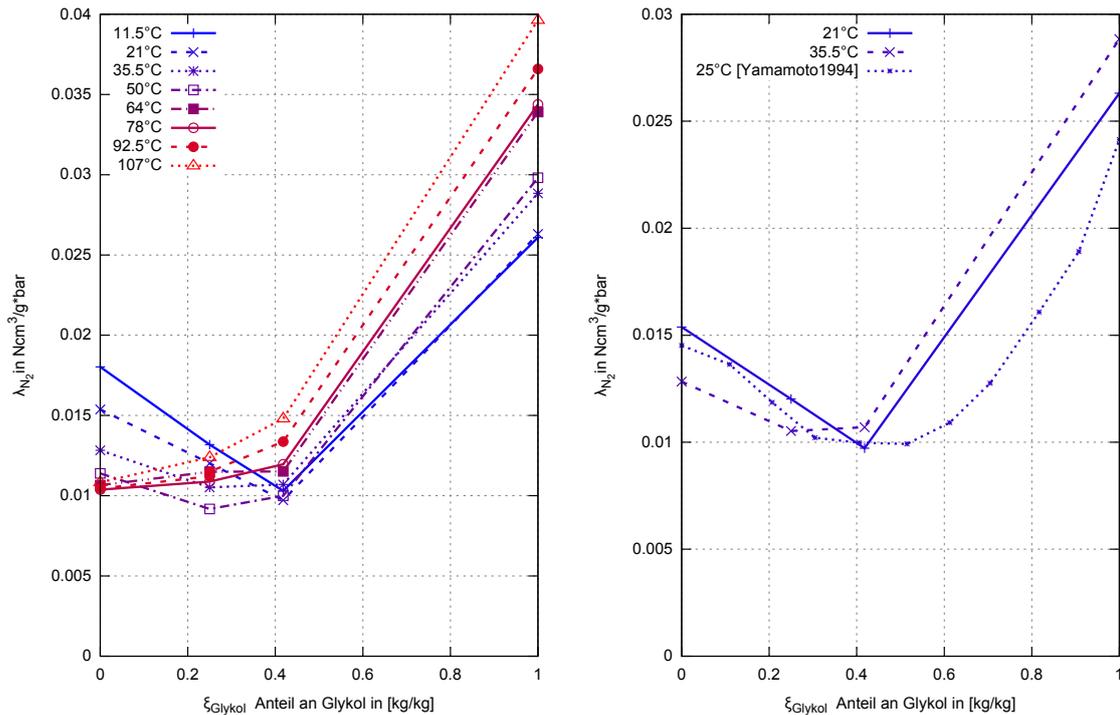


Abbildung 3.29: Konzentrationsabhängige Löslichkeit von Stickstoff in Wasser-Glykol-Mischungen (Streuung der Temperatur  $\pm 0,75^\circ\text{C}$ ); links: gesamter untersuchter Temperaturbereich; rechts: Vergleich mit Literaturwerten von  $25^\circ\text{C}$

Die Messergebnisse zeigen allgemein gute Übereinstimmung mit den von [50] bei  $25^\circ\text{C}$  ermittelten Werten (Abbildung 3.29 rechts).

### 3.9.3.3 Vergleich von Solarflüssigkeit und purem Glykolgemisch gleicher Konzentration

Die untersuchte Solarflüssigkeit besteht aus Propandiol ( $\xi_{\text{Glykol}} = 41,84\%$ ), Inhibitoren (1-2 Gew.-%) und Wasser. Um den Einfluss der Inhibitoren auf die Löslichkeit zu untersuchen, wurde mit der reinen Wasser-Glykol-Mischung mit gleichem Propandiolanteil verglichen. Der Einfluss der Inhibitoren kann als gering eingeschätzt werden (Abbildung 3.30).

Es kann daher für technische Berechnungen bezüglich des Gases Stickstoff mit genügender Genauigkeit davon ausgegangen, dass für Solarflüssigkeiten auf Propylenglykol-Basis mit unterschiedlichem Inhibierungsbestandteilen die Löslichkeitskurven des reinen Glykol-Wassergemisches für Analysen zum Löslichkeitsverhalten zu nutzen. Dies kann für Gemische mit Tyfocor LS-ähnlicher Zusammensetzung als nachgewiesen gelten und kann vermutlich auch auf das andere hier bestimmte Konzentrationsverhältnisse (25 % Glykol) übertragen werden.

## 3.10 Schlussfolgerungen und Ausblick

Im Rahmen des Projekts konnte eine Versuchsapparatur, die nach dem volumetrisch-manometrischen Messprinzip arbeitet und ein zugehöriges Berechnungswerkzeug erstellt werden, das die Identifizierung von Löslichkeitskoeffizienten für Stickstoff in Solarflüssigkeiten und Glykol-Wasser-Gemischen im Temperaturbereich  $10..110^\circ\text{C}$  und Druckbereich  $1,5..9\text{ bar}$

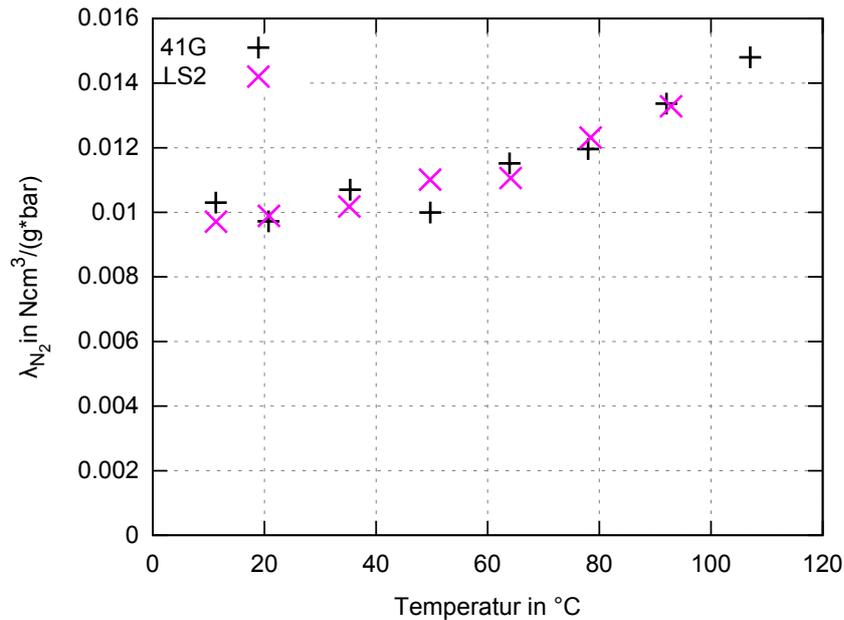


Abbildung 3.30: Vergleich der experimentell bestimmten  $N_2$ -Löslichkeitskoeffizienten für Tyfocor LS (LS2) und pures Glykolgemisch mit gleichem Glykolanteil (41G)

ermöglicht. Durch Kalibrierung mit Wasser kann außerdem die Genauigkeit der experimentellen Bestimmung deutlich erhöht werden.

Es zeigt sich ein grundlegend anderer Verlauf der Löslichkeit für Tyfocor<sup>®</sup> LS im Gegensatz zu Wasser. Der Einfluss von in geringen Mengen vorliegenden Inhibitoren auf die Löslichkeit kann als gering eingeschätzt werden. Für zwei Glykol-Wasser-Gemische und das reine Glykol liegen jetzt Löslichkeitskoeffizienten im Bereich 10..110 °C vor.

Löslichkeitsbestimmungen für Wasser-Glykol-Gemische für weitere Glykolanteile sollten durchgeführt werden um mit einer dann erstellbaren Regressionskurve  $\lambda(t, \xi)$  für beliebige Temperaturen  $t$  und Gemischanteile  $\xi$  zu interpolieren.

Bisher wurden nur die Löslichkeitskoeffizienten für Stickstoff bestimmt. Zumindest für die Befüllvorgänge, die in eher kurzen Zeiträumen und bei kühlem Fluid ablaufen, kann davon ausgegangen werden, dass der eingeschlossene Sauerstoff noch nicht oxidiert wird. Daher ist das Zusammenspiel von Stickstoff und Sauerstoff im System durchaus interessant und damit auch die Löslichkeitskoeffizienten von Luft. Wünschenswert wäre also, die Untersuchungen für Luft statt Stickstoff als Arbeitsgas zu wiederholen.

## 4 GRUNDLAGEN, MESSMETHODEN UND BEFÜLLTECHNOLOGIEN

### 4.1 Löslichkeit von Gasen – Henry-Diagramm

Auf Grundlage der in Kapitel 3 ermittelten Löslichkeitskoeffizienten für ausgewählte Solarflüssigkeiten ist es nun erstmalig möglich daraus Henry-Diagramme abzuleiten. In den detaillierten Untersuchungen zur Befüllung, Entlüftung und Entgasung der Komplexe B und C des Projektantrages wird Tyfocor<sup>®</sup> LS bzw. für orientierende Grundversuche teilweise Wasser verwendet. Daher soll in Abbildung 4.1<sup>1</sup> das Henry-Diagramm für Stickstoff in Tyfocor<sup>®</sup> LS dargestellt werden. Dieses Diagramm geht von einer reinen Stickstoffatmosphäre aus ( $y_{tr,N_2} = 1$ ). Da in einer ordnungsgemäß ausgeführten und betriebenen Solaranlage der Sauerstoff mit der Zeit nachweislich (vgl. Abschnitt 6.3) verbraucht wird, ist diese Annahme bei der Bewertung von Feldanlagen sinnvoll. Die folgenden Befüllversuche wurden mit an Umgebungsluft gesättigten Fluid durchgeführt. Den Entlüftungs- und Entgasungsversuchen ging meist eine Neubefüllung voraus. Die Anlage war also vor den Versuchen mit Luft gefüllt. Die Durchführungsdauer betrug nur mehrere Stunden bis wenige Tage. Somit war der Zeitraum der Korrosion und Umwandlung des Sauerstoffs begrenzt.

Daher erfolgt die Auswertung und Interpretation der Messergebnisse anhand eines Henry-Diagramms mit der Annahme, dass ein Gleichgewicht von Lösungsmittel mit einer Gasphase entsprechend der Zusammensetzung der Luftatmosphäre ( $y_{tr,N_2} = 0,7808$ ) vorliegt. Für Wasser und Tyfocor<sup>®</sup> LS befinden sich diese Diagramme im Anhang (Abbildung B.3 bzw. B.4). Die reale Gaszusammensetzung wird sich im Versuchsverlauf durch Korrosionsvorgänge leicht ändern.

Vergleicht man die Henry-Diagramme der Abbildungen 2.2 und 4.1 so ergibt sich folgendes Bild: Im Bereich der Schnittpunkte mit der x-Achse sind beide Diagramme durch die nur geringfügig abweichenden Siededrucke ähnlich. Es ist erst eine Aufnahme von Stickstoff möglich, wenn der Gesamtdruck über dem Siededruck des Lösungsmittels liegt. Im übrigen Bereich der Diagramme verlaufen die Isothermen der maximalen Löslichkeit  $c_{i,max}$  für Wasser bzw. Tyfocor<sup>®</sup> LS als Lösungsmittel sehr unterschiedlich. Während sich die Isothermen für Wasser im Bereich von 10 bis 110 °C leicht auffächern, schneiden sie sich für Tyfocor<sup>®</sup> LS. Erklärbar ist dies mit dem Verlauf der im Forschungsvorhaben erstmals bestimmten Löslichkeitskoeffizienten über der Temperatur, die den Anstieg der Geraden bestimmen (vgl. Abbildung 3.21, Charge 2). Für Tyfocor<sup>®</sup> LS ergibt sich das interessante Phänomen, dass ab 1 bar<sub>ü</sub> der meiste Stickstoff im Temperaturbereich von 50 bis 70 °C lösbar ist.

Für die Annahme einer Luftatmosphäre werden die in den Diagrammen eingezeichneten Isothermen flacher ausfallen (vgl. Abbildung B.3 und B.4), da bei gleichem Gesamtdruck ein geringerer Stickstoffpartialdruck vorliegt und damit nach Gleichung 2.4 die maximale Konzentration an gelösten Stickstoff geringer ist.

Tyfocor<sup>®</sup> LS zeigt gegenüber Wasser für Solaranlagen deutlich günstigere Eigenschaften im Hinblick auf freie Gase. Während des Befüllvorganges, der typischer Weise bei Umgebungstemperatur und zumindest bei der Druckbefüllung unter höheren Drücken von ca. 4 bar<sub>ü</sub> stattfindet,

<sup>1</sup>In höherer Auflösung im Anhang (Abbildung B.2).

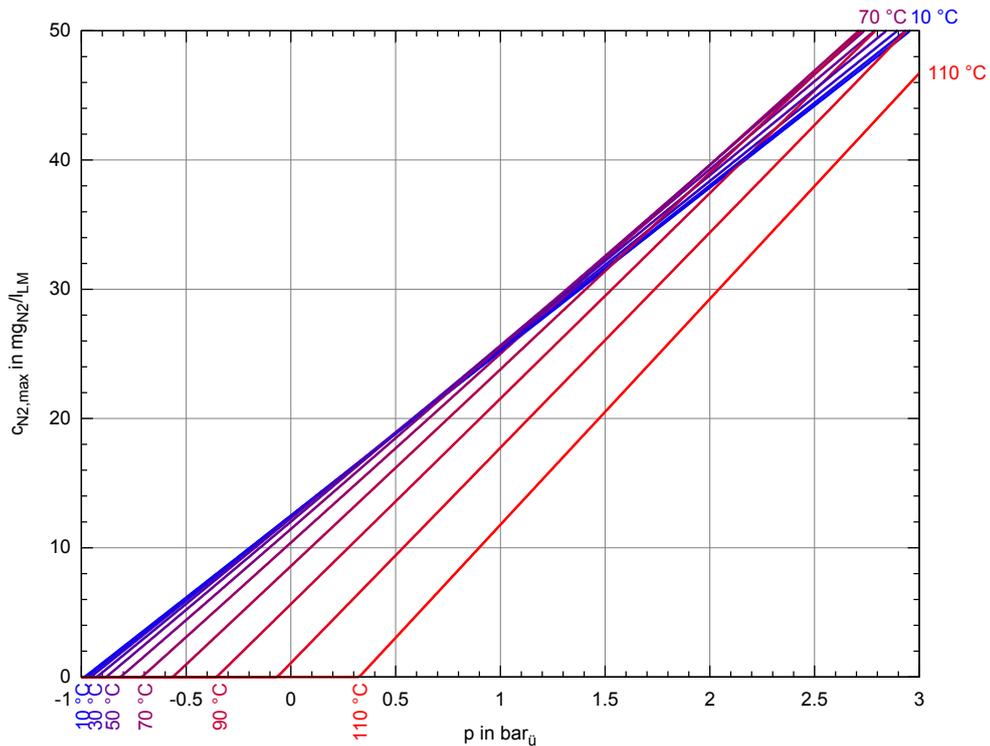


Abbildung 4.1: Henry-Diagramm für die maximale Löslichkeit von Stickstoff in Tyfocor<sup>®</sup> LS  
(Annahme:  $y_{tr,N_2} = 1$ , reine Stickstoffatmosphäre; technischer Löslichkeitskoeffizient  $\lambda_{Tyfocor\ LS}$  nach Gleichung (3.58))

liegen die Isothermen weit unter denen von Wasser. Es kann während des Befüllvorganges potentiell also deutlich weniger Stickstoff in Lösung gehen. Im Betrieb mit z. B. 90 °C verläuft die Isotherme für Tyfocor<sup>®</sup> LS steiler als die für Wasser und liegt ab 2,25 bar<sub>ü</sub> sogar über der Isothermen für 25 °C (vgl. Abbildung B.5). Hier ist die Gefahr des Auftretens freier Gase also deutlich reduziert, was aber auch die Möglichkeit des Transports von Luftpolstern als Mikroblasen und deren Abscheidung über Entlüfter verringert.

## 4.2 Probenahme und Methodik der Gasgehaltsmessung

Grundlage für die Beurteilung der Entlüftungs- bzw. Entgasungsleistung ist die Kenntnis der Gaskonzentration in der Solaranlage. Diese wird einerseits für Sauerstoff inline durch ein elektrochemisches Verfahren bestimmt, andererseits zu Beginn und am Ende eines Versuchs mittels Entnahme einer Probe des mit Gasen beladenen Solarfluids. Die Proben werden im Labor gaschromatografisch untersucht und die Konzentrationen  $c_{Ar+O_2}$  für die Summe aus Argon und Sauerstoff (im Folgenden auch  $c_{O_2}$ ) sowie  $c_{N_2}$  Stickstoff ermittelt. Das Messverfahren wurde am Institut für Energietechnik der TU Dresden entwickelt und in einer Vielzahl von Messungen validiert. Grundsätzlich funktioniert das Verfahren folgendermaßen:

- Nach intensivem Spülen wird eine mit Helium konditionierte Probenahmeflasche über einen fest installierten Probenahmezweig (vgl. Abbildung 4.2) zum Teil mit dem zu untersuchenden Fluid gefüllt.

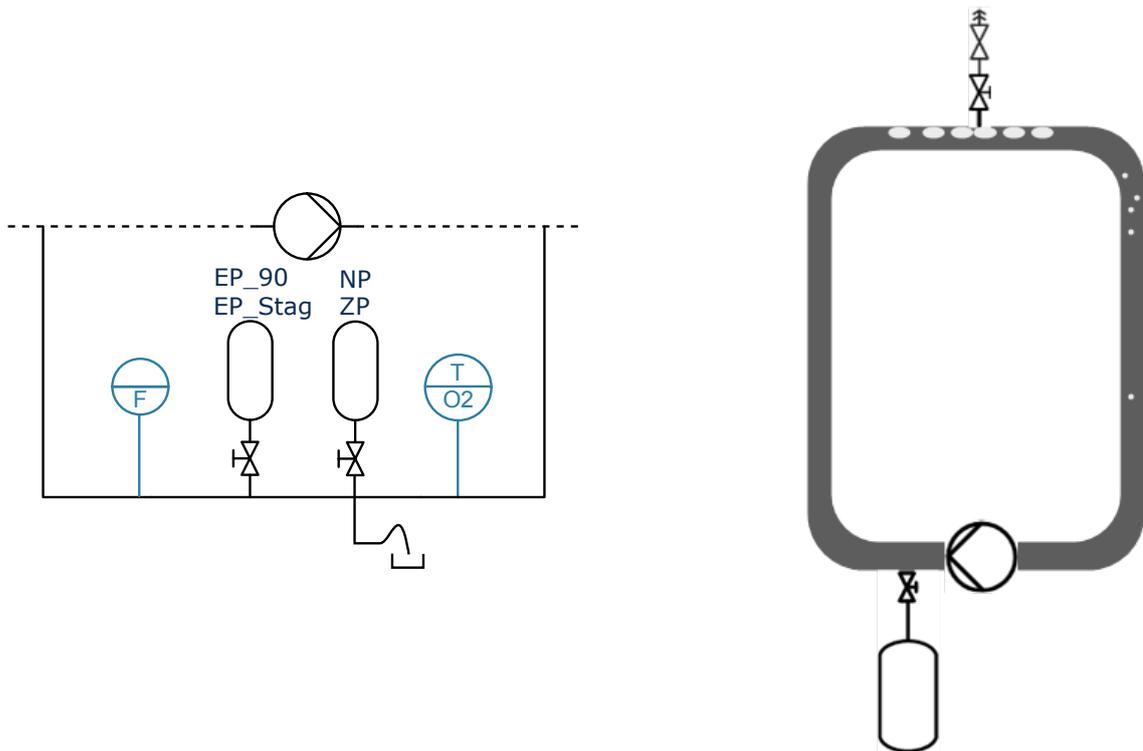


Abbildung 4.2: Probenahmezug als Parallelschaltung über der Solarpumpe (links), Problematik der Konzentrationsbestimmung durch Probenahme (rechts)

- In der Probeflasche stellt sich ein Gleichgewicht zwischen Gas- und Flüssigphase ein. Im Labor erfolgt gaschromatografisch die Bestimmung der Stoffmengen der Komponenten  $i$  in der Gasphase  $n_i''$ .
- Bei Kenntnis von  $\lambda_{i,LM}(T)$  kann der in der Flüssigphase verbliebene geringe Anteil gelöster Gase  $n_i'$  berechnet und die gesamte Stoffmenge über  $n_i = n_i' + n_i''$  bestimmt werden.
- Aus der Gesamtstoffmenge  $n_i$  und aus dem bestimmten Volumen des in der Probeflasche befindlichen Lösungsmittels lässt sich die Konzentration des Gases  $i$  im Lösungsmittel  $c_i$  berechnen.

Aufgrund der trotz intensiven Spülens mit Helium im Bereich der Anschlussleitung und der Kugelhähne der Probeflaschen nicht auszuschließenden minimalen Restluftmengen und durch die Überlagerung der Fehler der direkten Messgrößen erreicht das Verfahren eine Genauigkeit von  $\pm 10\%$  des Messwertes.

Die Proben wurden im Projekt ausschließlich am Tiefpunkt der Solaranlage in einem Bypass entnommen und enthalten nur die an dieser Stelle im entnommenen Fluid befindlichen Gasanteile. Dies sind in erster Linie gelöste Gase, können aber prinzipiell auch von der Fluidströmung mittransportierte Mikroblasen sein. Größere Mengen freier, ungelöster Gase z. B. am Anlagenhochpunkt werden mit diesem Messprinzip nicht erfasst (vgl. Abbildung 4.2). Daraus ergibt sich, dass für den Vergleich von Befülltechnologien und Entlüfterwirkungen stets gleiche Druck- und Temperaturbedingungen sowie ein einheitliches Versuchsregime erforderlich sind.

Proben die eine Gaskonzentration in der Nähe der nach dem Henry-Gesetz (vgl. Gleichung (2.4)) maximal möglichen Beladung aufweisen, sind kritisch zu betrachten. Hier sind Gaspolster im Hochpunktbereich zu vermuten.

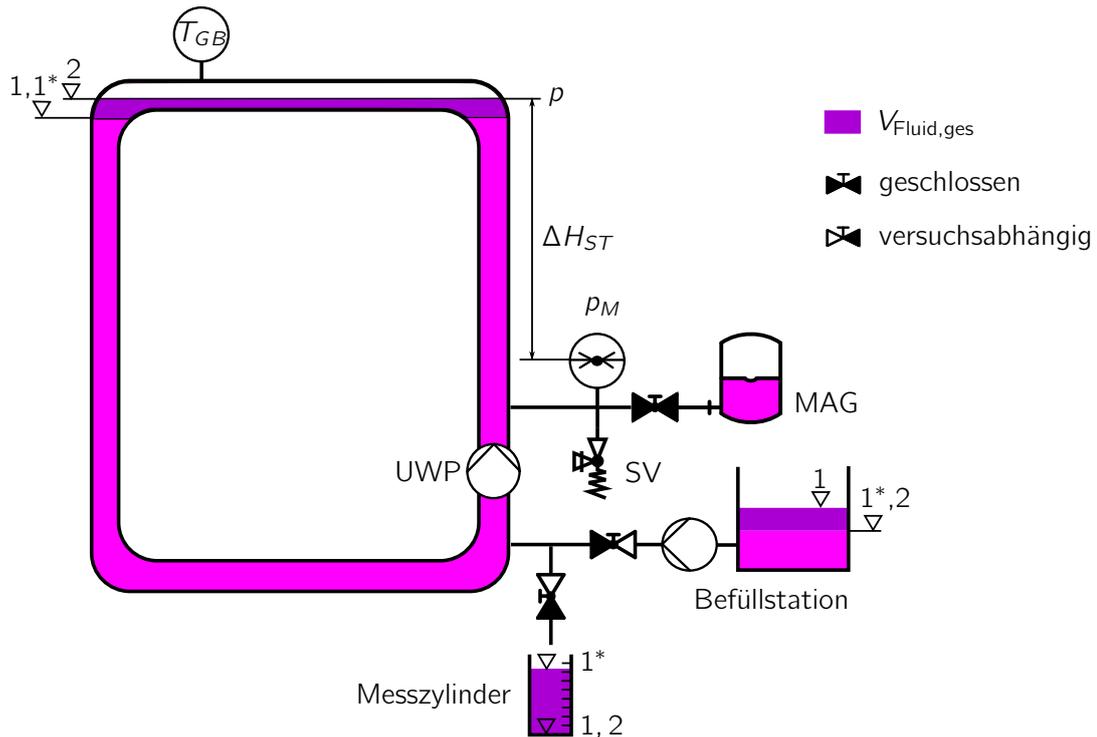


Abbildung 4.3: Funktionsprinzip der Gasblasenkontrolle, Solarsystem schematisch

## 4.3 Gasblasenkontrolle – Bestimmung des Gasvolumens in hydraulischen Systemen

### 4.3.1 Grundprinzip und Versuchsablauf

Die Flüssigkeitsproben werden am Tiefpunkt der untersuchten Solaranlagen in einem Bypass entnommen und enthalten die an dieser Stelle im Fluid befindlichen Gasanteile. Gase die sich ungelöst in Form von Gasblasen oder -polstern an anderen Punkten der Anlage befinden werden nicht erfasst. Daraus ergibt sich die Notwendigkeit diese Anteile bestimmen zu können.

Im Rahmen des Forschungsprojektes wurde eine Methode entwickelt, welche schnell und einfach das Volumen von ungelösten Gasen in hydraulischen Systemen für praktische Belange genügend genau bestimmt (Gasblasenkontrolle GBK, s. a. [42]). Als grundsätzliches Messprinzip wird die Kompressibilität der freien Gase bei Aufprägung eines Drucksprungs durch gezielte Zugabe von in erster Näherung inkompressibler Flüssigkeit in das System genutzt.

Im Forschungsprojekt wird die Gasblasenkontrolle zur Bewertung der untersuchten Befülltechnologien und zum detaillierten Monitoring der Wirksamkeit von Vakuumentgasern verwendet. Für die Praxis wird es mit dieser Methode möglich, die Notwendigkeit von zusätzlichen Maßnahmen zur Verringerung der Gasbeladung (Spülen, Entgasen etc.) zu beurteilen, sowie deren Erfolg zu bewerten.

In Abbildung 4.3 ist der Versuchsaufbau für eine Gasblasenkontrolle GBK dargestellt. Es handelt sich hierbei um ein Modell eines beliebigen hydraulischen Systems mit evtl. vorliegenden Gasblasen. Vorhanden sein muss eine Druckmessung  $p_M$ , eine Befüllpumpe und ein

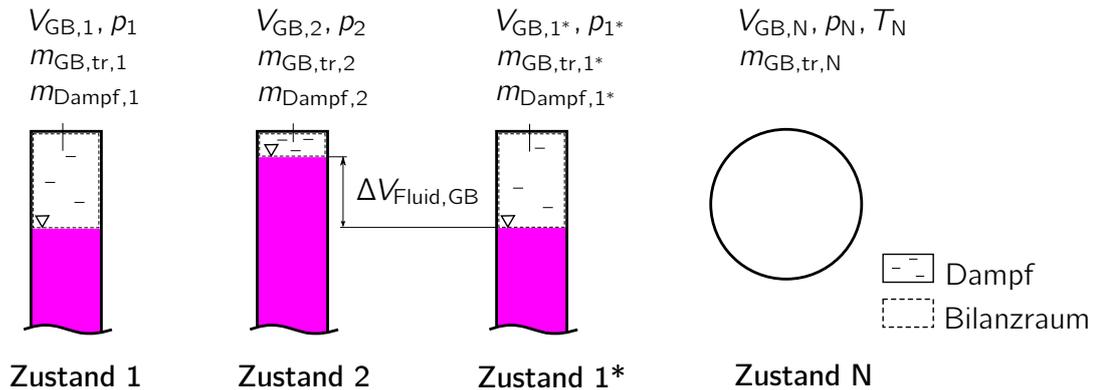


Abbildung 4.4: Übersicht der Anlagenzustände während der Gasblasenkontrolle;

$$T_{GB,1} = T_{GB,2} = T_{GB,1^*} = T_{Fluid} = const.$$

Flüssigkeitsvorrat in Größenordnung der zu erwartenden Gasvolumina. Des Weiteren muss die Druckhaltung über eine Armatur absperrbar sein, da das Gaspolster im MAG eine signifikante kompressible Systemkomponente darstellt, die eine GBK verfälschen würde. Erforderlich ist weiterhin ein Auffanggefäß (z. B. Messzylinder) oder eine Waage. Der Druck an jeder beliebigen Stelle im System kann über den hydrostatischen Höhenunterschied zum Ort des Drucksensors  $p_M$  bestimmt werden. Entscheidend für die Bewertung ist der am angenommenen Ort der Gasblasen/ -polster vorherrschende Druck. In Abbildung 4.4 sind die für die Methode relevanten Zustandsgrößen und Zustände definiert.

Folgender Ablauf ist für die Durchführung des Verfahrens notwendig:

1. Kontrolle, dass kein Strahlungseinfall vorliegt ( $\dot{G}_G = 0 \text{ W/m}^2$ ), die Umwälzpumpe ist ausgeschaltet!<sup>2</sup>
2. Die Druckhaltung wird abgesperrt. Anschließend wird der Druck  $p_1$  bestimmt (*Zustand 1*).
3. Aus dem Tank der Befüllstation wird Fluid in die Anlage gepumpt, was die Gaspolster im Solarsystem komprimiert. Die Anlage wird aufgedrückt bis sich ein erhöhter Druck  $p_2$  einstellt (*Zustand 2*).
4. Es wird Fluid aus der Anlage wieder abgelassen und der Druck auf den *Zustand 1\** verringert. Der Druck  $p_{1^*}$  soll möglichst  $p_1$  entsprechen, um in etwa den Ausgangsdruck wieder herzustellen. Das Volumen des abgelassenen Fluids  $\Delta V_{Fluid,ges}$  wird gemessen.
5. Die Druckhaltung wird wieder zugeschaltet und die Gasblasenkontrolle ist abgeschlossen.

Der Vorteil einer Auswertung der Zustandsänderung  $2 \Rightarrow 1^*$  liegt in der einfachen und genauen Bestimmung von  $\Delta V_{Fluid,ges}$  und in den kurzen Zeitspannen, die für das Ablassen notwendig sind. Prinzipiell kann aber auch  $1 \Rightarrow 2$  mit der zugehörigen Volumenmessung ausgewertet werden. Ausgehend von der idealen Gasgleichung für eine isotherme Zustandsänderung ergibt sich ein Zusammenhang von  $\Delta V_{Fluid,ges}$ ,  $p_2$  und  $p_{1^*}$  mit dem im Solarsystem vorhandenen Gasblasenvolumen  $V_{GB}$ . Für  $V_{GB}$  gibt es zwei relevante Bezugszustände. Für die Bewertung des Einflusses der Gasblase auf den Betrieb der Anlage, wird das Gasblasenvolumen  $V_{GB,1^*}$  im Zustand 1\* (Druck am angenommenen Ort des Gaspolsters, i. A. wie in Abbildung 4.4 dargestellt am Hochpunkt der Anlage) bestimmt. Für die Vergleichbarkeit verschiedener Anlagen mit

<sup>2</sup>Eine erhöhte Temperatur verringert die Genauigkeit des Verfahrens, die abgesperrte DH birgt die Gefahr des Ansprechens des Sicherheitsventils.

unterschiedlichen Betriebsparametern wird anschließend das trockene Gasblasenvolumen unter Normbedingungen ( $p_N = 1,01325 \text{ bar}$ ,  $t_N = 0 \text{ °C}$ ) verwendet.

### 4.3.2 Physikalische Zusammenhänge

Grundsätzlich müssen die folgenden physikalischen *Einflüsse* berücksichtigt werden:

- $\Delta V_{\text{Fluid,ges}}$  setzt sich zusammen aus der Kompression der Gasblase, der Kompression des Solarfluids und der Zunahme des Anlagenvolumens durch volumetrische Dehnung der Anlagenkomponenten.
- Die Gasblase ist mit Dampf des Solarfluids gesättigt (Zustand 1). Bei der Kompression der Gasblase bis zum Zustand 2 kondensiert ein Teil dieses Dampfes. Von Zustand 2 nach 1\* wird die Gasblase entspannt und nimmt dementsprechend wieder mehr verdunstendes Lösungsmittel auf. Für diese instationären Zustandsänderungen ist der zeitliche Verlauf unbekannt.
- Durch die Druckänderung ändert sich auch die Löslichkeitsgrenze für Stickstoff und Sauerstoff im Solarfluid, so dass es in der unmittelbaren Grenzschicht Gaspolster/Solarflüssigkeit zu Absorption (Zustand 1 zu 2) und Desorption (Zustand 2 zu 1\*) der Gase mit unbekanntem zeitlichen Verlauf kommen kann.

Es werden folgende für eine Auswertbarkeit notwendigen *Annahmen* und *Vereinfachungen* getroffen:

- Die Gasblasen/ -polster befinden sich am Hochpunkt der Anlage bzw. des untersuchten Bereiches.
- Die vorhandenen Gasblasen werden zur Vereinfachung zu einem Volumen  $V_{\text{GB}}$  zusammengefasst. Einflüsse der Oberflächenspannung von Mikroblasen werden vernachlässigt.
- Der Drucksprung von Zustand 2 auf 1\* ist eine isotherme Zustandsänderung. Diese Annahme ist zutreffend, da die Wärmekapazität und Masse der Gase klein gegenüber der Wärmekapazität und Masse des umgebenden Solarfluids ist.
- Im Zustand 2 und 1\* befindet sich der Bilanzraum Gasblase im stationären Zustand, so dass die Temperatur der Gasblase der Temperatur des Fluids am Hochpunkt entspricht und die Gasblase mit Dampf gesättigt ist.
- Während der Gasblasenkontrolle findet wegen der schnellen Durchführung keine Ab- und Desorption der Gase aus dem Bilanzraum statt, so dass eine konstante Gasmasse in allen Zuständen angenommen wird.

Aus dem gemessenen Druck  $p_M$  (Überdruck, alle anderen Druckangaben sind absolut) lässt sich jeweils der an der Gasblase anliegende Absolutdruck  $p_{\text{GB}}$  mit folgender Formel berechnen:

$$p_{\text{GB}} = p_M - p_{\text{ST}} + 1 \text{ bar} = p_M - \rho_{\text{Fluid}} \cdot \Delta H_{\text{ST}} \cdot g + 1 \text{ bar}. \quad (4.1)$$

Ausgangspunkt für die weitere Berechnung ist die Idealgasgleichung für die trockene Gasblase (ohne Wasserdampfanteil):

$$p_{\text{GB,tr},j} \cdot V_{\text{GB},j} = m_{\text{GB,tr}} \cdot R_s \cdot T_{\text{GB},j} = \text{konst.} \quad (4.2)$$

mit  $j = \{2, 1^*\}$

Der Partialdruck der Atmosphärogaskomponenten  $p_{GB,tr,j}$  lässt sich basierend auf dem Dalton'schen Gesetz aus der Differenz von Gesamtdruck  $p_{GB}$  und Partialdruck des Dampfs bestimmen. Weil in der Gasblase Dampfsättigung angenommen wird, entspricht der Partialdruck des Dampfes dem Siededruck des Solarfluids  $p_{Dampf,j}(T_{GB}) = p_{S,j}(T_{GB})$  bei  $T_{GB,j}$ .

$$p_{GB,tr,j} = p_{GB,j} - p_{S,j}(T_{GB})$$

Wie bereits erwähnt, enthält das gemessene Fluidvolumen  $\Delta V_{Fluid,ges}$  neben dem für die Zustandsänderung zu berücksichtigenden Anteil der Gasblasenkompression  $\Delta V_{Fluid,GB}$  noch die Anteile der Kompression der Solarflüssigkeit  $\Delta V_{Fluid,Fluidkompression}$  sowie die Duktilität der Systemkomponenten  $\Delta V_{Fluid,Anlage}$ . Es ergibt sich für  $V_{GB,1^*}$  demnach folgender Zusammenhang:

$$V_{GB,1^*} = (\Delta V_{Fluid,ges} - (\Delta V_{Fluid,Fluidkompression} + \Delta V_{Fluid,Anlage})) \cdot \frac{p_{GB,2} - p_S}{p_{GB,2} - p_{GB,1^*}} \quad (4.3)$$

$$\Delta V_{Fluid,Stör} = \Delta V_{Fluid,Fluidkompression} + \Delta V_{Fluid,Anlage} \quad (4.4)$$

In [42] konnte gezeigt werden, dass eine für die Praxis ausreichende Genauigkeit auch unter Vernachlässigung der Kompressibilität der Solarflüssigkeit und der Duktilität der Systemkomponenten, also von  $\Delta V_{Fluid,Stör}$  erreicht werden kann. Bei Temperaturen der Solarflüssigkeit bzw. der Gasblase unter 50 °C verursacht auch die Vernachlässigung des Dampfpartialdruckes eine Überschätzung des Gasblasenvolumens kleiner 5 %. Daher ergibt sich folgende vereinfachte Beziehung:

$$V_{GB,1^*,vereinfacht} = \Delta V_{Fluid,ges} \cdot \frac{p_{GB,2}}{p_{GB,2} - p_{GB,1^*}} \quad \text{bzw.} \quad (4.5)$$

$$V_{GB,1^*,vereinfacht} = \Delta V_{Fluid,ges} \cdot \frac{p_{M,2} - \rho_{Fluid} \cdot \Delta H_{ST} \cdot g + 1 \text{ bar}}{p_{M,2} - p_{M,1^*}} \quad (4.6)$$

Die Umrechnung auf den Normzustand erfolgt nach Gleichung 4.7:

$$V_{GB,N} = \frac{p_{GB,1^*}}{p_N} \cdot \frac{T_N}{T_{GB,1^*}} \cdot V_{GB,1^*} \quad (4.7)$$

$$V_{GB,N,vereinfacht} = \frac{p_{GB,1^*}}{p_N} \cdot \frac{T_N}{T_{GB,1^*}} \cdot V_{GB,1^*,vereinfacht}$$

### 4.3.3 Funktionsnachweis mithilfe Kontrollvolumen

Dieser Versuch wurde im Rahmen des Versuchs F1\_LS\_a4\_S30\_E\_1 also nach einer fast 60 stündigen Entgasung durchgeführt (vgl. Abschnitt 7.3.6) und dient dem Funktionsnachweis und der Kontrolle der Genauigkeit des Verfahrens. Wird die Anlage als vollständig (perfekt)

entgast angenommen, wäre theoretisch auch eine Aussage über den anlagenspezifischen Wert  $\Delta V_{\text{Fluid,Stör}} = \Delta V_{\text{Fluid,Fluidkompression}} + \Delta V_{\text{Fluid,Anlage}}$  für die jeweils untersuchte Anlage möglich. Nacheinander wird die Gasblasenkontrolle auf die Anlage im Ausgangszustand, auf die Anlage mit den Kontrollvolumen und abschließend wieder auf die in den Ausgangszustand versetzte Anlage angewendet. Das Kontrollvolumen enthält eine Gasblase deren Volumen durch Auslitern bekannt ist und wird, wie in Abbildung 4.5 gezeigt, an einen der Anschlüsse für die Drucksensoren auf dem Dach montiert.

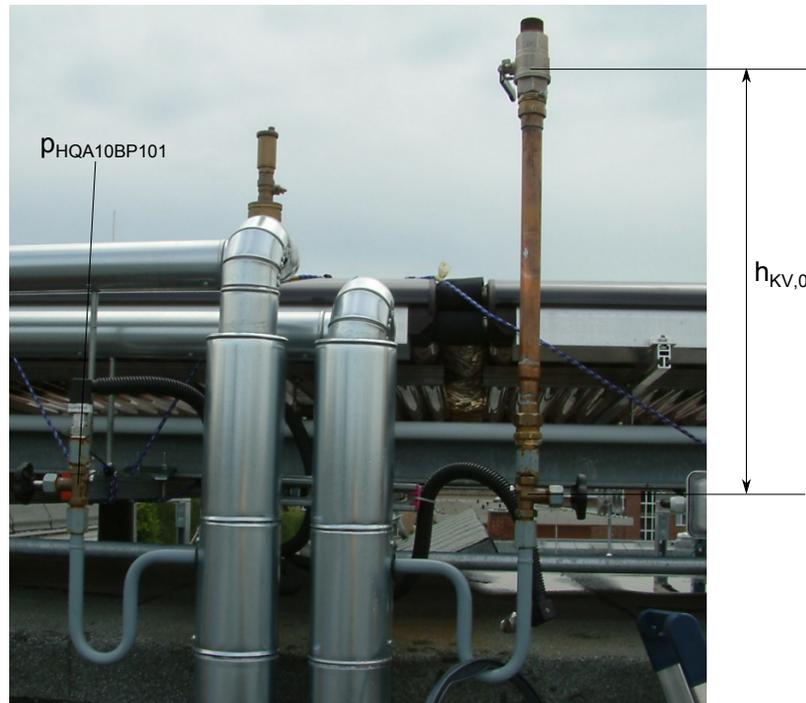


Abbildung 4.5: Einbindung großen Kontrollvolumen

Das im Kontrollvolumen befindliche Luftvolumen liegt zunächst unter Umgebungsbedingungen vor. Auf den Normzustand N wird es mit Gleichung 4.8 umgerechnet. Dabei ist  $V_{\text{KV}}$  das geometrisch bedingte Innenvolumen des Rohrstücks. Nach dem Öffnen der hydraulischen Verbindung zur Solaranlage stellt sich durch den erhöhten Druck das Volumen  $V_{\text{KV},1^*}$  nach Gleichung 4.9 ein.<sup>3</sup>

$$V_{\text{KV},\text{N}} = V_{\text{KV}} \cdot \frac{T_{\text{N}}}{T_{\text{U}}} \quad (4.8)$$

$$V_{\text{KV},1^*} = V_{\text{KV}} \cdot \frac{T_{\text{N}}}{T_{\text{U}}} \cdot \frac{p_{\text{N}}}{p_{\text{HQA10BP101},1^*} - \Delta p_{\text{KV,Korrektur}}} \quad (4.9)$$

Durch die längliche Geometrie des Kontrollvolumen ist der Druck in diesem um den hydrostatischen Druck der Flüssigkeitssäule oberhalb der Druckmessdose niedriger. Dieser Zusammenhang muss theoretisch iterativ bestimmt werden, kann aber bei kleinen Flüssigkeitssäulen mit hinreichender Genauigkeit auch nur im ersten Schritt erfolgen. Dafür wird Gleichung 4.10 verwendet.  $h_{\text{KV},0}$  ist die Länge bzw. Höhe des als Kontrollvolumen verwendeten Rohrstücks.

<sup>3</sup>Messstellenbezeichnungen und das Schaltbild von Feldanlage 1 werden in Kapitel 7.2.2 erläutert.

Außerdem ist die Phasengrenze zwischen Solarfluid und Gasblase gegenüber dem Volumen klein, wodurch die Dampfsättigung der Gasblase länger dauert.

$$\Delta p_{KV, \text{Korrektur}} = \rho_{\text{Fluid}} \cdot g \cdot \left( h_{KV,0} - \frac{p_N \cdot h_{KV,0}}{\rho_{\text{HQA10BP101}}} \right) \quad (4.10)$$

Das im großen und kleinen Kontrollvolumen befindliche Gasblasenvolumen ist für die diskutierten Zustände in Tabelle 4.1 aufgelistet.

Tabelle 4.1: Volumen der verwendeten Kontrollvolumina bei verschiedenen Zuständen

	Umgebung	$V_{KV,N}$	$V_{KV,1^*}$
großes KV	ml	246	92
kleines KV	ml	104	35

Für die Fehlerbetrachtung wird der Mittelwert der Fehler der Messreihe gebildet. Die Einzelfehler werden mit den Gleichungen 4.11 berechnet.

$$\begin{aligned} k &= \{1^*, N\} \\ a_{V_{GB,k}} &= V_{GB,k} - V_{KV,k} \\ r_{V_{GB,k}} &= \frac{a_{V_{GB,k}}}{V_{GB,k}} \end{aligned} \quad (4.11)$$

Für beide Kontrollvolumina wird wiederholt die Gasblasenkontrolle wie oben beschrieben durchgeführt. Unter der Verwendung der Gleichung 4.3 für  $V_{GB,1^*}$  bzw.  $V_{GB,N}$  werden die Messreihen ausgewertet und deren Mittelwerte gebildet. In Tabelle 4.2 sind weitere Parameter angegeben, die in die Berechnung einfließen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4.3 eingetragen.

Tabelle 4.2: Parameter für die Auswertung der Gasblasenkontrolle mit Kontrollvolumen

Parameter	Zustand	Wert
$t_N$	Norm	0 °C
$p_N$	Norm	1 bar
$t_U$	Umgebung	27 °C
$p_U$	Umgebung	1 bar
$\Delta V_{\text{Fluid, Stör}}$		45 ml <sup>a</sup>
$t_{HP,1^*}, t_{HP,2}$	1* und 2	30 °C
$\rho_{\text{HQA10BP101,1^*}}$	1*	2,7 bar
$\rho_{\text{HQA10BP101,2}}$	2	4,1 bar
$\rho_{\text{Dampfdruck}}(30\text{ °C})$	1* und 2	0,0384 bar

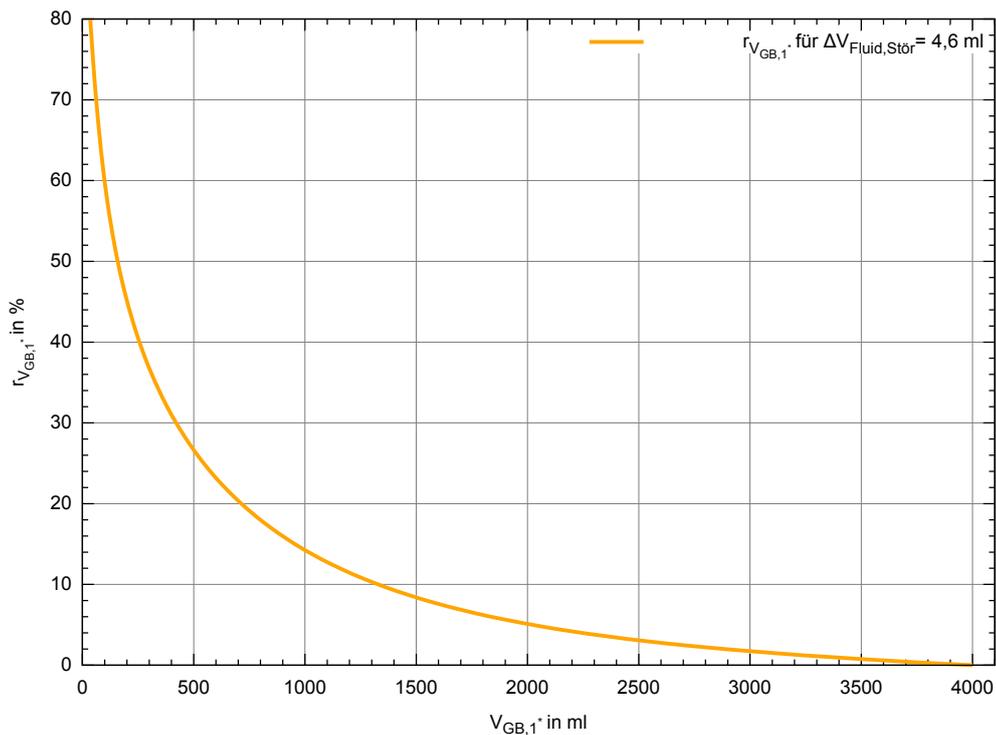
<sup>a</sup>Für Feldanlage 1 bestimmt über  $\Delta V_{\text{Fluid}}$  nach vollständiger Entgasung.

Aus den Ergebnissen können folgende Aussagen abgeleitet werden:

- Das bestimmte Gasblasenvolumen ist stets größer als das tatsächlich vorhandene, da sich offenkundig nie alle freien Gasanteile am Anlagenhochpunkt befinden.

Tabelle 4.3: Mittelwerte der Ergebnisse für die Versuche mit Kontrollvolumen, Annahme:  $\Delta V_{\text{Fluid,Stör}} = 45 \text{ ml}$ 

	$V_{\text{GB,N}}$ ml	$r_{\text{GB,N}}$ %	$V_{\text{GB,1}^*}$ ml	$r_{\text{GB,1}^*}$ %
vor KV	0		0	
KV_groß	238	6	102	8
KV_klein	116	18	49	21
nach KV	24		10	

Abbildung 4.6: Relativer Fehler von  $V_{\text{GB,1}^*}$  bei theoretisch ermitteltem  $\Delta V_{\text{Fluid,Stör}} = 4,6 \text{ ml}$  für Feldanlage 1

- Je größer das Volumen der Gasblase ist, umso kleiner wird der relative Fehler (s. Abbildung 4.6 für Hochrechnung).
- Das physikalische Prinzip funktioniert auch in der Praxis gut und selbst kleine Volumina sind gut bestimmbar, sofern die Annahme zutrifft, dass sich die Gasblase am Hochpunkt befindet.
- Die genaue Kenntnis von  $\Delta V_{\text{Fluid,Stör}}$  ist bei der Messung kleiner Gasblasenvolumina notwendig.

Ausgehend von den bisherigen Erfahrungen und dem in Abbildung 4.6 gezeigten extrapolierten Zusammenhang zwischen Gasblasengröße und relativem Fehler muss für die Praxisanwendung ein Schwellenwert definiert werden, bis zu dem das Verfahren zuverlässig anwendbar ist, um auszuschließen, dass annähernd gasfreie Anlagen falsch eingestuft werden. Es benötigt weitere Kenntnisse über die Bestimmung von  $\Delta V_{\text{Fluid,Stör}}$  um zu entscheiden, ob dies anlagenspezifisch möglich ist, oder ob ein konservativer Wert für typische Anlagen ermittelt wird. Klar ist, dass der absolute Fehler deutlich kleiner sein sollte, als das Gasblasen-

volumen. Für einen relativen Fehler von 20% liegt dieser Wert für die Feldanlage 1 bei  $V_{GB,1^*} = 700 \text{ ml}$ .

#### 4.3.4 Abschnittsweise Gasblasenkontrolle

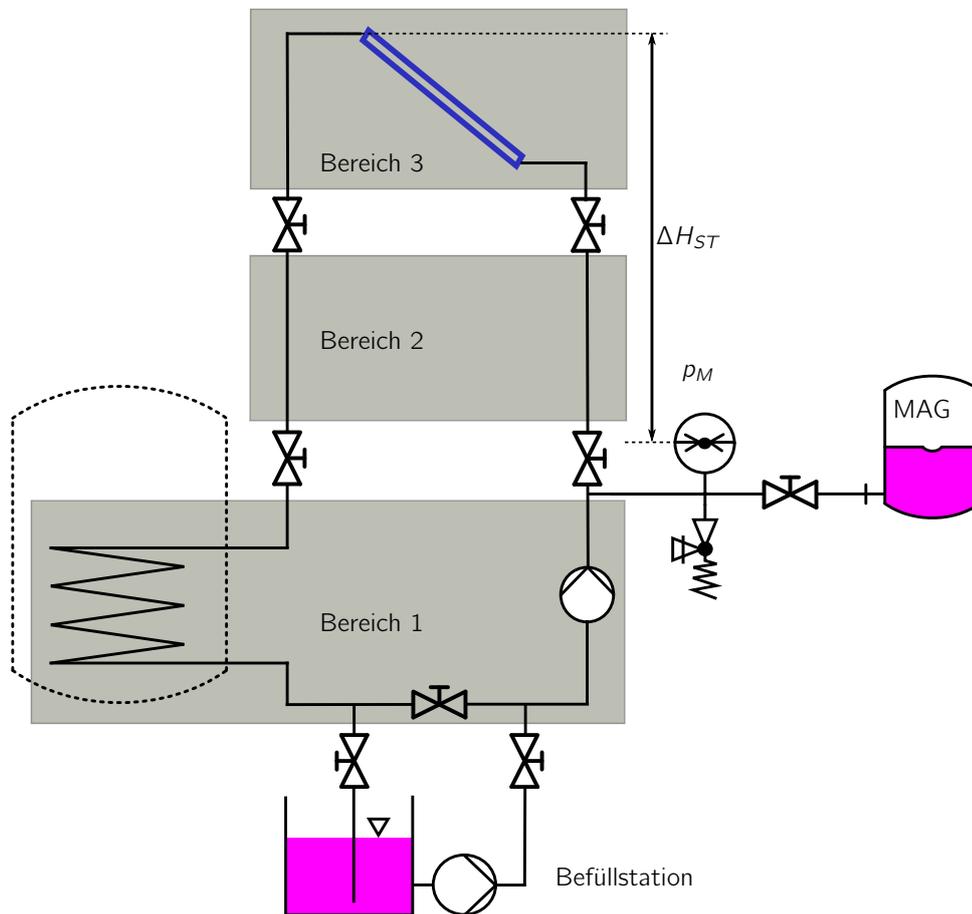


Abbildung 4.7: Prinzipskizze Solarsystem, Bereiche für Abschnittsweise GBK, notwendige Armaturen

Bei unbekannter Lage der Gaspolster kann die Genauigkeit der Methode durch eine abschnittsweise Durchführung der Gasblasenkontrolle (AGBK) stark verbessert werden (siehe Abbildung 4.7). Wenn man in drei Bereiche unterscheidet, wobei der Einbindepunkt der Befüllstation im Bereich 1 liegt, ergibt sich folgender Zusammenhang. Das Gasblasenvolumen berechnet sich aus Gleichung (4.6) pro Bereich unter der Verwendung folgender Fluidvolumen für die Bereiche 2 und 3:

$$\begin{aligned} \Delta V_{\text{Fluid,ges,Bereich 2}} &= \Delta V_{\text{Fluid,ges,Bereich 1+2}} - \Delta V_{\text{Fluid,ges,Bereich 1}} \\ \Delta V_{\text{Fluid,ges,Bereich 3}} &= \Delta V_{\text{Fluid,ges,Bereich 1+2+3}} - \Delta V_{\text{Fluid,ges,Bereich 1+2}} \end{aligned} \quad (4.12)$$

Die Abschnittsweise Gasblasenkontrolle ist nicht für die Anwendung in der Praxis geeignet, da unter Umständen das Kollektorfeld vom Sicherheitsventil abgetrennt werden muss. Dies darf ausschließlich ohne Strahlungseinfall ( $\dot{G}_G = 0 \text{ W/m}^2!$ ) und mit Druck- und Temperatur-

überwachung des Kollektorfeldes geschehen und bleibt so wissenschaftlichen Untersuchungen vorbehalten.

#### 4.4 Volumenbestimmung des Entgaserausschubs

Bei Versuchen mit Entgasereinsatz kann zusätzlich zur Entnahme von Flüssigkeitsproben und Durchführung der Gasblasenkontrolle das entgaste Volumen  $V_{\text{entgast},N}$  aufgefangen werden. Dies wurde bei den Versuchen mit Hilfe einer pneumatischen Wanne und einer Webcam realisiert. Die Anordnung ist in Abbildung 4.8 dargestellt. Der Messzylinder hatte je nach Versuchsanlage ein Volumen von 2000 ml, 5000 ml bzw. 20000 ml mit entsprechend unterschiedlichen Genauigkeiten.

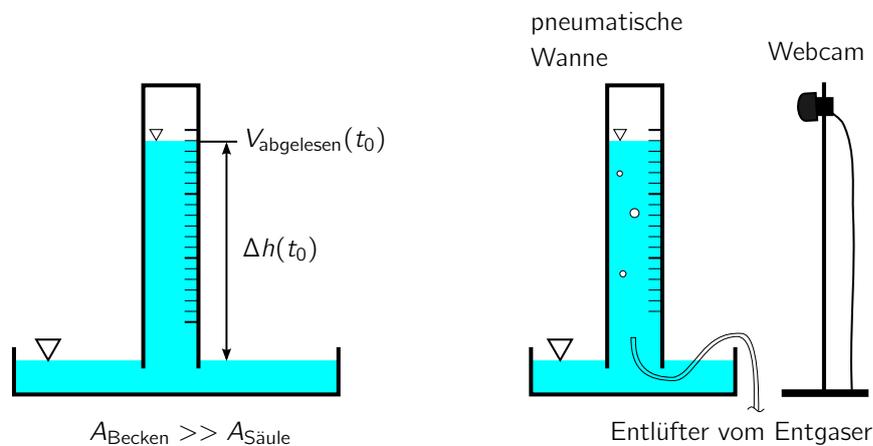


Abbildung 4.8: Prinzipskizze der Volumenbestimmung des Entgaserausschubs

Folgende Annahmen werden getroffen:

- Der Umgebungsdruck  $p_U$  ist konstant und beträgt 1 bar.
- Die Umgebungstemperatur  $T_U$  ist konstant und beträgt 20 °C.
- Der Einfluss der Perspektive der Webcam wird vernachlässigt.
- Der vom Entgaser ausgeschobene Wasserdampf kondensiert weitgehend und wird vernachlässigt.
- Der Füllstand im Becken wird als konstant angenommen, da der Querschnitt der Wassersäule im Messzylinder gegenüber dem des Beckens klein ist.

Für die Bestimmung von  $V_{\text{entgast},N}$  wird der durch die Wassersäule hervorgerufene Unterdruck im Gasraum der pneumatischen Wanne berücksichtigt. Dafür wird der Höhenunterschied beider Wasserspiegel zu Beginn der Entgasung als  $\Delta h(t_0)$  gemessen (siehe Abbildung 4.8). Über die Vermessung der Skala wird ein Umrechnungsfaktor bestimmt, der jedem abgelesenen Volumen einen Wert für  $\Delta h(t)$  zuordnet. Über die Gleichungen (4.13) wird dann das normierte

entgaste Volumen  $V_{\text{entgast,N}}$  bestimmt. Basis für die Gleichung bilden die Idealgasgleichung und die Gleichung für den hydrostatischen Druck.

$$\begin{aligned} \rho_U &= \rho_N = \text{konst.} \quad (\text{Annahme}) \\ \Delta p_{\text{Wassersäule}}(t) &= \rho_{\text{Wasser}} \cdot \Delta h(t) \cdot g \\ V_{\text{entgast,N}}(t) &= V_{\text{abgelesen}}(t) \cdot \left( 1 - \frac{\Delta p_{\text{Wassersäule}}(t)}{\rho_N} \right) \cdot \frac{T_N}{T_U} - V_N(t_0) \end{aligned} \quad (4.13)$$

Für die Entgaserversuche ist besonders in den ersten Stunden der Entgasung ein regelmäßiges Neubefüllen des Messzylinders mit Wasser nötig. Dafür wird die Entgasung kurz unterbrochen. Für den zeitlichen Verlauf der Entgasung werden die Einzelmessungen aufsummiert und über die Entgasungsdauer aufgetragen.

## 4.5 Ausgangszustand, Belüftung des Solarfluides

Für die Vergleichbarkeit der Konzentration gelöster Gase der Befüll-, Entlüfter- und Entgaserversuche ist es notwendig, konstante Ausgangsbedingung hinsichtlich der Gaskonzentration im für die Versuche verwendeten Fluid zu schaffen. Da zum Teil mehrere Versuche direkt nacheinander durchgeführt werden und die Entgaserversuche die Gaskonzentration massiv herabsetzen, ist eine effektive Belüftung notwendig um eine Beeinflussung der Ergebnisse durch jeweilige Vorversuche zu vermeiden.

Die Belüftung des Solarfluides ist ein Teil eines jeden Versuchsablaufs und soll deswegen möglichst effektiv und mit wenig Umbauarbeiten verbunden sein. Für alle in Kapitel 7 vorgestellten Versuche wird das Solarfluid mit der Pumpe der Befüllstation in einen Brausekopf gepumpt, dort unter Umgebungsbedingungen verrieselt (große Absorptionsoberfläche zwischen Luft und Solarfluid) und anschließend in einem Trichter gesammelt und wieder dem Tank zugeführt. Die Befüllstation bleibt dabei an der Anlage angeschlossen, aber der Weg des Fluids durch die Anlage ist sehr kurz, so dass die Anlage nur als hydraulisches Verbindungselement dient. In der Modellanlage 1 fließt das Fluid dabei durch den Probenahmezweig, so dass hier u.a. die Daten des Sauerstoffsensors mitgeschrieben werden. In den Feldanlagen 1 und 2 wird der Volumenstrom direkt über die Befüllarmatur geleitet (s. Abbildung 7.1). Das Fluid hat eine geringe Verweilzeit in den Schläuchen bzw. im Rohr und ist daher nur kurzzeitig dem erhöhten Druck ausgesetzt. Der Volumenstrom wird so gedrosselt, dass keine Schaumbildung stattfindet. Mikroblasen haben im Tank ausreichend Zeit zum Aufsteigen, weil der Ansaugstutzen zur Pumpe entfernt vom Einleitungspunkt des Trichters liegt. In Abbildung 4.9 ist der verwendete Aufbau gezeigt.

Um die Funktion der Belüftung nachzuweisen, wird an der Modellanlage 1 nach drei Belüftungen jeweils unmittelbar eine Probenahme gaschromatografisch ausgewertet. Der Verlauf der Probenahme unterscheidet sich hier lediglich darin, dass die Druckhaltung nicht über das Membranausdehnungsgefäß, sondern mit der Befüllpumpe erreicht wird, welche während der Probenahme in Betrieb ist. Zwischen den drei Belüftungen findet jeweils ein Versuch statt, um die Gasbeladung des Fluids gezielt zu verändern. Die Nomenklatur für die regulären Versuche ist in den Kapiteln 6.3.1 und 7.3.1 zu finden. Vorversuche sind mit einem VV gekennzeichnet und nicht in der Nomenklatur enthalten. Die Belüftungsversuche werden mit M1\_VV\_Belüftung bezeichnet.

Der Funktionsnachweis wird an der Modellanlage 1 durchgeführt und es gelten folgende Parameter:

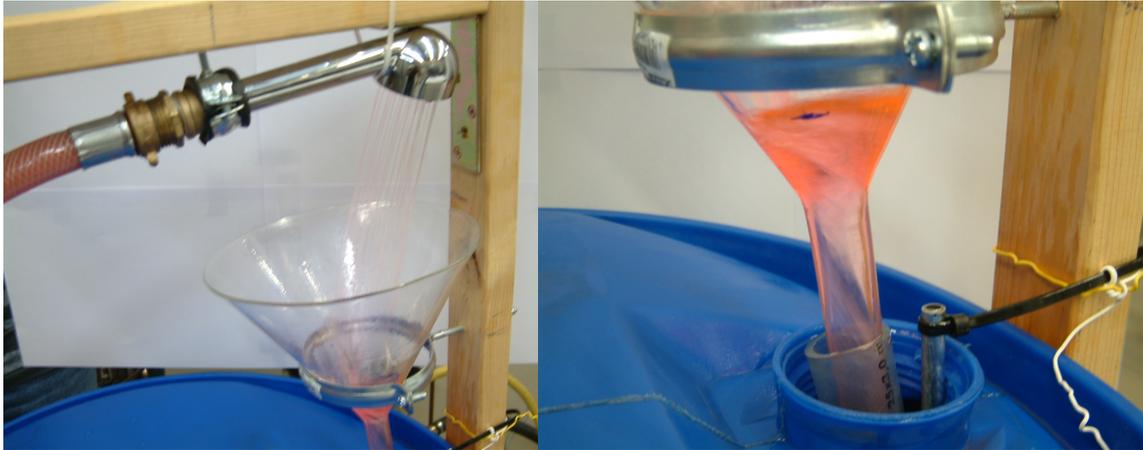


Abbildung 4.9: Links: Gesamtansicht der Belüftungsvorrichtung  
Rechts: Nahaufnahme der klaren Flüssigkeit ohne Schaumbildung

Parameter	Einheit	Wert
Tankinhalt	l	25
Belüftungsdauer	h	1
Belüftungsdauer pro Volumen	h/l	0,04
Fluidtemperatur vor der Belüftung	°C	17
Fluidtemperatur nach der Belüftung	°C	33

Tabelle 4.4: Parameter der Vorversuche zur Belüftung an Modellanlage 1

In Abbildung 4.10 ist das Ergebnis der Belüftungsversuche dargestellt. Die Versuche sind von links nach rechts zeitlich geordnet. Folgende Ergebnisse zeigen sich für die gewählte Belüftung:

- Nach Versuchen mit geringen Einfluss auf die Gaskonzentration bzw. Konzentrationserhöhung<sup>4</sup> wie M1\_SS10\_2 funktioniert die Belüftung gut und es werden konstante Ausgangsbedingungen erreicht (vgl. M1\_VV\_Belüftung1 und 2).
- Nach Entgaserversuchen wie M1\_VV\_Entgaser2 muss die Belüftungszeit verlängert werden.
- Durch die Pumpe wird dem Fluid Energie zugeführt, was sich durch die Erwärmung des Fluids äußert. Die maximale Löslichkeit gegenüber der Fluidtemperatur vor der Belüftung wird dadurch aber kaum verändert. Die erreichte Fluidtemperatur nach der einstündigen Belüftung ist konstant.

Für die Anwendung in den Feldanlagen 1 und 2 wird die Belüftungszeit entsprechend der verwendeten Fluidmenge skaliert. Für Feldanlage 3 müssen aufgrund der großem Fluidvolumen und da es sich um eine Außenmessung handelt Abstriche an die Qualität des Ausgangszustandes gemacht werden.

Die folgenden Belüftungszeiten werden in den Versuchen verwendet.

<sup>4</sup>Desorptionsvorgänge verlaufen stets schneller als Absorptionsvorgänge. Dadurch sind konstante Ausgangsbeladungen nach Befüllversuchen leichter zu erreichen als nach Entgaserversuchen.

Tabelle 4.5: Belüftungsdauer der untersuchten Anlagen

Anlage	Belüftungsdauer hh:mm	spez. Belüftungsdauer h/l
Modellanlage 1	01:00	0,063
Feldanlage 1	02:45 <sup>a</sup>	0,048
Feldanlage 2	05:30 <sup>b</sup>	0,050
Feldanlage 3	6:00:30 für sechs 200l Fässer	0,004

<sup>a</sup>Zwischen den Entgaserversuchen wurde zusätzlich belüftet.

<sup>b</sup>Zwischen den Entgaserversuchen wurde zusätzlich belüftet.

Tabelle 4.6: Übersicht und Kategorisierung von Befüllmethoden

Parameter	Wert		Befüllmethode											
			schnell steigende Befüllung		schnell fallende Befüllung		zweikreisige Befüllung				langsam steigende Befüllung		langsam fallende Befüllung	
							Kreis A		Kreis B					
Prinzipiskizze			SS		SF		SZ				LS		LF	
Strömungsgeschwindigkeit	schnell	langsam	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■
Strömungsrichtung	steigend	fallend	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■
Strömungsführung	einseitig	beidseitig	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■
Teilung der Anlage	einkreisig	zweikreisig	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■
Entlüfter am Hochpunkt	geschlossen	geöffnet	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■

■ häufige Anwendung in Praxis

■ abhängiger Parameter, geht aus Parameter „Strömungsgeschwindigkeit“ hervor

## 4.6 Systematisierung von Befüllmethoden

Ein Großteil der Luftbeladung einer Solaranlage kann schon während der Befüllung vermieden werden. Dazu ist die Wahl der Befüllmethode entscheidend. Prinzipiell lässt sich ein Solarsystem nach den in Tabelle 4.6 aufgelisteten und in Abbildung 4.11 schematisch dargestellten Varianten befüllen.

Die *schnell steigende* Befüllung (**SS**) entspricht der Standard-Druckbefüllung ausgehend vom Tiefpunkt, die von den meisten Herstellern für Kleinanlagen empfohlen wird. Das Fluid wird hierbei mittels einer Befüllstation mit möglichst hohem Volumenstrom durch das System gedrückt und läuft wieder in den am Tiefpunkt befindlichen, zur Umgebung offenen Kanister. Um Impulse mit zusätzlich erhöhter Fließgeschwindigkeit zu erreichen, wird jeweils kurzzeitig der Kugelhahn vor Eintritt in den Kanister der Befüllstation abgesperrt und die Anlage aufgedrückt (Stauen). Bei dieser Befüllvariante ist kein Entlüfter notwendig. Falls vorhanden muss dieser aufgrund der möglichen Unterdrücke am Anlagenhochpunkt

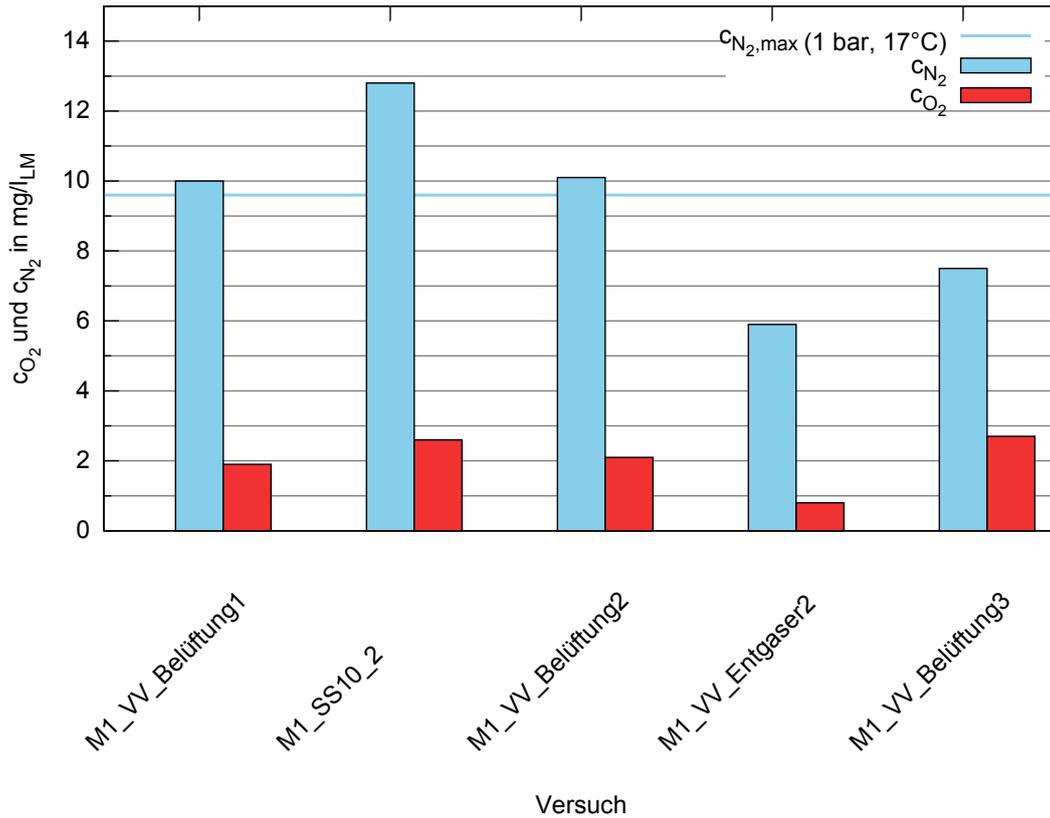


Abbildung 4.10: Funktionsnachweis Belüftung, Gaskonzentration aus Flüssigkeitsproben, von links nach rechts zeitlich geordnet

geschlossen werden. Auf die Möglichkeit des Auftretens von Unterdrücken bei Anlagen mit großen statischen Höhen, bis hin zum Erreichen des Siedezustandes, wurde bereits in [16] hingewiesen. Dies konnte anhand der Untersuchungen für die Feldanlage 2 (siehe Abschnitt 7.3.4) experimentell nachgewiesen werden. Zur Vermeidung der Unterdrücke muss ggf. der Kugelhahn vor dem Austritt in den Kanister angedrosselt werden, was sich allerdings negativ auf die vorherrschenden Strömungsgeschwindigkeiten auswirkt. Alternativ kann eine *schnell fallenden* Befüllung, also eine Druckbefüllung vom Hochpunkt (**SF**) angewendet werden. Das Erreichen der Selbstentlüftungsgeschwindigkeit (vgl. [47]) ist Grundvoraussetzung für alle Varianten der Druckbefüllung. Dies bedeutet, dass große statische Höhe der Anlage, große Rohrleitungsdurchmesser und parallele Verzweigungen den Einsatz der Druckbefüllung begrenzen.

Des Weiteren ist es möglich den Speicher/Wärmeübertrager und das Kollektorfeld eines Solarsystems getrennt mittels der Druckbefüllung (*schnell zweikreisig*, **SZ**) zu füllen. Dieses Vorgehen erweitert das Einsatzgebiet der Druckbefüllung. Durch die geringeren Druckverluste der einzelnen Anlagenteile können entsprechend der Pumpenkennlinie der Befüllpumpe höhere Volumenströme und damit Strömungsgeschwindigkeiten erreicht werden. Sinnvoll ist dieses Vorgehen vor allem in Systemen mit Solar-Speichern mit integriertem Wärmeübertrager, bei denen große Rohrquerschnitte und geringe Gefälle im Leitungsabschnitt vorliegen.

Bei am Hochpunkt integrierten Entlüftern kann eine Anlage *langsam steigend* (**LS**) aufgefüllt werden. Dabei verdrängt die steigende Flüssigkeitssäule die im System befindliche Luft und schiebt diese über den Entlüfter aus. Diese Befüllvariante kann mit einem anschließenden

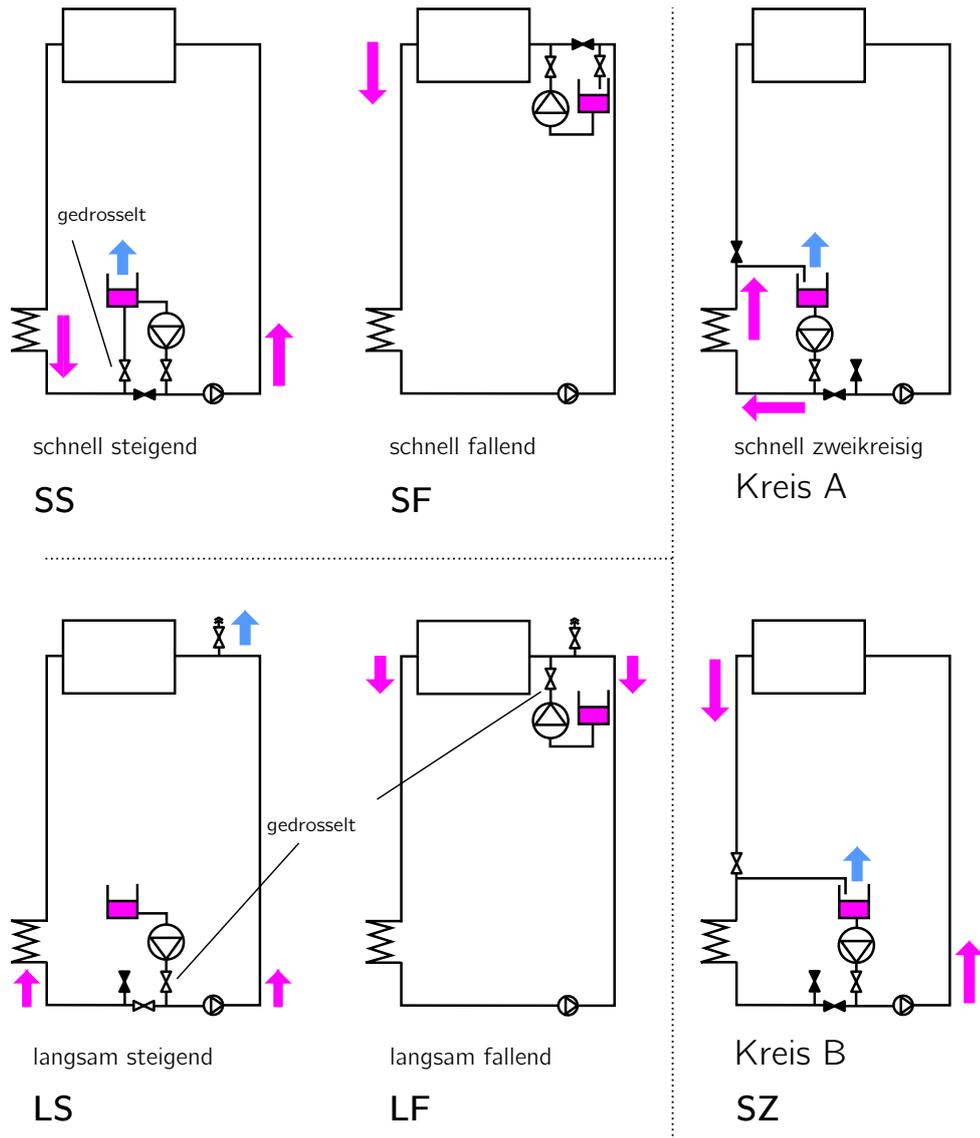


Abbildung 4.11: Prinzipielle Varianten zur Befüllung einer Solaranlage, Definition der Abkürzungen

Spülvorgang mittels der Befüllstation kombiniert werden (**LS\_S**), der vom Ablauf her der Druckbefüllung entspricht. Der Vorteil dieses Vorgehens ist, dass zu Beginn der Druckbefüllung auch die Falleitung bereits mit Solarfluid gefüllt ist und somit entsprechend der Bernoulli Gleichung hier eine Druckrückgewinnung auftritt. Das bedeutet, dass der Anlagendruckverlust deutlich sinkt und damit höhere Fließgeschwindigkeiten erreicht werden. Der Vollständigkeit halber ist die *langsam fallende* Variante (**LF**) mit aufgeführt.

# 5 VORUNTERSUCHUNGEN AN ANLAGEN DES BESTANDES

## 5.1 Allgemeines

Vorbereitend auf die Messungen an einer Indoor-Testanlage sowie auf detaillierte Untersuchungen an mit Monitoring ausgestatteten Feldanlagen wird der Ist-Zustand von typischen solarthermischen Großanlagen aufgenommen. Dies soll die Relevanz der Gasproblematik in Solaranlagen ermitteln und Problemstellen in Hinsicht auf die Anlagenauslegung bzw. Betrieb/Wartung identifizieren helfen.

Eine vergleichsweise kompakte Untersuchung von großen Solaranlagen im Mehrfamilienhausbereich, die gleichzeitig statische Höhen von 17 und mehr Metern aufwies, war nur im Großraum Zürich möglich. Der Dank gilt an dieser Stelle sowohl Herrn Ralph Eismann vom korrespondierenden Forschungsvorhaben in der Schweiz (gefördert durch das Bundesamt für Energie BFE und der Schwyzer-Stiftung) für die Recherche und Begleitung vor Ort sowie der Solarline AG für die Betreuung und Unterstützung.

Zum Zeitpunkt der in diesem Kapitel vorgestellten Untersuchungen stand das Verfahren der Gasblasenkontrolle (vgl. Abschnitt 4.3) noch nicht zur Verfügung. Die Auswertung erfolgt unter Nutzung der im Forschungsvorhaben ermittelten technischen Löslichkeitskoeffizienten des Wärmeträgers Tyfocor<sup>®</sup> LS für das Gas Stickstoff  $\lambda_{N_2, Tyfocor\ LS}$  (Näherung Charge 1!). Diese wird auch auf die mit DOWCAL<sup>®</sup> 20 befüllten Systeme angewendet.

## 5.2 Charakterisierung der Anlagen

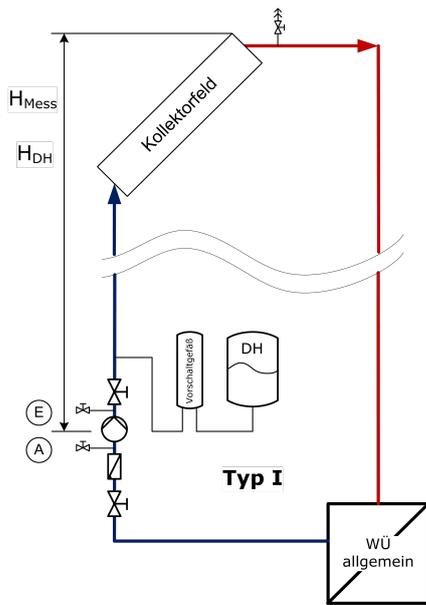
Die Tabelle 5.1 zeigt die Hauptcharakteristika der sieben beprobten Anlagen, die alle mit Flachkollektoren eines Herstellers (vertikaler Mäanderverrohrung) ausgestattet sowie mit der Wärmeträgerflüssigkeit DOWCAL<sup>®</sup> 20 befüllt sind, wobei die Konzentration an Propylenglykol nicht bekannt ist. Anhand der ermittelten Dichten kann auf eine Konzentration zwischen 40 und 50 % geschlossen werden, sodass trotz der etwas anderen Gemischzusammensetzung des DOWCAL<sup>®</sup> 20 von einer guten Basis für den Vergleich der Messergebnisse mit den am Indoor-Versuchsstand gewonnenen Erkenntnissen ausgegangen werden kann.

Da keine der Anlagen über ein Monitoringsystem für thermohydraulische und Solardaten verfügt und auch jeweils nur eine örtliche Druckmessung installiert war, muss die Auswertung auf Basis der punktuell im Probenahmezug erfassten Daten sowie deren Kombination mit den statischen Höhen der Anlagen erfolgen.

Der Grundaufbau der Anlagen kann in die nachfolgend beschriebenen drei Typen klassifiziert werden.

Tabelle 5.1: Übersicht untersuchte Bestandsanlagen

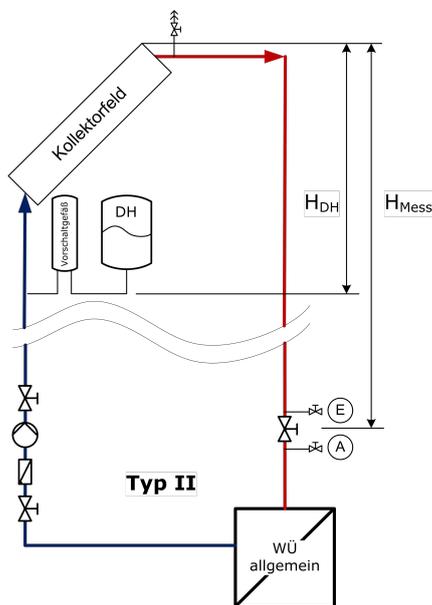
Anlage	Einh.	1	2	3	4	5	6	7
		Feld	5 Reihen á 7 Koll.	4 Reihen á 9 Koll.	mehrere Reihen	1 Reihe	1 Reihe	3 Felder
Kollektorfläche	m <sup>2</sup>	16	80,5	82,8	~ 100	200	134	140, 131, 101
Kollektortyp		Flachkollektor	Flachkollektor	Flachkollektor	Flachkollektor	Flachkollektor	Flachkollektor	Flachkollektor
Absorbertyp		Mäander	Mäander	Mäander	Mäander	Mäander	Mäander	Mäander
Aufbau Kollektorfeld		Indach	Flachdach	Flachdach	Flachdach	Indach	Indach	Indach
Feldhydraulik		Parallel	Parallel	Parallel	Parallel	Parallel	Parallel	seriell/parallel
H <sub>Mess</sub> Höhe Manometer - Kollektorfeld	m	17,5	19	19	19	18	18	23
H <sub>Dr</sub> Höhe Druckhaltung - Kollektorfeld	m	17,5	4	4	4	18	18	
Art der Druckhaltung		MAG	MAG	MAG	MAG	Kompressor	Kompressor	Kompressor
Nennvolumen	l	140	300	300	300	300	300	800
Anschluss der Druckhaltung		druckseitig, direkt bei Solarpumpe (TP)	druckseitig, im obersten Geschoß ca. 4 m unter Hochpunkt am Hochpunkt Haupt-Steigleitung und lokal je Reihe	druckseitig, im obersten Geschoß ca. 4 m unter Hochpunkt am Hochpunkt Haupt-Steigleitung und lokal je Reihe	druckseitig, im obersten Geschoß ca. 4 m unter Hochpunkt am Hochpunkt Haupt-Steigleitung und lokal je Reihe	saugseitig direkt bei Solarpumpe (TP)	saugseitig direkt bei Solarpumpe (TP)	saugseitig, aber zw. WÜ und Rückschlagventil Saugseite Pumpe (TP)
Entlüftung Kollektorfeld über Rücklauf leerdrückbar?		ja	ja	ja	ja	ja	ja	nein
								
Probe	Nr.	5	7	3	1	9	2	6
N <sub>2</sub>	mg/l	<b>21,9</b>	<b>20,4</b>	<b>24,8</b>	<b>25</b>	<b>19,8</b>	<b>21,92</b>	<b>31,7</b>
O <sub>2</sub> (Messung vor Ort)	mg/l	<b>0,03</b>	<b>0,07</b>	<b>0,08</b>	<b>0,07</b>	<b>3,7</b>	<b>3,9</b>	<b>2,7</b>
Dichte	kg/l	1.040	1.034	1.038	1.034	1.038	1.037	1.032
min. Kreislauftemp.	°C	20	10	12	15	15	15	14
max. Kreislauftemp.	°C	34	11	15	17	17	18	24
mittlere Kreislauftemperatur bei der Messung	°C	27	10,5	13,5	16	16	16,5	19
Druck Messung statisch nach Probenahme	bar Ü	2,9	1,6	2,3	2,2	2,2	2,1	3,4
p <sub>Tiefpunkt</sub>	bar abs	3,9	2,6	3,3	3,2	3,2	3,1	4,4
P <sub>Hochpunkt</sub>	bar abs	2,15	0,7	1,4	1,3	1,4	1,3	2,1
	<b>bar Ü</b>	<b>1,15</b>	<b>-0,3</b>	<b>0,4</b>	<b>0,3</b>	<b>0,4</b>	<b>0,3</b>	<b>1,1</b>



### Typ I

Nachdruckhaltung mittels Membran-Druckausdehnungsgefäß (MAG); Druckhaltung und Solarstation auf der Ebene des Solarspeichers im Keller.

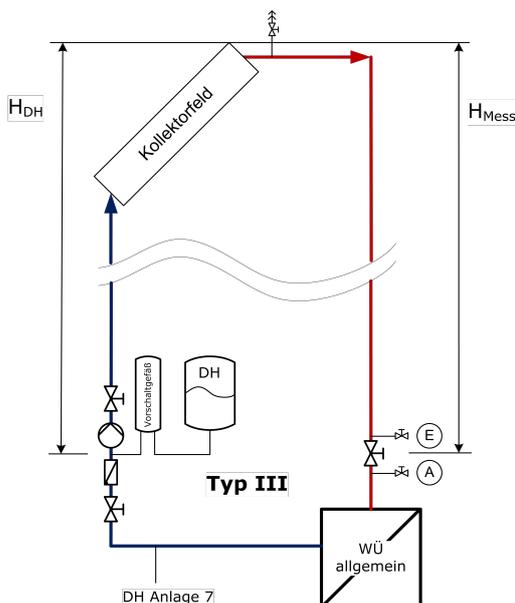
Anlage 1



### Typ II

Nachdruckhaltung mittels Membran-Druckausdehnungsgefäß mit Vorschaltgefäß, jedoch angeordnet eine Geschossebene unterhalb des Kollektorfeldes (ca. 3 m geodätischer Höhenunterschied zum Hochpunkt der Anlage). Individuell konstruierte Solargruppe im Keller (Pumpe, Wärmeübertrager, Regelung, Befüllgruppe auf der Solar-Vorlaufseite zum WÜ).

Anlagen 2 bis 4

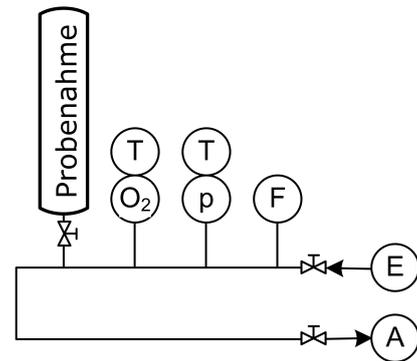
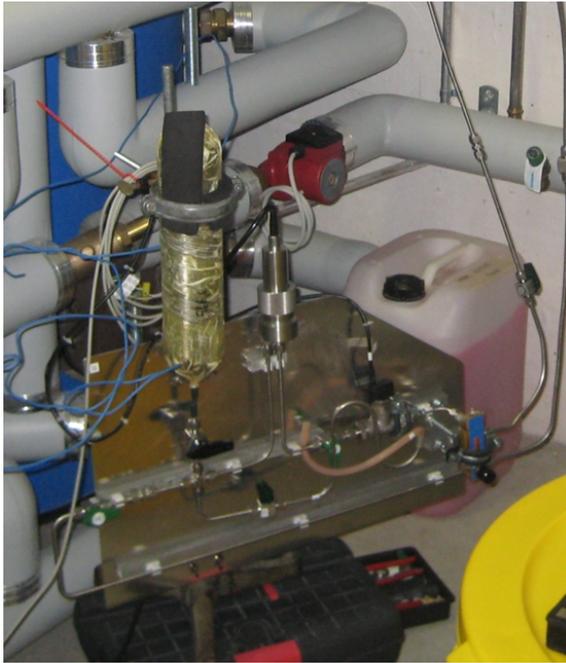


### Typ III

Saugdruckhaltung mittels Kompressor-Druckhaltung mit Vorschaltgefäß; Druckhaltung und individuell konstruierte Solargruppe wie zuvor im Keller.

Anlagen 5 und 6: Einbindepunkt der Druckhaltung zwischen saugseitiger Rückschlagklappe und Saugstutzen Pumpe.

Anlage 7: Dto. Jedoch in Strömungsrichtung nach dem Wärmeübertrager und vor saugseitiger Rückschlagklappe, sodass im Stagnationsfall ein Ausschleiben ausschließlich über die Vorlaufseite möglich ist.



- E - Eintritt
- A - Austritt
- F - Volumenstrom – Schwebekörper
- T, p - Grundfos-Sensor Druck + Temp.
- O<sub>2</sub>, T - Sauerstoffsensoren mit integr. Temp.

Abbildung 5.1: Mobile Mess- und Probenahmetechnik

### 5.3 Mobile Messtechnik und Probenahme zur Gasgehaltsbestimmung

Die Methodik der Probenentnahme für die Untersuchungen an Bestandsanlagen entspricht der in Kapitel 4.2 detailliert beschriebenen. Speziell für die Probenahmen vor Ort wurde ein Messaufbau entwickelt (s. a. Abbildung 5.1), der sowohl die Entnahme der Flüssigkeitsprobe zur Gasgehaltsbestimmung inkl. der erforderlichen Einstellung des Volumenstroms über die Bypassstrecke und der Sauerstoffmessung erlaubt, als auch Druck und Temperatur in der Probenahmestrecke vorsieht. Während die Temperaturen recht gut die Verhältnisse im jeweiligen Zweig des Solarkreises widerspiegeln, können die Drücke nur im Zustand „Aus“ der Pumpe orientierend für die Bestimmung der Drücke am Hochpunkt der Anlage genutzt werden.

Konzipiert war die Apparatur für einen Aufbau als Bypass um die Solarkreispumpe an den heute dort überwiegend integrierten Befüll- und Spülanschlüssen (Anschlusspunkte A und E in Abbildung 5.1). Dies war jedoch nur bei Anlage 1 möglich. Die anderen sechs Anlagen haben entweder nur einen oder keinen freien Stutzen im Umfeld der Pumpe. Zur Befüllung und Spülung der Anlage ist jeweils im Vorlauf ein Kugelhahn mit beidseits angeordneten, absperrbaren Anschlüssen installiert. Die Nutzung zur Probenahme erforderte deshalb eine Drosselung des Solarkreis-Hauptstroms zur Realisierung des erforderlichen Bypass-Volumenstroms. Aus diesem Eingriff in die Hydraulik des Solarkreislaufes (Verschiebung der Anlagenkennlinie in Richtung größerer Förderhöhe) resultiert auch die vorstehend beschriebene eingeschränkte Auswertbarkeit der Druckwerte.

## 5.4 Wertung der Messergebnisse

### 5.4.1 Anlagentyp I

Dem Anlagentyp I ist nur die Anlage 1 zuzuordnen. Der Messaufbau erwies sich als unkompliziert. Die Wärmeübertragung Solarkreis - Nutzerkreis erfolgt mittels im Solarspeicher liegender Rohrschlange. Dem entsprechend steigt die Temperatur in der Messstrecke durch Erwärmung auch ohne Strahlungseinfluss. Die Temperatur der Sauerstoffsonde liegt infolge der Oberflächenverluste der Durchflusskammer bis zu 7 K darunter. Der Verlauf des Sauerstoffgehaltes erlaubt nach 15 Minuten Durchströmen des Probenahmezeitweiges die Entnahme der Probe zur Stickstoffbestimmung (vgl. Abbildung 5.2).

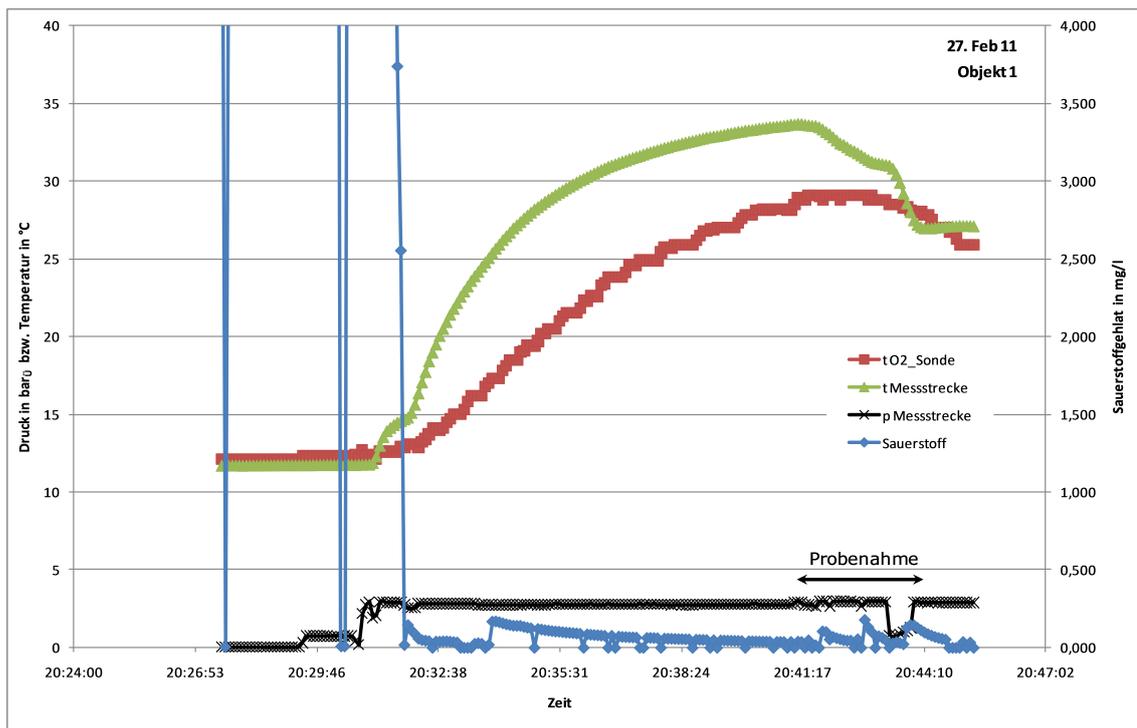


Abbildung 5.2: Verlauf der Messwerte Anlage 1

Der Sauerstoffgehalt ist mit  $0,03 \text{ mg}_{\text{O}_2}/\text{l}_{\text{LM}}$  als unkritisch einzustufen. Die gemessenen  $21,9 \text{ mg}_{\text{N}_2}/\text{l}_{\text{LM}}$  Solarflüssigkeit seien anhand des HENRY-Diagramms 5.3 erläutert. Neben den stetig steigenden Geraden der Löslichkeitsgrenzen für die Temperaturen von 10 bis  $110^\circ\text{C}$ , enthält die Darstellung jeweils für den Messtag:

- Eine Horizontale mit dem Messwert des Stickstoffgehalt.
- Eine Vertikale des Drucks am Hochpunkt (HP).
- Eine Vertikale des Drucks am Tiefpunkt (TP).

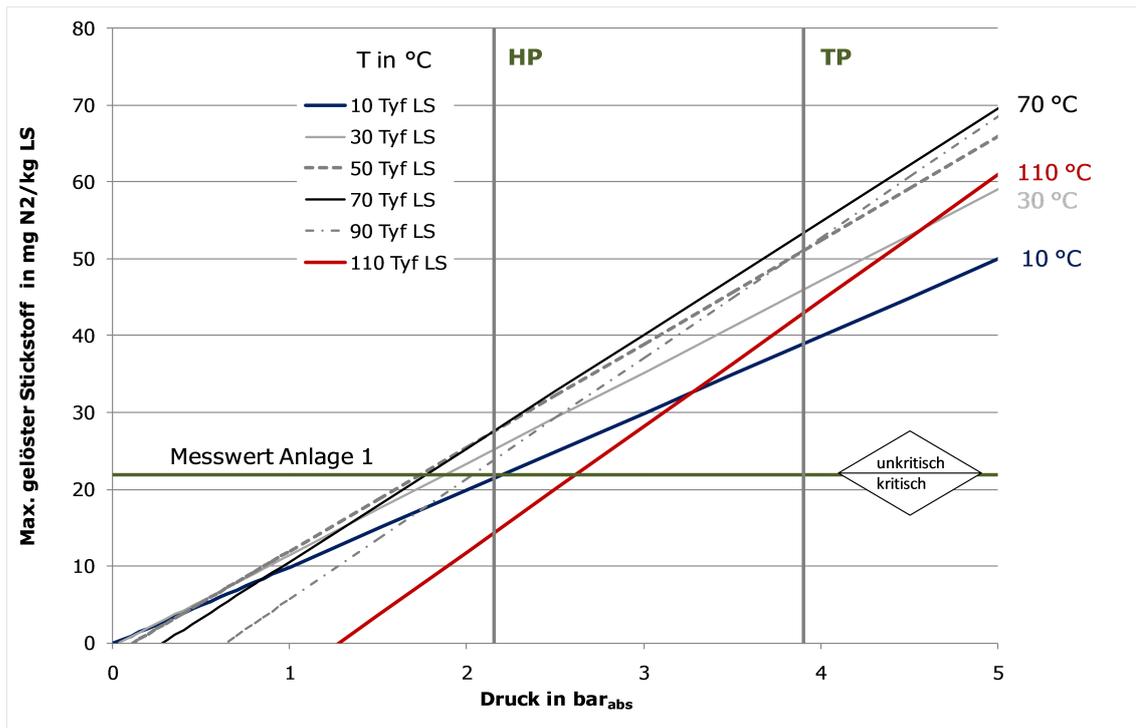


Abbildung 5.3: Stickstoffmesswert Anlage 1 im HENRY-Diagramm für Stickstoff (100 %) in Tyfocor® LS

Alle Wertepaare ( $p$ ,  $t$ ) die oberhalb des Messwertes liegen sind unkritisch bzgl. der Bildung freier Stickstoffblasen. Da sich die Löslichkeitsgrenze für 10 °C mit dem Messwert am HP-Druck schneidet, kann davon ausgegangen werden, dass die Anlage gut entlüftet ist, wobei Lufttaschen natürlich nicht ausgeschlossen werden können. Durch steigende Temperatur und die MAG Wirkung steigen im eigentlichen Solarertragsbetrieb die Drücke am HP und am TP mit der Systemtemperatur an. Die Anlage sollte mithin bzgl. der Bildung freier Gasblasen auch bei Temperaturen bis 110 °C unkritisch sein.

#### 5.4.2 Anlagentyp II

Die Anlagen 2 bis 4 gehören zum Anlagentyp II. Von den Anlagen 2 und 3 waren die Dächer und die Druckhaltung im Dachgeschoss für eine Inaugenscheinnahme zugänglich (s. a. Abbildung 5.4). Die gemessenen Sauerstoffgehalte sind mit 0,07 bis 0,08 mgO<sub>2</sub>/l<sub>LM</sub> etwas höher als in Anlage 1, können jedoch bei voller Wirkung des Inhibitors als unkritisch gelten. Dies gilt natürlich nur dann, wenn die Anlage dauerhaft als geschlossene Anlage betrieben wird.



Abbildung 5.4: Links: zentrale Entlüfter; Mitte: Handentlüftungsmöglichkeit je Reihe; rechts: Druckhaltung im Dachgeschoss

Für Anlage 2 trifft dies nicht zu. Zumindest am Messtag war das Absperrventil eines zentralen Entlüfters auf dem Dach nicht geschlossen. Wie das Foto in Abbildung 5.5 zeigt, war dies offenkundig schon längere Zeit der Fall, sodass sich deutlich Korrosionsprodukte zeigen. Anhand des Drucks am Hochpunkt ( $-0,3 \text{ bar}_{\text{ü}}$ ) lässt sich schlussfolgern, dass es zum Verlust von Wärmeträger an die Umgebung gekommen ist. Die Anlage ist mithin keinesfalls regulär betrieben worden. Es ist Wärmeträger nachzufüllen, wobei gleichzeitig die Prüfung der Qualität des DOWCAL<sup>®</sup> 20 empfohlen wird. Ggf. ist neuer Wärmeträger einzufüllen. (s. a. Abbildung 5.6)

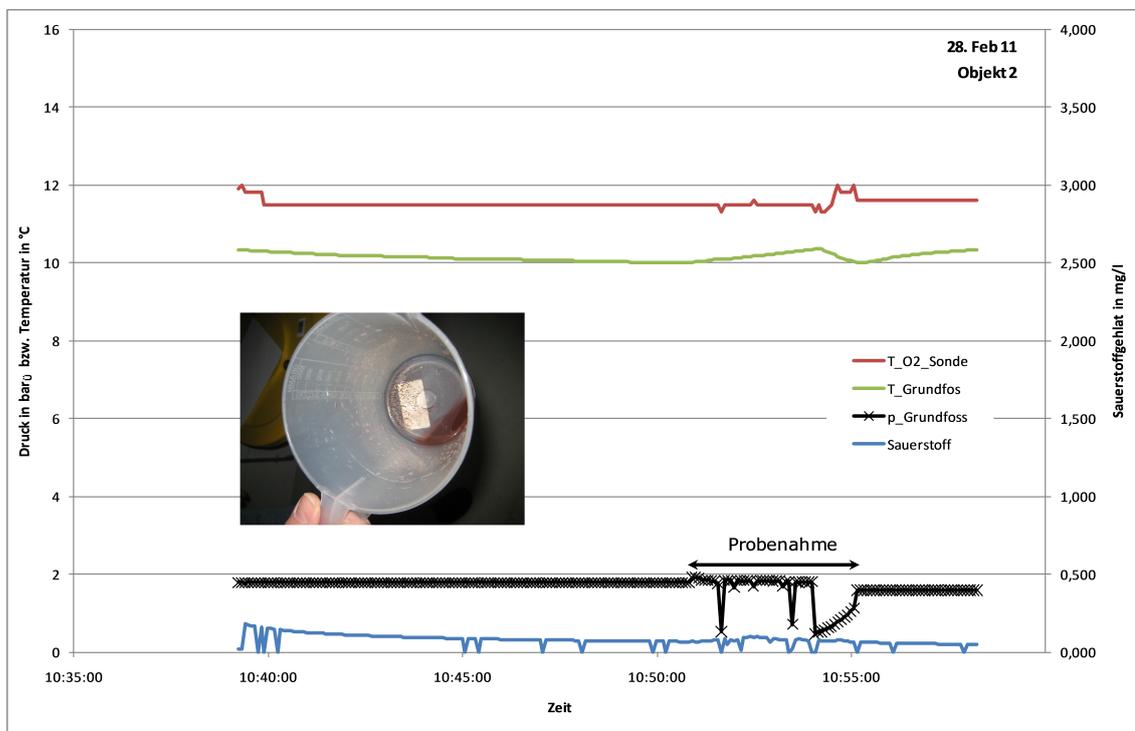


Abbildung 5.5: Anlage 2 – Verlauf der Messwerte und Foto Bodensatz Probe

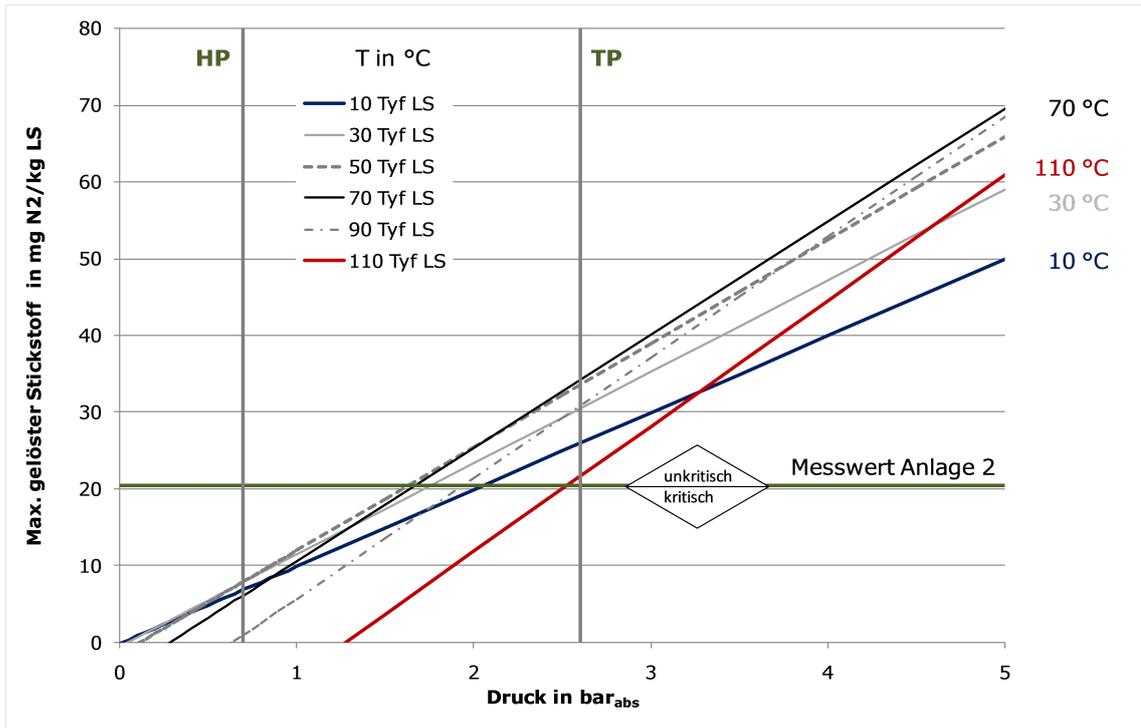


Abbildung 5.6: Stickstoffmesswert Anlage 2 im HENRY-Diagramm für Stickstoff (100 %) in Tyfocor® LS

Anlage 3 und 4 verhalten sich bzgl. der Drücke und Stickstoffgehalte nahezu identisch. Insofern sei hier am Beispiel der Anlage 4 die Auswertung vorgenommen.

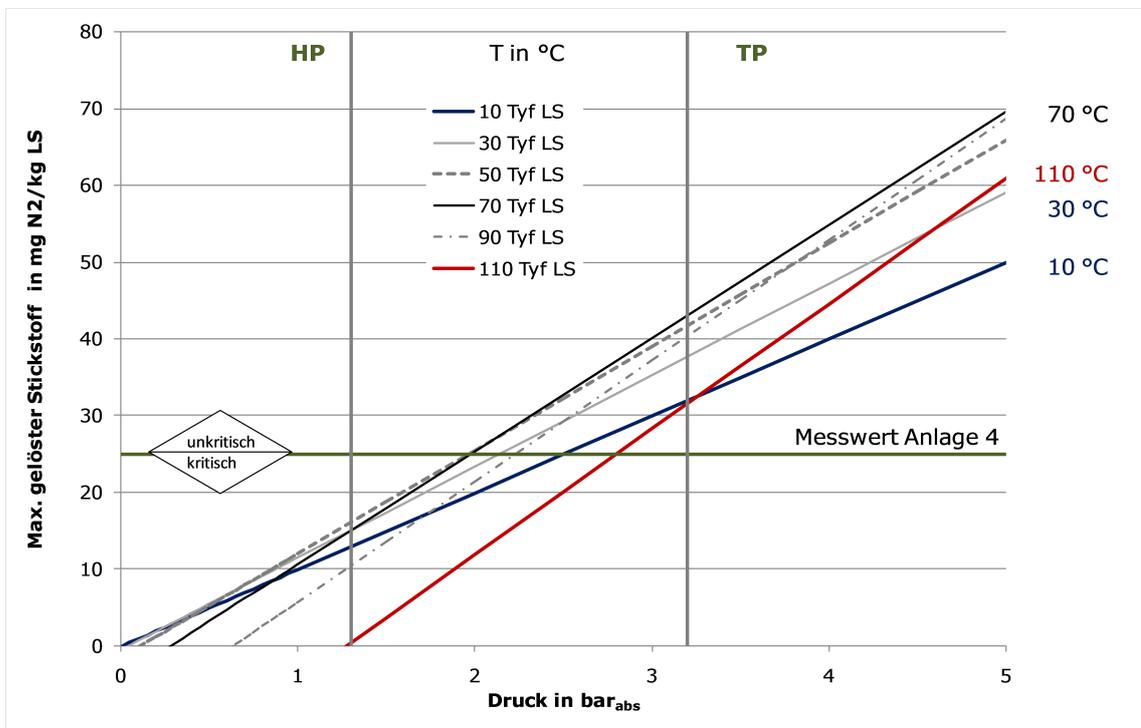


Abbildung 5.7: Stickstoffmesswert Anlage 4 im HENRY-Diagramm für Stickstoff (100 %) in Tyfocor® LS

Am Hochpunkt der Anlage ist der Druck sehr gering und damit kann in Verbindung mit dem N<sub>2</sub>-Messwert auf das Vorliegen von Gaspolstern am Hochpunkt geschlossen werden. In Heizungsanlagen wird ein Überdruck von mindestens 0,5 bar<sub>ü</sub>, in Solaranlagen von einigen Herstellern sogar 1 bar<sub>ü</sub> empfohlen. Dies ist hier nicht der Fall. Die Gasgehalte können aus der Befüllung resultieren. Der Vordruck der MAG ist zu prüfen. Ggf. ist bei der Lage der Gefäße trotz der Vorschaltgefäße nicht auszuschließen, dass es zu hohen Temperaturen an der Membran des MAG und infolgedessen zu einem überproportionalen Vordruckverlust gekommen ist. Ob ggf. auch die Größe der MAG in allen drei Anlagen anzupassen ist, muss eine Nachrechnung des Nutzvolumens unter Berücksichtigung der Dampfreichweite im Stagnationsfall zeigen.

### 5.4.3 Anlagentyp III

Charakteristisch für die Anlagen 5 bis 7 ist die Druckhaltung mittels Kompressor-Druckhaltung (KDH). Auffallend war an allen drei Anlagen:

1. der mit 6 bis 10 % extrem niedrige Füllstand im KDH-Behälter sowie
2. keine erkennbare automatische Realisierung der Nachspeisung bei Erreichen des Mindestfüllstandes im Behälter (Frage: wie niedrig war der Behälterstand bei -20 °C im Außenbereich?) sowie Abspeisung bei Maximal-Füllstand und
3. der mit 2,7 bis 3,7 mg<sub>O<sub>2</sub></sub>/l<sub>LM</sub> sehr hohe Sauerstoffgehalt in der Wärmeträgerflüssigkeit.

Es ist zu vermuten, dass ein signifikanter Übertritt von Sauerstoff über die Membran der Kompressor-Druckhaltung stattfindet, der durch die Inhibierung des Wärmeträgers nicht mehr kompensiert werden kann. Ebenso ist der Abbau durch Korrosion nicht vollständig.

Auch für Stickstoff findet eine Permeation von der Luftseite der KDH durch die Membran zur Flüssigkeitsseite statt. Limitiert wird dies infolge der deutlich geringeren Transportgeschwindigkeit und insbesondere durch den ggf. schon nach der Befüllung hohen Stickstoffgehalt des Wärmeträgermediums. Ob auch inkorrekte Entlüfterfunktionen dazu beitragen, kann wegen der fehlenden Möglichkeit der Ortsbesichtigung nicht gesagt werden.



Abbildung 5.8: Aussehen der Proben unmittelbar nach Entnahme bei Umgebungsdruck von links nach rechts: Anlagen 5 bis 7

Während es für Anlagentyp I und II möglich war, den Sauerstoffgehalt bei der Auswertung zu vernachlässigen und davon auszugehen, dass eine sich bildende freie Gasblase nur aus Wasserdampf und Stickstoff besteht, so kann dies hier nicht mehr erfolgen. Aus den Messwerten für Stickstoff und Sauerstoff ergeben sich Volumenanteile des Stickstoffs (trocken) von 83 bis 86 Vol.%. Die Auswertung erfolgt einheitlich mit 85 Vol.% für N<sub>2</sub>. Exemplarisch wird Anlage 5 dargestellt. Wie Abbildung 5.9 zeigt, liegt am Hochpunkt freier Stickstoff vor. Während bei MAG-Anlagen der Druck an TP und HP mit zunehmender Temperatur des Wärmeträgers

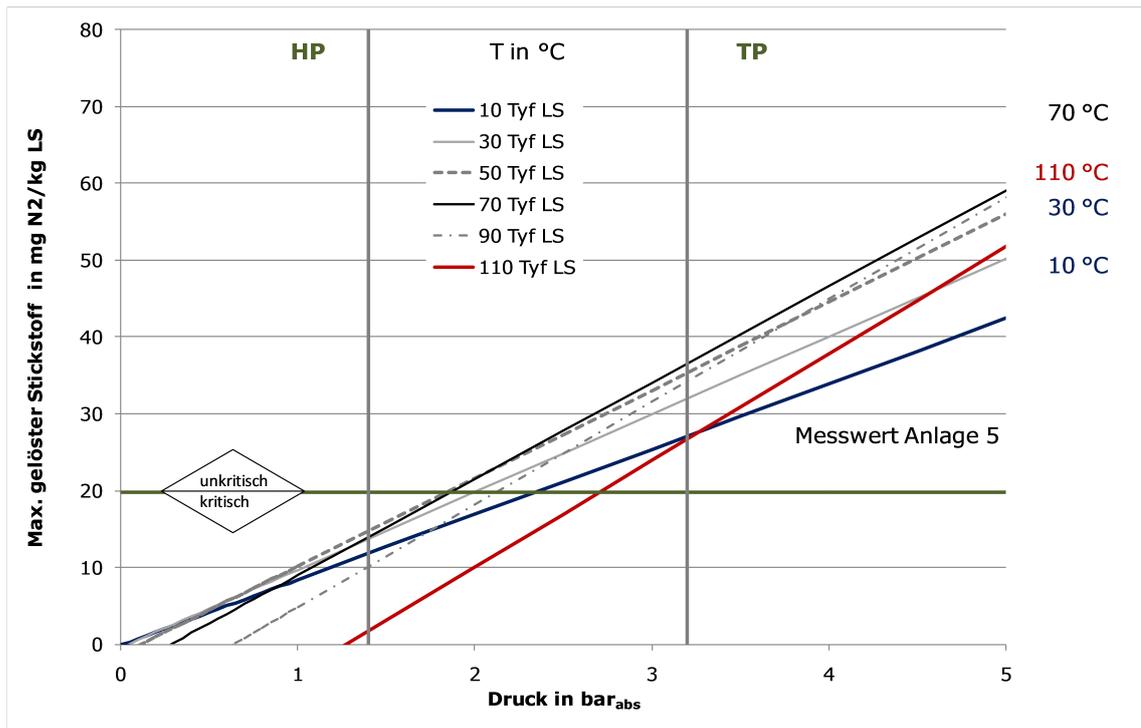


Abbildung 5.9: Stickstoffmesswert Anlage 5 im HENRY-Diagramm für Stickstoff (85 Vol.-%) in Tyfocor® LS

steigt, bleiben diese Drücke bei Kompressor-Druckhaltungen konstant. Mithin ist permanent mit freien Gasen am Hochpunkt zu rechnen.

Abbildung 5.8 vermittelt optisch einen Eindruck zum Zustand der Wärmeträgerflüssigkeit unmittelbar nach Entnahme aus dem Probenahmeweig. Wenn aus solchen Bildern auch nicht auf den Gasgehalt geschlossen werden kann, so zeigt es im Fall von Anlage 7 doch eine deutliche Veränderung des Fluids. Der mit  $31,7 \text{ mg}_{\text{N}_2}/\text{l}_{\text{LM}}$  höchste Stickstoffgehalt (s. a. Abbildung 5.10) ist zum einen mit der höheren statischen Höhe der Anlage erklärbar. Beachtet werden muss jedoch auch die fehlerhafte Einbindung der Druckhaltung. Im Stagnationsfall ist ein Ausschleiben über die kalte Rücklaufseite nicht möglich, sodass die Flüssigkeit nur als Dampf über den Vorlauf den Kollektor verlassen kann. Die integrierten Entlüfter am Tiefpunkt haben im laufenden Betrieb keine oder nur marginale Wirkung und führen bei großen Dampfreichweiten ggf. sogar zum Fluidverlust.

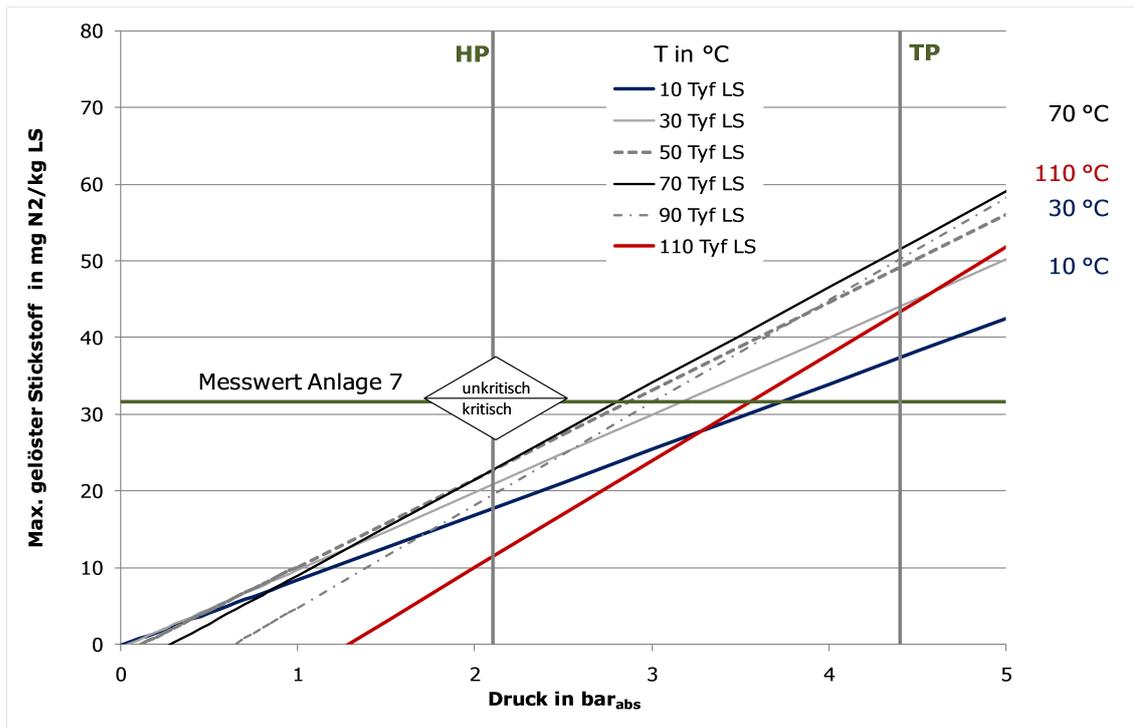


Abbildung 5.10: Stickstoffmesswert Anlage 7 im HENRY-Diagramm für Stickstoff (85 Vol.%) in Tyfocor® LS

## 5.5 Schlussfolgerungen und Ausblick

Die sieben untersuchten Anlagen sind von Kollektorfläche, statischer Höhe und Grundaufbau her typisch für solarthermische Großanlagen.

Ein Betrieb ohne Beeinträchtigung durch freie Gasblasen ist nur in der Anlage 1 zu erwarten, wobei auch diese Anlage erst durch einen Sachkundigen in diesen Betriebszustand versetzt worden ist.

Analog zu den bekannten Problemen in Heizungsanlagen wird offenkundig vor allem der Dimensionierung und Wartung der Druckhaltung sowie der ordnungsgemäßen Entlüftung zu wenig Aufmerksamkeit gewidmet.

In Heizungsanlagen wird ein **Überdruck am Hochpunkt** von mindestens 0,5 bar<sub>ü</sub>, in Solaranlagen von einigen Herstellern sogar 1 bar<sub>ü</sub> empfohlen. Vier der Anlagen wiesen am Messtag nur Überdrücke von 0,3 bis 0,4 bar<sub>ü</sub> und eine Anlage Unterdruck auf.

- Bei den Anlagen 3 und 4 mit integriertem MAG kompensieren die steigenden Medientemperatur im Betrieb diesen Nachteil zumindest teilweise.
- Anlage 2 wurde zumindest im Zeitraum vor der Beprobung mit offenem Ventilen vor den Entlüftern in der Steigleitung betrieben, sodass am Hochpunkt am Messtag ein Unterdruck von  $-0,3 \text{ bar}_{\text{ü}}$  vorlag.
- Bei den Anlagen 5 und 6 lag gekoppelt mit dem niedrigen Druck am Hochpunkt jeweils ein extrem niedriger Füllstand im Ausdehnungsbehälter der Kompressor-Druckhaltung vor.
- In der Frostperiode dürften diese Situationen noch verstärkt aufgetreten sein.

Eine Überprüfung der Auslegung der Druckhaltungen konnte wegen des unbekanntem Inhaltsvolumens der Anlagen nicht erfolgen. Ungeachtet dessen sind weitere Gründe für die hohen Gasgehalte und/oder niedrigen Drücke in Betracht zu ziehen:

- Große Restluftmengen verbleiben nach der Befüllung im System.
- Generell bei unterdimensionierter Druckhaltung: Gefahr des Abspeisen über das Sicherheitsventil im Stagnationsfall und fehlende Nachspeisung.
- Anlagen 3 und 4 – Zur Reduzierung der MAG-Gefäßgröße erfolgte die Anordnung der Druckhaltung im Dachgeschoß und damit im Bereich hoher Temperaturen ggf. der Dampfreichweite im Stagnationsfall. Ein Vordruckverlust wird durch hohe Membran-Temperaturen begünstigt.
- Anlage 5 und 6 – Erhöhte Gasdiffusion von der Luft zur Wärmeträgerseite durch hohe Temperaturen an der Membran; ggf. Alterung mit steigender Porosität die dann bei gleichzeitig niedrigen Füllständen auch bei niedrigen Temperaturen hohe Sauerstoff-Diffusionsraten zur Folge hat.

Es ist anzunehmen, dass diese Probleme in vielen Solaranlagen mit großen statischen Höhen auftreten. Aus dem Großraum Dresden sind Probleme mit erhöhten Gasgehalten in großen Solaranlagen ebenso bekannt, wobei leider durch die Eigentumsverhältnisse eine Analyse nicht möglich war. Hier konnte nur durch den Einsatz von Vakuum-Entgasern Abhilfe geschaffen werden. Die Notwendigkeit des Einsatzes der Entgaser auch im Rahmen der weiteren Wartungen lässt ggf. auch hier grundsätzliche Probleme mit der Druckhaltung vermuten. (vgl. [13])

Zur Untersetzung dieser Erkenntnisse auf breiterer statistischer Basis und zur Abschätzung des Einflusses auf die energetische Effizienz und die Lebensdauer der Anlagen, sind zwingend weitere umfangreiche Feldversuche erforderlich, wobei die Anlagen über ein Minimum an archivierten Monitoringdaten verfügen müssen. Insbesondere ist zu recherchieren, welche Befülltechnologien zum Einsatz kommen und welches Optimierungspotential mit geänderten Befüllstrategien erschlossen werden kann.

Langfristig kann die aufwändige Gasgehaltsmessung nicht das einzige Instrument bleiben. Eine sehr wirkungsvolle und einfache Maßnahme wäre die Ausrüstung des Hochpunktes mit einem Drucksensor, der in die Informations- und Fehlermeldungsebene von Solarstationen integriert wird.

Die Methodik der Gasblasenkontrolle wurde leider erst nach diesen Untersuchungen entwickelt, hätte jedoch einen großen Erkenntnisgewinn zugelassen.

## 6 TECHNIKUMSVERSUCHE ZUM VERGLEICH VON ENTLÜFTUNG UND ENTGASUNG

### 6.1 Allgemeines



Abbildung 6.1: Indoor-Teststand Entlüftung/Entgasung TU Dresden;  
links: Solarfeld, rechts: transportable Solarstation

Zur Beurteilung des Standes der Technik der Entlüfter- und Entgasertechnologien wurde ein Indoor-Teststand (Modellanlage) aufgebaut, der den Systemaufbau realer Solarthermieanlagen widerspiegelt. Als Strahlungsquelle wird ein Halogenlampenfeld verwendet (vgl. Abbildung 6.1). Die transportable Solarstation ermöglicht den Betrieb bei unterschiedlichen statischen Höhen, wobei die Konfiguration mit der Solarstation im Keller in den folgenden Kapiteln als Modellanlage 1 bezeichnet wird (vgl. Abbildung 6.2). Druck-, Temperatur- und Volumenstrommessungen an allen relevanten Punkten erlauben ein detailliertes Anlagenmonitoring. Zusätzlich zur Gasgehaltsbestimmung über Probenanalyse wird die Konzentration von gelöstem Sauerstoff inline mit einem elektrochemischen Verfahren gemessen.

Getestet wurden sieben Standard- Automatikentlüfter und Mikroblasen- Abscheider (im Folgenden Entlüfter genannt) an fünf verschiedenen Einbauorten mit unterschiedlicher geodätischer Höhe. Außerdem kamen Vakuumentgaser von drei Herstellern mit jeweils vergleichbaren Leistungsparametern zum Einsatz. Im Sinne von „best practice“ bei der Minimierung von Luftfeinschlüssen wurden drei gut entlüft- und entleerbare, parallele Flachkollektoren mit vertikaler Mäanderverrohrung eingesetzt. Die vor jedem Test erforderliche Neubefüllung der Anlage erfolgte nach dem vorgegebenen Firmenstandard.

Das Ziel eines Entlüftungs- oder Entgasungssystem muss es sein, während des Standardberiebs einer Solaranlage die Bildung von freien Gasen sicher zu verhindern. Dies ist auch das entscheidende Kriterium bei der Beurteilung der Wirksamkeit der entsprechenden Technologie. Freie Gase beeinträchtigen die ungestörte und gleichmäßige Durchströmung des Kollektorfeldes. Einzelne Stränge weisen geringere Volumenströme und damit erhöhte Temperaturen auf. Dies

kann zu verminderten Wirkungsgraden und damit geringeren Solarerträgen führen. Aus den für Wasser bekannten theoretischen und praktischen Erkenntnissen ist ableitbar, dass der Gasgehalt der Solarflüssigkeit überdies das Stagnationsverhalten stark beeinflusst. Vor der eigentlichen Verdampfung der Flüssigkeit tritt Gasdesorption ein, was zur vorzeitigen Bildung einer Gasphase in Teilen des Kollektorfeldes führen kann. Ebenso ist durch die Gase ein deutlich früheres Eintreten des Pumpenstillstandes durch früheres Erreichen der Abschalttemperatur lokal am Kollektortemperaturfühler denkbar. Es ist außerdem zu vermuten, dass freie Inertgase die Kondensation in der Abklingphase der Stagnation behindern.

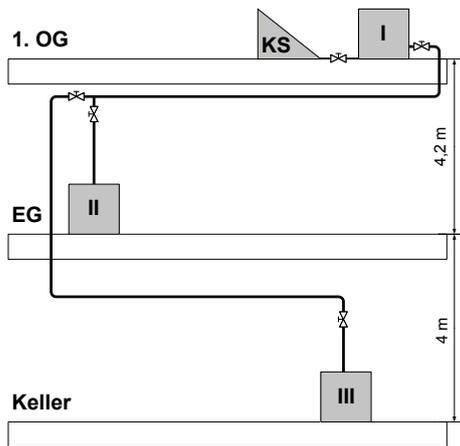


Abbildung 6.2: Prinzipaufbau Indoor-Teststand, KS - künstlichen Sonne; I,II,III - Standort der Solarstation

Die Wirksamkeit von Entlüftern ist von den im System herrschenden Druck- und Temperaturbedingungen abhängig. Nur wenn die durch das Gesetz von Henry (vgl. Gleichung (2.4)) gegebene maximale Konzentration z.B. des Inertgases Stickstoff an einer Stelle überschritten wird, liegen freie Gase vor und es ist theoretisch eine Entlüftung möglich. Dies ist am Hochpunkt einer Anlage nach dem Kollektorfeld zu erwarten, da hier der minimale Druck und die höchste Temperatur vorliegen. Deshalb befindet sich hier der Standardeinbauort für Entlüfter. Es ist aber auch eine Entlüftung an anderen Punkten der Anlage möglich, wenn die Gasblasen mit der Fluidströmung zum Entlüfter weitertransportiert werden können.

Für Wasser als Wärmeträgermedium in Fernwärmenetzen sind in [3] Grenzwerte für Sauerstoff ( $0,1 \text{ mg}_{\text{O}_2}/\text{l}_{\text{LM}}$ ) und Stickstoff ( $10 \text{ mg}_{\text{N}_2}/\text{l}_{\text{LM}}$ ) angegeben. Diese können auch als Orientierung für Solarkreisläufe verwendet werden und sollen im Verlauf des Projektes hinsichtlich der Gültigkeit für Solarkreisläufe mit Wasser-Glykol-Gemischen geprüft werden.

Für die Vergleichbarkeit der Funktionsweise der zu untersuchenden Entlüfter und Entgaser sind genau definierte, reproduzierbare Versuchsbedingungen erforderlich, die im Folgenden aufgelistet sind:

- Befülltechnologie und -methode
- Strömungsgeschwindigkeiten, Druck- und Temperaturbedingungen
- Zeitspannen der einzelnen Versuchabschnitte
- genaue Bestimmung der Gasgehalte in der Solarflüssigkeit

Hieraus ergibt sich die Notwendigkeit eines Indoor-Teststandes mit genau steuerbarer künstlicher Strahlungsquelle ebenso wie die Verwendung von detaillierten und standardisierten Versuchsabläufen und die genaue Protokollierung von manuellen Regeleingriffen und Störungen. Die Druck- und Temperaturbedingungen sind, genauso wie der Strömungszustand, messtechnisch zu erfassen. Mit Kenntnis der Stoffdaten der Solarflüssigkeit und den gemessenen Gasgehalten kann das Verhalten des untersuchten Entlüfters oder Entgasers bestimmt und interpretiert werden. Alle Auswertungen in diesem Kapitel werden mit der Näherung des technischen Löslichkeitskoeffizienten  $\lambda_{\text{N}_2, \text{Tyfocor LS}}$  nach Charge 1 durchgeführt. Zum Zeitpunkt der Technikumsversuche stand das Verfahren der Gasblasenkontrolle (vgl. Abschnitt 4.3) noch nicht zur Verfügung. Die Versuche erfolgten unter der Annahme, dass bei Messungen von Gasgehalten, die untersättigtem Fluid entsprechen, davon ausgegangen werden kann, dass

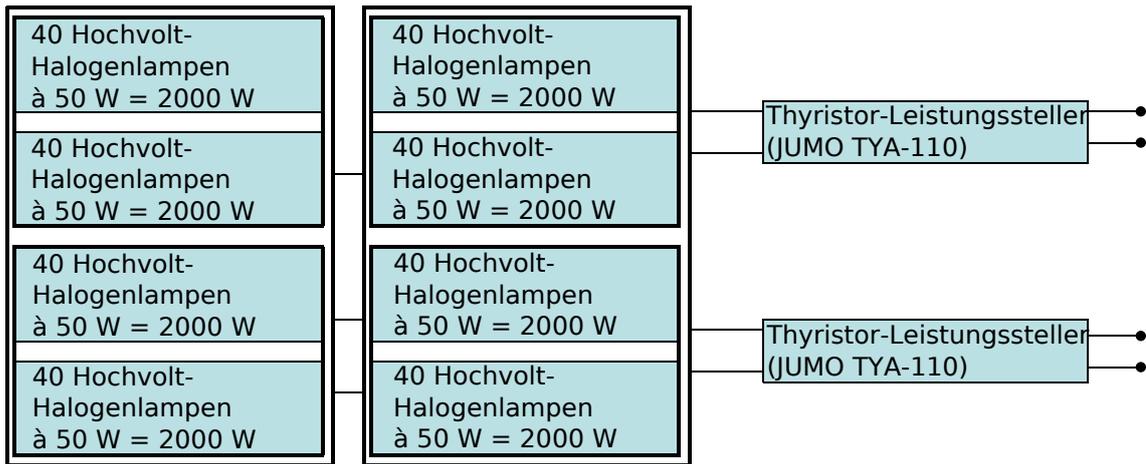


Abbildung 6.3: Elt.-Konzept des Lampenfeldes, 2 Thyristoren versorgen jeweils 4 Teilfelder,  $P_{el} = 16 \text{ kW}$

nach ausreichender Umwälzung im Solarkreis keine freien Gasblasen existieren und also keine GBK notwendig ist.

## 6.2 Aufbau des Indoor-Teststands

### 6.2.1 Künstliche Sonne

In Sinne der Reproduzierbarkeit der Versuche und der Unabhängigkeit von den Witterungsverhältnissen ist der Einsatz einer künstlichen Strahlungsquelle bei diesem umfangreichen Versuchsprogramm unerlässlich. Diese soll mit möglichst einfachen Mitteln den unter Outdoor-Bedingungen möglichen Strahlungseintrag von  $1000 \text{ W/m}^2$  erreichen. Hierzu werden insgesamt ca. 320 Hochvolt-Halogenstrahler, verteilt auf einer Fläche von  $6 \text{ m}^2$ , mit einer elektrischen Gesamtleistung von  $16 \text{ kW}$  verwendet (vgl. Abbildung 6.3).

Beide Leistungssteller sind unabhängig voneinander stufenlos steuerbar. Die Reglerkonstante  $RK$  ist im Bereich von 0 bis 10 gültig.

Es ist zu beachten, dass die Hochvolt-Halogenstrahler mit einem deutlich in den Infrarotbereich verschobenen Spektrum arbeiten. Das heißt, ein Großteil der elektrischen Leistung des Lampenfeldes wird in Form von Wärmestrahlung abgegeben. Als Wärmeeintrag in den Kollektor steht, entsprechend des Verlaufs des spektralen Transmissionsgrades der Kollektorabdeckung, nur der Anteil bis zu einer Wellenlänge von ca.  $3000 \text{ nm}$  zur Verfügung. Dieser lässt sich z. B. mittels eines Pyranometers messen, dessen Glasdome aus Quarzglas einen ähnlichen Verlauf der Transmissionsgrade wie ein solarthermischer Kollektor aufweisen. Um eine möglichst gleichmäßige Strahlungsverteilung zu erreichen wurde jeder einzelne Halogenstrahler mit einem Pyranometer getestet und in eine Güteklasse eingeteilt. Die 5% der Lampen mit der jeweils größten bzw. kleinsten Strahlungsstärke wurden aussortiert. Die übrigen Lampen wurden so im Feld angeordnet, dass sich immer ein Strahler mit hoher und niedriger Güte abwechseln.

Die Messung der Strahlungsstärke in der Kollektorebene mit Hilfe einer Verschiebevorrichtung für das Pyranometer zeigt Abbildung 6.4. Es ist zu erkennen, dass im rechten und linken Randgebiet durch doppelte Lampenreihen lokale Strahlungsmaxima vorhanden sind. In der Mitte des Feldes sind Minima zu erkennen, die durch einen konstruktiv notwendigen etwas größeren Lampenabstand entstehen. Im restlichen Feld ist die Bestrahlungsstärke gut verteilt.

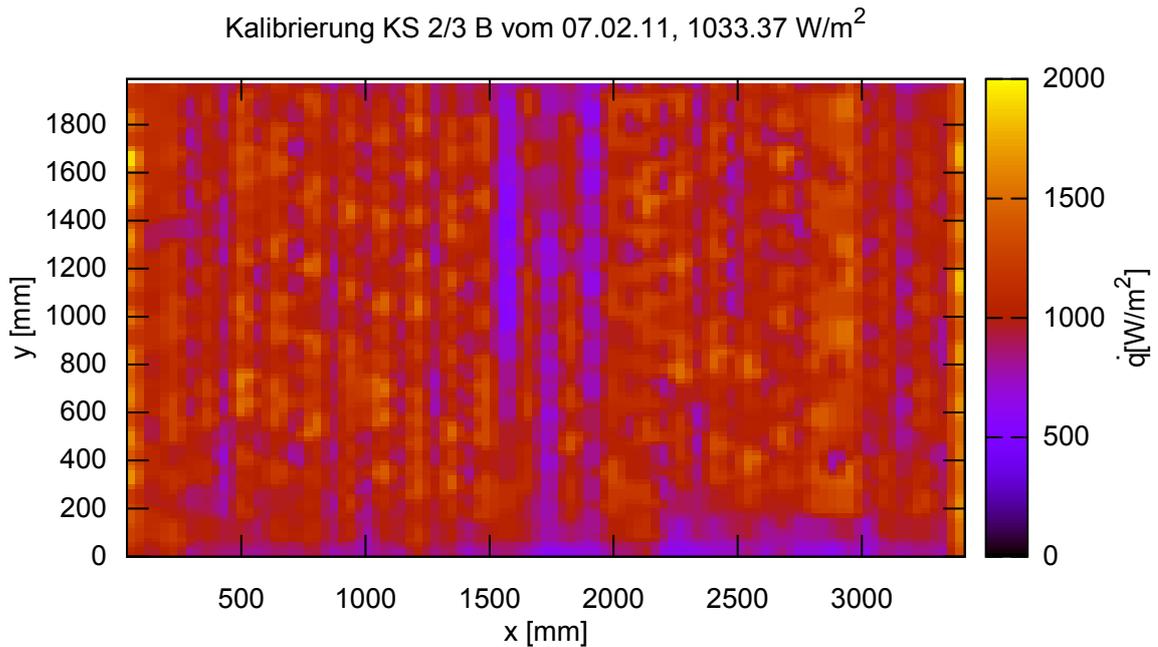


Abbildung 6.4: Strahlungsverteilung  $\dot{q} = f(x, y)$  in Kollektorebene, Reglerkonstante  $RK = 10$

Die Messung konnte über eine Flächenmittelung außerdem das Erreichen der geforderten 1000 W/m<sup>2</sup> nachweisen. Analog ist die Verteilung der Bestrahlungsstärke für Werte der Reglerkonstante von  $RK = 7$  und  $2$  in den Abbildungen B.8 und B.9 zu sehen. Eine lineare Regression führt zu folgendem Zusammenhang mit der Bestrahlungsstärke  $\dot{q}$  (vgl. Abbildung B.6):

$$\dot{q} = m \cdot RK, \quad \text{mit } m = 102 \text{ W/m}^2 \quad (6.1)$$

Es konnte eine gute Konstanz der Bestrahlungsstärke über den Versuchszeitraum nachgewiesen werden.

Das Lampenfeld lässt sich zusammen mit den Kollektoren im Bereich 0 bis 60° neigen. Die Versuche finden durchgehend bei einem Neigungswinkel von 30° statt.

## 6.2.2 Hydraulische Schaltung des Solarkreises

Die hydraulische Schaltung des Teststandes soll die Verhältnisse in bestehenden Solarkeisen möglichst realistisch widerspiegeln. Dabei sind unterschiedliche Entlüfterstandorte und -bauarten auf verschiedenen Höhenniveaus zu testen. Außerdem ist der Einsatz von Entgasern zu ermöglichen und eine Probenahmeeinrichtung zur Bestimmung des Gasgehalts in der Solarflüssigkeit vorzusehen.

Hauptsächlich sind die Rohrleitungen in Kupferrohr DN 15 mit einer Standardisolierung ausgeführt. Das Kollektorfeld und die Solarstation inklusive des Probenahmezweigs sind flexibel mit isoliertem Wellrohr angebunden. Das Hydraulikschema unterteilt sich in folgende Bereiche (vgl. Abbildung 6.5):

**KSk:** kalter Rücklauf von Solarstation

**KSw:** warmer Vorlauf nach Kollektorfeld

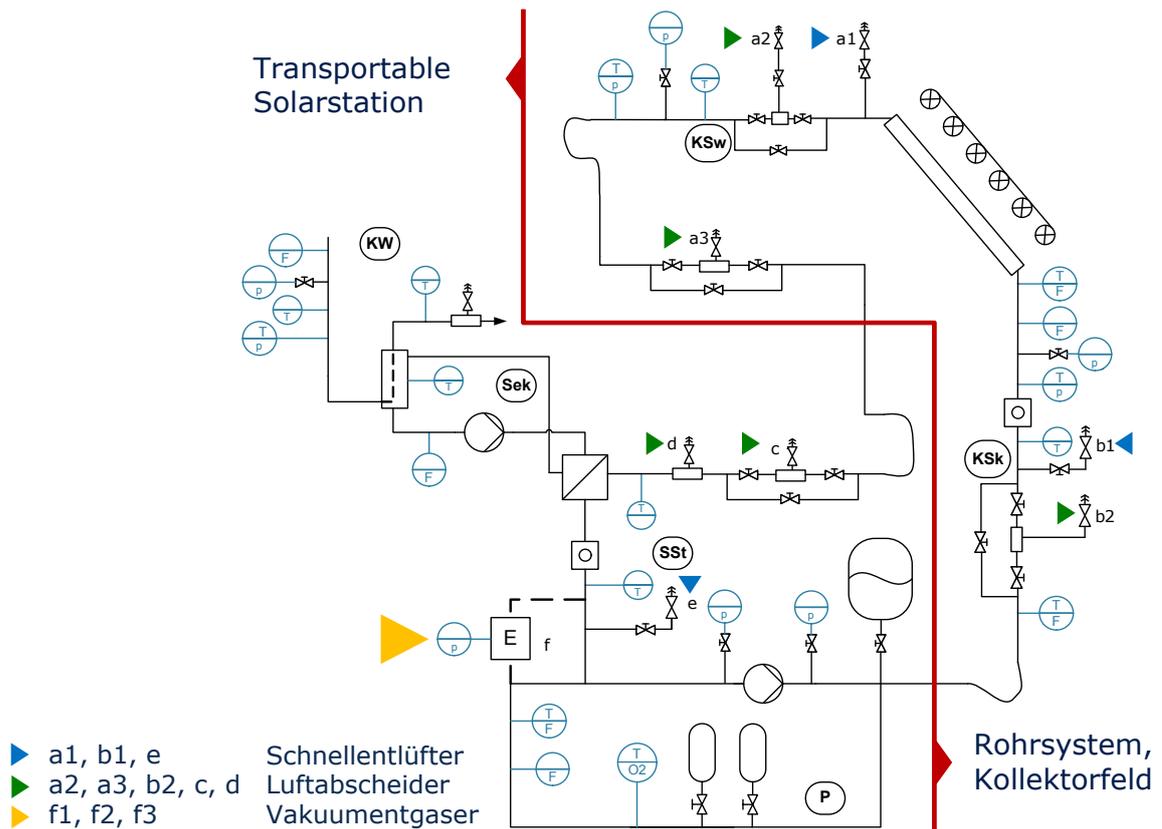


Abbildung 6.5: Übersicht Modellanlage

**SSt:** mobile Solarstation inklusive, Befüllung, Druckhaltung und Entlüftern in diesem Bereich

**P:** Probenahmezweig

**Sek:** Sekundärkreis zur Simulation des Speichers

**KW:** Kühlwasserkreis

Ein detailliertes Schalt- und Messstellenschema ist im Anhang B.2 zu finden.

Das Kollektorfeld besteht aus drei parallel geschalteten Hochleistungs-Flachkollektoren *Logasol SKS4.0* der Firma Bosch, die von der künstlichen Sonne bestrahlt werden. Der vom Fluid aufgenommene Wärmestrom wird über den Vorlaufstrang *KS<sub>w</sub>* zum Verbraucher transportiert. Dieser besteht aus einem Plattenwärmeübertrager, dem Sekundärkreis *Sek*, und dem Kühlwasserstrang *KW*. Die Bosch Solarstation *Logasol KS0105* mit integriertem Regler *SC* soll das Fluid mittels der drehzahlregulierten Pumpe fördern. Als Bypass zur Pumpe der Solarstation ist der Probenahmezweig *P* angeordnet. Es wird eine Nachdruckhaltung mit dem Membran-Druckausdehnungsgefäß (MAG) *Statico SD 35.10* mit 35l Nennvolumen von Pneumatex eingesetzt (Auslegung nach [7]). Im Rücklaufstrang *KS<sub>k</sub>* wird das abgekühlte Solarfluid zurück zum Kollektorfeld transportiert.

Um das Entlüftungs- und Entgasungsverhalten abhängig von der geodätischen Höhendifferenz zwischen Hoch- und Tiefpunkt der Anlage untersuchen zu können sind drei unterschiedliche Standorte für die Solarstation möglich (vgl. Abbildung 6.2 und B.10). Es ergeben sich drei unterschiedliche Kreisläufe mit den in Tabelle 6.1 aufgelisteten Parametern. Der Kreis mit dem Standort der Solarstation im Keller wird in Kapitel 7 auch als Modellanlage 1 (M1) bezeichnet.

Tabelle 6.1: Mögliche Solarkreise

Name	geodätische Höhe	Leitungslänge		Anlagenvolumen
		Kupfer	Wellblech	
OG	1,2 m	26,7 m	8,4 m	12,6 l
EG	5,0 m	45,5 m	8,4 m	15,8 l
Keller (Modellanlage 1)	9,3 m	72,0 m	8,4 m	20,3 l

### 6.2.3 Regelkonzept Solarkreis

Für die Regelung der Testanlage wird eine einfache Temperaturdifferenz-Regelung verwendet. Die Drehzahl der Umwälzpumpe wird dabei so variiert, dass die Temperaturdifferenz zwischen Kollektor- und Speichersensor von 10 K eingehalten wird. Um die Aufheizzeiten gering zu halten und ein einfaches Umsetzen der Solarstation samt Verbraucher zu ermöglichen, soll der Speicher durch einen Sekundärkreis  $Se_k$  simuliert werden (siehe Abbildung B.11). Dies ist ein geschlossener Wasserkreislauf mit eigener Druckhaltung und einer Pumpe die einen relativ hohen Volumenstrom erzeugt. So wird es möglich die Eintrittstemperatur des Sekundärkreises in den Wärmeübertrager des Solarkeises anzuheben, was die nur geringen Temperaturdifferenzen auf der Seite des Speicherwassers in einem realen Speicher wieder spiegelt und unvorhersehbare Einflüsse auf das Gaslöseverhalten des Solarfluid durch einen großen Temperaturgradienten im Wärmeübertrager ausschließt. Die gewählte Schaltung kann die vom sich erwärmenden Kühlwasser kontinuierlich freigesetzte Luft besser abführen und so Störungen der Wärmeübertragung verhindern. Über das Einregulieren eines bestimmten Volumenstroms im Kühlkreis kann die Temperatur im Solarkreis beeinflusst werden, die sich nach dem Aufheizen im Gleichgewicht einstellt.

### 6.2.4 Entlüfter

Im Solarkreis sind die in Tabelle 6.2 aufgelisteten Entlüfter an den angegebenen Standorten eingebaut (vgl. Abbildung 6.6 bis 6.8) und sollen in umfangreichen Versuchen einzeln auf ihre Wirksamkeit geprüft werden. Hierfür sind alle Schnellentlüfter über einen Kugelhahn vom hydraulischen System abtrennbar, Entlüfter mit Lufttopf und Abscheider werden durch Bypässe überbrückt. Dies ermöglicht die Untersuchung der verschiedenen Entlüfter ohne Umbau der Anlage mit nur geringeren Verfälschungen im Vergleich zu einer realen Solaranlage. Diese sind vor allem zusätzliche, potentielle Luftsäcke an den Standorten der Schnellentlüfter in den Rohrstücken vom T-Stück bis zum Absperrhahn. Die Bypässe der Luftabscheider bringen vor allem zusätzliche Umlenkungen und kleinere Toträume in das Leitungsnetz.

Alle Versuche finden mit dem in der Solarstation integrierten, nicht überbrückbaren Luftabscheider (d) statt. Die Entlüfter (a1) und (a2) entsprechen dem Standardeinbauort am Hochpunkt der Anlage nach dem Kollektorfeld, da dort die für die Bildung von freien Gasen günstigsten Verhältnisse vorliegen. Hierbei ist (a1) ein Schnellentlüfter mit separaten Absperrhahn und (a2) ein Lufttopf mit integrierter Absperrung. Eine Absperrung ist an diesem Standort unerlässlich um ein Austritt von Solarflüssigkeit im Stagnationsfall zu verhindern. Für die Versuche müssen diese Entlüfter also händisch in sicherem Abstand vor dem Ausdampfen des Kollektorfeldes geschlossen und nach der Stagnation wieder geöffnet werden, um evtl. mögliche Entlüftungseffekte aufzeigen zu können. Der Standort (a3) entspricht einem in der horizontalen Leitung installierten Abscheider unter Dach und ist damit ca. 1,15 m unter dem

Tabelle 6.2: Untersuchte Entlüfter des Indoor-Teststandes

Bez.	Standort	Bauart	Typ
a1	Kollektoraustritt, Hochpunkt	Schnellentlüfter, Ausführung Top, Solar	Pneumatex Zeparo ZUTS 15
a2	Kollektoraustritt, Hochpunkt	Lufttopf mit Absperrhahn	Bosch Entlüftersatz SKS4.0
a3	Kollektoraustritt, 1,15 m unter Hochpunkt	Abscheider, Ausführung Vent für Mikroblasen, Solar, waagerechter Einbau	Pneumatex Zeparo ZUVS 20
b1	Kollektoreintritt, 1,35 m unter Hochpunkt	Schnellentlüfter, Ausführung Top, Solar	Pneumatex Zeparo ZUTS 15
b2	Kollektoreintritt, 1,35 m unter Hochpunkt	Abscheider, Ausführung Vent für Mikroblasen, Solar, waagerechter Einbau	Pneumatex Zeparo ZUVS 20
c	Solarstation, vor Wärmeübertrager, 1,1 m über Tiefpunkt	Abscheider, Ausführung Vent für Mikroblasen, Solar, lateral, senkrechter Einbau	Pneumatex Zeparo ZUVLS 20
d	Solarstation, vor Wärmeübertrager	fest installierter Luftabscheider der Solarstation	-
e	Solarstation, nach Wärmeübertrager, am Tiefpunkt	Schnellentlüfter, Ausführung Top, Solar	Pneumatex Zeparo ZUTS 15

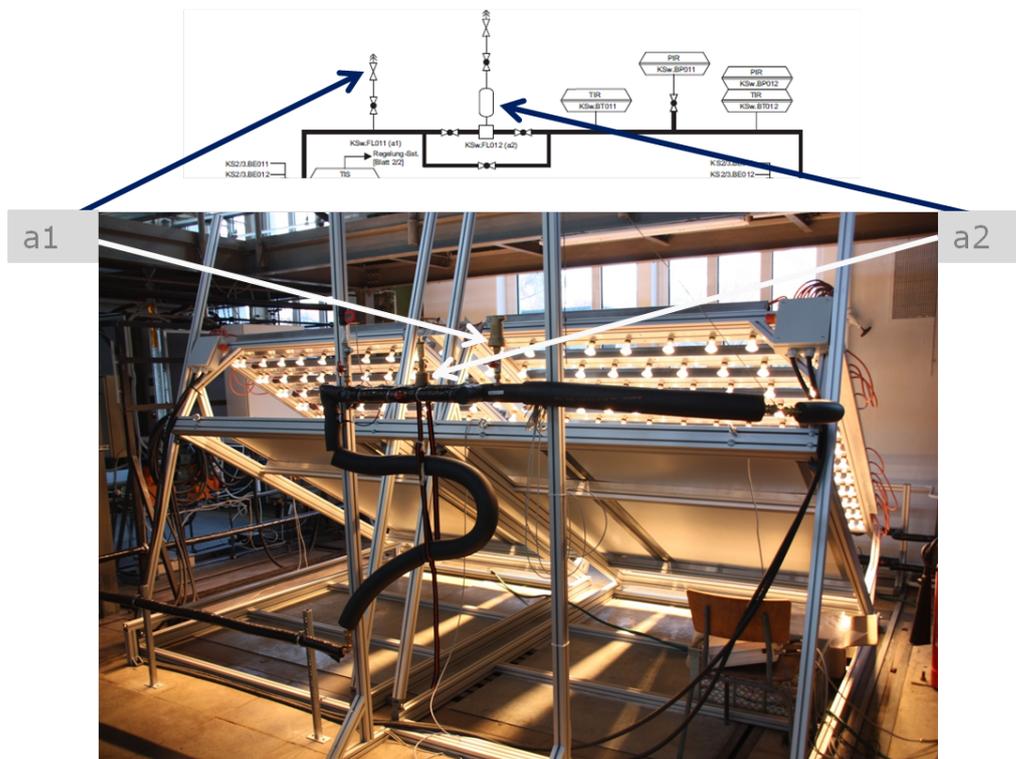


Abbildung 6.6: Einbauort Entlüfter (a1) und (a2)

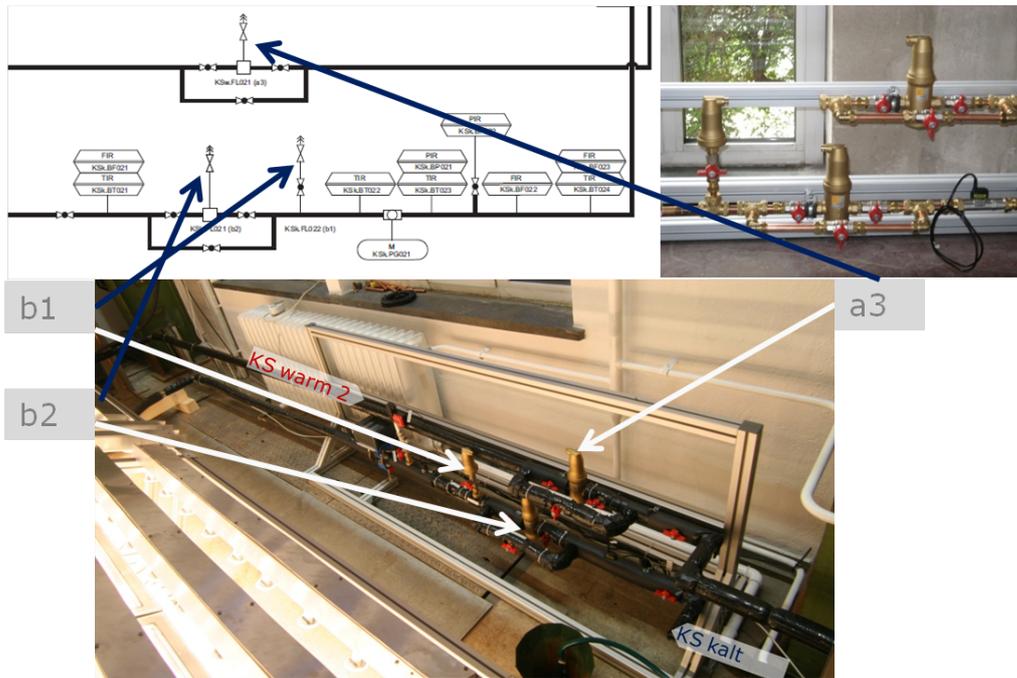


Abbildung 6.7: Einbauort Entlüfter (b1), (b2) und (a3)

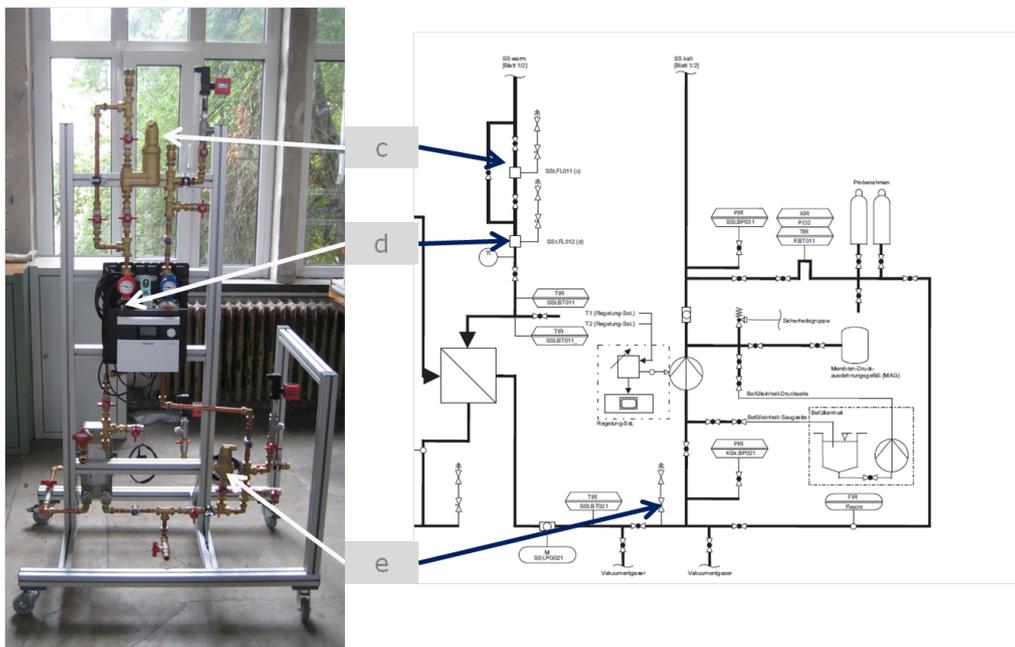


Abbildung 6.8: Einbauort Entlüfter (c), (d) und (e)

Hochpunkt angeordnet. Da diese Abscheiderbauart nicht absperrbar ist, muss der Entlüfter unbedingt außerhalb der Dampfreichweite installiert werden oder auch in praxi mit dem Bypass ausgestattet werden. An den Standorten (b1) und (b2) wird ein Schnellentlüfter und ein in der horizontalen Leitung installierter Abscheider vor dem Kollektorfeld getestet. Durch die Neigung des Feldes ergibt sich der Einbau ca. 1,35 m unterhalb des Hochpunktes. Der Abscheider mit lateraler Schnellentlüfteranordnung (c) ist ca. 1,35 m über dem Tiefpunkt der Anlage noch vor dem Wärmeübertrager angeordnet. Am Tiefpunkt nach dem Wärmeübertrager wird ein Schnellentlüfter (e) getestet.

### 6.2.5 Entgaser

Im Rahmen des Forschungsprojektes werden Vakuumentgaser mit ähnlichen Leistungsdaten von drei verschiedenen Herstellern getestet. Die Auswahl erfolgte vor allem nach den verbauten Pumpen und Angaben zum möglichen Anlagenvolumen sowie der maximal zulässigen Temperatur und dem maximal zulässigen Druck. Zu beachten ist allerdings, dass alle drei Geräte für deutlich größere Anlagenvolumen konzipiert sind so dass die sich ergebenden Entgasungsleistungen nur vergleichend auszuwerten sind. Eingebunden werden die Entgaser nach Herstellervorgaben im Bypass zwischen Wärmeübertrager und Solarpumpe am Tiefpunkt der Solaranlage. Alle Entgaser ließen sich trotz des geringen Anlagenvolumens und der relativ geringen Volumenströme einregulieren und im stationären Zustand ohne Fehlermeldungen und Warnungen betreiben. Die Entgaser werden im Folgenden mit (f1), (f2) und (f3) bezeichnet.

### 6.2.6 Messtechnik

Für die Interpretation der Versuchsergebnisse ist eine umfangreiche Messtechnik notwendig, die Volumenströme, Temperaturen und Drücke an allen relevanten Punkten in der Anlage erfasst. Um reproduzierbare Versuchsbedingungen zu erhalten ist die Vermessung des Kühlkreises erforderlich. Die vorhandenen Messstellen mit den zugehörigen Messbereichen und Genauigkeiten sind in Tabelle B.1 aufgelistet, der genaue Einbauort in Abbildung B.10 und B.11 zu erkennen.

Das in Kapitel 6.2.1 zur Messung der Strahlungsleistung des Lampenfeldes erwähnte Pyranometer ist das Modell CMP11 der Firma Kipp & Zonen. Der Vergleichssensor zur Messung der Sauerstoffkonzentration ist das Modell 311x0der Firma Orbisphere.

Die Messwerte werden von den Ahlborn Datenloggern AMR Almemo 5690-1 und AMR Almemo 8590-9 im Sekundentakt aufgezeichnet und nach dem Versuch in einer Datenbank gesichert.

### 6.2.7 Solarfluid

Die im Rahmen des Forschungsprojektes durchgeführten Versuche verwenden einerseits vollentsalztes Wasser (VE-Wasser), andererseits Tyfocor<sup>®</sup> LS der TYFOROP Chemie GmbH als Wärmeträgermedium. Die Untersuchungen mit VE-Wasser sollen als Referenz verwendet werden und als Vorstudie für die Abläufe der Versuche mit Tyfocor<sup>®</sup> LS dienen. Gewählt wurde Tyfocor<sup>®</sup> LS, da zu Beginn der Untersuchungen die Option bestand neben den Flach- auch Vakuumröhrenkollektoren zu verwenden und wegen der unterschiedlichen Wirkmechanismen von flüssigen und festen Inhibitoren das Medium nicht gewechselt werden sollte

(hoher Reinigungsaufwand und Restrisiko der Messwertverfälschung durch Restmengen bzw. -beläge). Außerdem werden zahlreiche Versuche mit Stagnationsphasen durchgeführt. Hier ist Tyfocor<sup>®</sup> LS besonders geeignet.

Beim Umstieg von Wasser auf das Frostschutzmittelgemisch ist leider eine Verdünnung mit Wasser aufgetreten, die durch die Analyse von Proben des Solarfluids durch die TYFOROP Chemie GmbH aufgedeckt werden konnte (siehe Tabelle B.2). Für die Versuche vom 08.01.2010 bis 18.05.2010 lag nur ein Fluid mit einem Glykol-Gehalt von 28 bis 33 % vor, statt der erwarteten 43 %. Grund hierfür ist gleich der erste Versuch mit Tyfocor<sup>®</sup> LS, der mit dem Entgaser (f1) durchgeführt wurde. Durch eine unzureichende Entleerung des Entgasers selbst wurden bis zu 8 l Wasser aus dem vorherigen Versuch in die Anlage gedrückt. Dies kann auch ein wichtiger Hinweis für die Praxis sein, wenn Entgaser für Solarkeisläufe mit unterschiedlichen Wärmeträgermedium eingesetzt werden sollen. Alle Versuche ab dem 31.05.2010 wurden mit einer neuen Charge Tyfocor<sup>®</sup> LS durchgeführt. Das verwendete Solarfluid ist direkt aus der Versuchsbezeichnung ablesbar. Versuche mit VE-Wasser beginnen mit W, Versuche mit verdünntem Tyfocor<sup>®</sup> LS mit G und Versuche mit reinem Tyfocor<sup>®</sup> LS mit G2.

## 6.3 Versuchsdurchführung/Auswertung

### 6.3.1 Versuchsprogramm

Im Rahmen des Forschungsprojektes sollen umfangreiche Messreihen zur Bestimmung der Leistung der in Kapitel 6.2.4 und 6.2.5 genannten Entlüfter und Entgaser durchgeführt werden. Um Erfahrungen mit der Messtechnik, der Anlagenregelung und dem Vorgehen bei der Probenahme zu sammeln, finden seit Oktober 2009 Vorversuche mit Wasser als Medium statt. Für Wasser sind die Stoffwerte und Löslichkeitskoeffizienten bekannt, so dass die Versuchsergebnisse auch interpretierbar sind (Stoffwerte für Tyfocor<sup>®</sup> LS aus Komplex A sind erst seit Mai 2011 verfügbar). Die Vorversuche dienen der Entwicklung eines detaillierten Versuchsablaufs sowie der Standardisierung aller Schalthandlungen, Regeleinriffe und eingestellten Parameter. Es finden Vorversuche für zwei Standorte der Solarstation (OG, Keller) sowie für ausgewählte Entlüfter und einen Entgaser statt.

Mit dem standardisierten Versuchsablauf werden ab Januar 2010 Versuche mit dem Medium Tyfocor<sup>®</sup> LS für alle in Tabelle 6.2 aufgelisteten Entlüfter für die drei Standorte der Solarstation (OG, EG, Keller) Versuche durchgeführt. Die drei untersuchten Entgaser werden ebenfalls für alle drei geodätischen Höhen getestet, so dass sich insgesamt 33 Standardversuche ergeben.

Um einen Referenzversuch zu erhalten, wurden für alle drei Höhenniveaus je ein Versuch ohne Entlüftungs- bzw. Entgasungseinrichtung, aber mit sonst identischen Ablauf ausgeführt. Außerdem fanden wiederholte Untersuchungen statt, die nur die Probe direkt nach der Befüllung mit und ohne Entlüfter analysieren um die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse und die Zuverlässigkeit der Gasanalytik zu zeigen und noch ein Versuch ohne aktiven Entlüfter und ohne Aufheizung des Systems.

Der Einfluss der Gasbeladung auf das Stagnationsverhalten und umgekehrt eine mögliche Entlüftung nach Stagnationsphasen wurde für mit Projektpartnern abgestimmten Entlüfterstandorten und einem Entgaser ermittelt. Standorte für die Solarstation waren EG und Keller. Diese Versuche setzen sich aus einem Standardversuch und einer sich anschließenden Stagnation zusammen. Die Standardversuche wurden in diesem Zuge bewusst wiederholt um

deren Zuverlässigkeit zu prüfen und den Einfluss der in Kapitel 6.2.7 erwähnten Verdünnung des Solarfluids zu ermitteln.

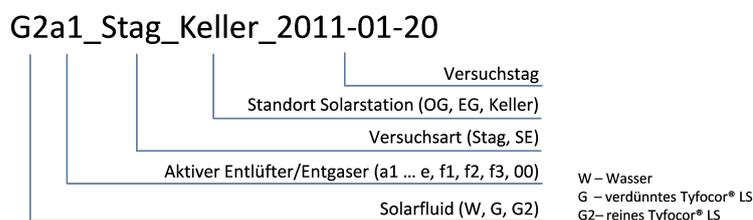


Abbildung 6.9: Versuchsbezeichnung Entlüftungs-/Entgasungsversuche an Indoor-Teststand

In Tabelle B.4 sind alle Versuche inkl. der Ergebnisse der Gasanalytik aufgelistet. Die Versuchsbezeichnung setzt sich aus dem Kürzel für das verwendete Fluid (W, G, G2), des Entlüfters oder Entgasers (a1 bis f3) und des Standortes der Solarstation zusammen (vgl. Abbildung 6.9). Wa1\_Keller ist also ein Versuch mit VE-Wasser, mit dem aktiven Entlüfter (a1) und dem Standort der Solarstation im Kellergeschoss und einer resultierenden statischen Höhe der Anlage von  $\Delta H_{ST} = 9,3 \text{ m}$ .

In Summe wurden von Oktober 2009 bis November 2011 69 Versuchstage absolviert, denen 23 Tage zur Konditionierung der Probenahmebehälter und der Analytik des Gasgehalts der entnommenen Proben hinzuzurechnen sind.

Als Methode zur Bewertung des Erfolges eines Entlüftungs- bzw. Entgasungsversuches steht nur die Entnahme von Flüssigkeitsproben mit anschließender Gasanalytik nach Abschnitt 4.2 zur Verfügung. Es wird also ausschließlich der in der Solarflüssigkeit gelöste bzw. in Form von Mikroblasen zum Entnahmepunkt transportierte Gasanteil betrachtet. Der als freie Gasblasen vorliegende Anteil hätte zum Zeitpunkt der Versuchsdurchführung nur über eine komplette Entgasung des Solarkreises bestimmt werden können, was einen enormen zeitlichen Aufwand bedeutet hätte. Die Bestimmung des Gasblasenvolumens im Solarsystem ist erst seit der Entwicklung der Gasblasenkontrolle nach Abschnitt 4.3 im März 2012 möglich.

### 6.3.2 Standardisierter Versuchsablauf

Der grundsätzliche Ablauf eines Standardversuchs ist in Abbildung 6.10 dargestellt. Es ist schematisch der Verlauf der Kollektoraustrittstemperatur  $K_{Sw.BT011}$  und des Volumenstroms im Solarkreis  $K_{Sk.BF022}$  eingezeichnet. Die Testanlage wird komplett entleert und nach einem genau definierten Ablauf über eine Druckbefüllung mit der Befüllstation BS01 Solar von SolarDiamant befüllt. Hierbei treten deutlich erhöhte Volumenströme auf. Anschließend werden alle lokalen Hochpunkte, die z. B. durch Abzweigungen für Druckmesstechnik entstehen, händisch entlüftet. Nach dem Umwälzen wird eine Nullprobe (NP) entnommen. Es folgen das Aufheizen auf eine typische Vorlauftemperatur von  $90^\circ\text{C}$  und ein stationärer Betrieb über 4 h. Nach Abstellen der Strahlungsquelle, Abkühlen und weiterem Umwälzen wird erneut eine Probe genommen (Endprobe EP\_90), so dass die Entlüftungsleistung bestimmt werden kann. Eine Vorlage für das detaillierte Vorgehen mit allen Schalthandlungen, Regeleinriffen und einzustellenden Parameter ist mit den zugehörigen Zeitspannen in Kapitel B.3

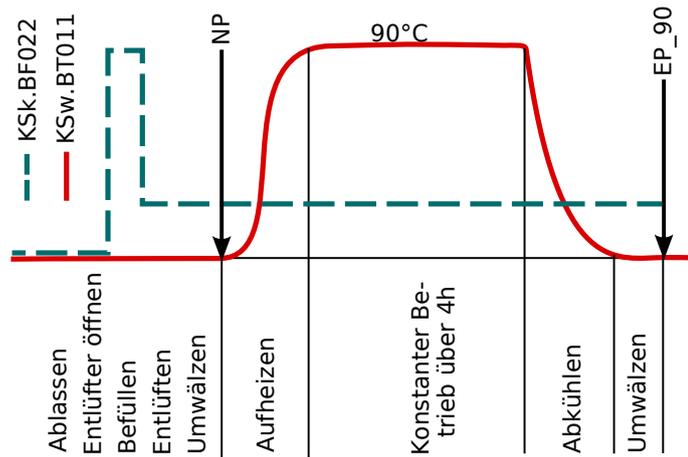


Abbildung 6.10: Schema des Versuchsablaufs – Entlüfter

zu finden. Ein kompletter Standardversuch inklusive Vor- und Nachbereitung dauert 8 bis 10 h.

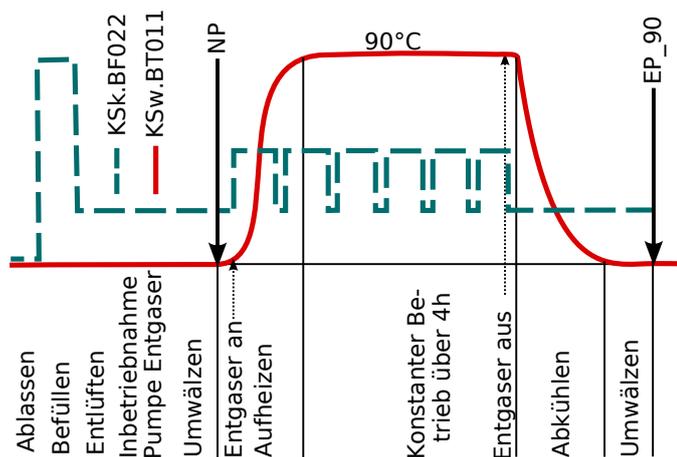


Abbildung 6.11: Schema des Versuchsablaufs – Entgaser

Das Vorgehen für die Untersuchungen mit den Entgasern ist analog (vgl. Abbildung 6.11). Als zusätzlicher Schritt ist hier die Inbetriebnahme des Entgasers durchzuführen, bei der dessen Pumpe entlüftet wird und der hydraulische Abgleich erfolgt. Nach der Nullprobe werden die Strahlungsquelle eingeschaltet und der Entgaser in den manuellen Dauerentgasungsbetrieb genommen. Der Vorteil dieses Vorgehens ist, dass der Entgaser langsam mit aufgeheizt und nicht schlagartig dem heißen Fluid ausgesetzt wird. Nachteilig ist die etwas längere Aufheizphase durch zusätzliche Wärmeverluste über den Entgasungs-zweig sowie geringe Unterschiede in der Gesamtentgasungszeit, da das Ende der Aufheizphase mit dem Erreichen eines stationären Zustandes definiert ist. Als Kollektorausstrittstemperatur werden wieder  $90\text{ }^{\circ}\text{C}$  angestrebt. Bei  $10\text{ K}$  Temperaturspreizung ergibt sich eine Eintrittstemperatur in die Entgaser von ca.  $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Diese Arbeiten also unter erschwerten Bedingungen, da Gase tendenziell eher als freie Gase am Hochpunkt der Anlage vorliegen und erst von untersättigtem Solarfluid aufgelöst werden müssen. Das Schema in Abbildung 6.11 soll den durch die Entgaserphasen erhöhten mittleren Anlagenvolumenstrom andeuten.

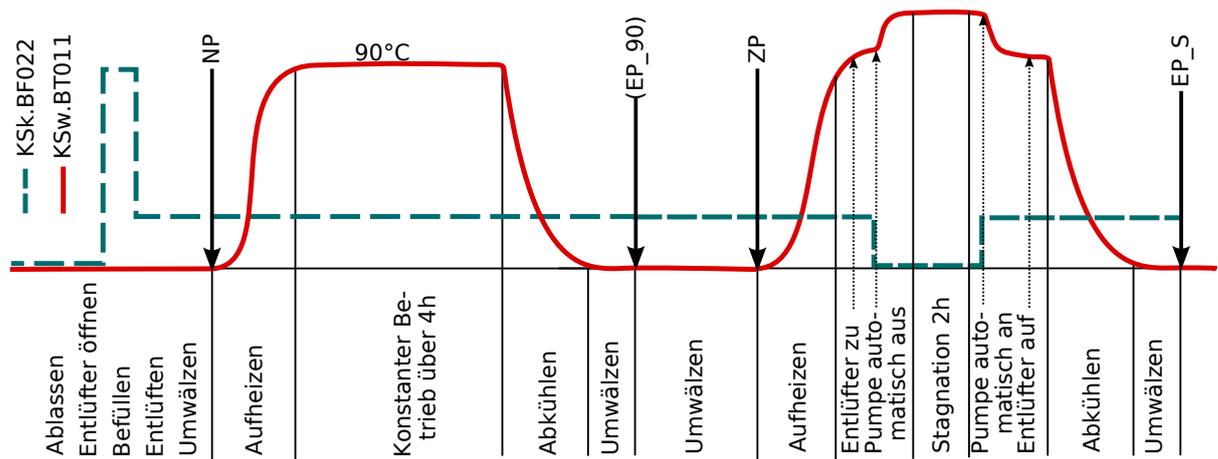


Abbildung 6.12: Schema des Versuchsablaufs – Stagnation

Ein Versuch zur Untersuchung des Stagnationseinflusses setzt sich aus einem Standardversuchtag mit Entlüfter bzw. Entgaser und einem weiteren Tag mit gezieltem Herbeiführen von Verdampfung im Kollektorfeld zusammen (siehe Abbildung 6.12). Nach dem Standardversuch wird über Nacht umgewälzt und am nächsten Tag eine Zwischenprobe (ZP) genommen. Leider schaltet sich die Solarpumpe nach einigen Stunden ab, da der Regler vom Hand- in den Automatikbetrieb wechselt. Vor der Zwischenprobe wird ca. eine Stunde umgewälzt. Im Anschluss findet die Aufheizung des Kollektorfeldes statt bis zur automatischen Abschaltung der Solarpumpe durch die Regelung wegen Überschreitung der maximalen Kollektortemperatur von  $105\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Das Kollektorfeld heizt sich unter Bildung eines Dampfpolsters auf ca.  $140\text{ }^{\circ}\text{C}$  auf. Nach dem Abschalten der Solarpumpe wird über einen Reglerausgang des Messwerterfassungssystems die Reglerkonstante  $RK$  von 10 auf 7 reduziert um die Dampfreichweite und die Stillstandstemperatur zu reduzieren und so die Messtechnik vor Überhitzung zu schützen. Wichtig ist außerdem das rechtzeitige Abtrennen der Entlüfter innerhalb der Dampfreichweite sobald am Kollektoraustritt eine Temperatur von  $90\text{ }^{\circ}\text{C}$  überschritten wird und das Zuschalten nach Unterschreiten dieser Grenze. Nach dem Abschalten des Lampenfeldes ( $RK = 0$ ) geht die Solarpumpe automatisch wieder in Betrieb, der Solarkreis kann abgekühlt und umgewälzt werden. Abschließend erfolgt eine Endprobe nach Stagnation ( $EP\_S$ ).

In Abbildung B.12 bis B.14 sind exemplarisch die Versuchsabläufe mit realen Messdaten dargestellt.

### 6.3.3 Vorversuche mit VE-Wasser

Wichtigstes Ziel der durchgeführten Untersuchungen ist es eine Aussage zur Entlüftung- bzw. Entgasungsleistung zu erhalten, d. h. die bestimmten Gasgehalte vor und nach dem Versuch zu vergleichen ( $NP$  und  $EP\_90$ ). Um die in Tabelle B.4 aufgelisteten Ergebnisse der Gasanalytik anschaulich darstellen zu können, sind die Werte in ein Diagramm eingezeichnet wurden (vgl. Abbildung 6.13). Die Balken sind über die eingetragene Versuchsbezeichnung zuordenbar. Im oberen Teil des Diagramms sieht man die eingezeichneten Konzentrationen von Stickstoff im Lösungsmittel. Der Beginn des Pfeils ist der Messwert der Nullprobe ( $NP$ ) und das Pfeilende zeigt den Wert der Endprobe ( $EP\_90$ ) an. Ein nach unten zeigender Pfeil bedeutet also, dass die Gaskonzentration im Lösungsmittel mutmaßlich durch Entlüftung abgenommen hat, ein

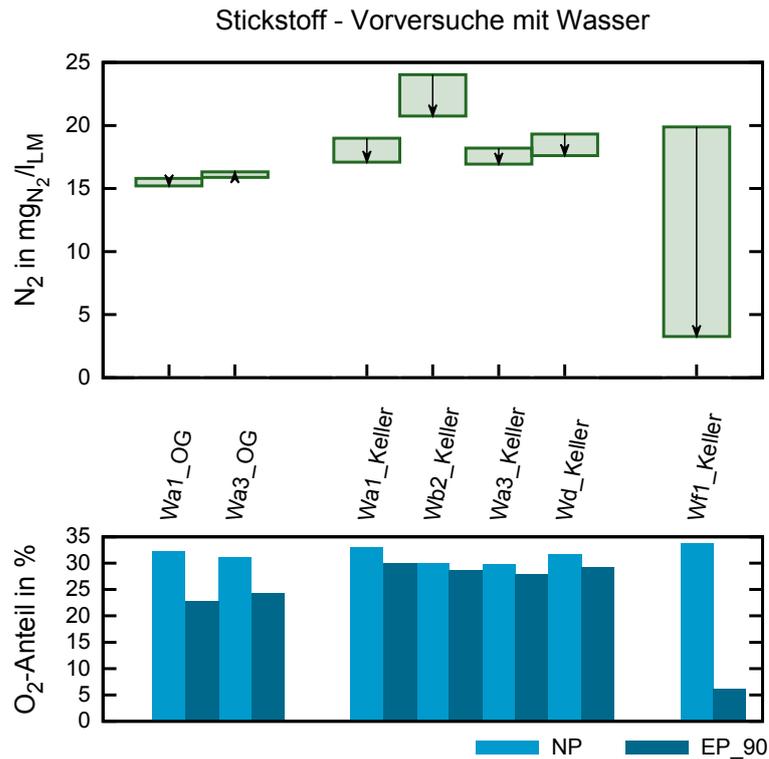


Abbildung 6.13: Stickstoffkonzentration im LM (oben) und Masseanteil Sauerstoff  $\zeta_{O_2}$  (unten) der Null- und Endproben für Wasser als Solarfluid

nach oben zeigender Pfeil weist auf eine Aufladung mit zum Zeitpunkt der Nullprobe freien Gasen hin.

In allen Nullproben lag die Stickstoffkonzentration deutlich über den in Fernwärmenetzen üblichen Grenzwert von  $10 \text{ mg}_{N_2}/l_{H_2O}$  so dass von einem Entlüftungsbedarf ausgegangen werden kann. Die Nullprobe für den Versuch *Wb2\_Keller* liegt deutlich über den anderen Ausgangswerten, so dass hier mit einem Artefakt zu rechnen ist. In allen Entlüfterversuchen mit großer geodätischer Höhe ist eine Entlüftung nachweisbar. Die Versuche mit geringer statischer Höhe zeigen fast keine Änderung in der Stickstoffkonzentration. Der Entgaserversuch *Wf1\_Keller* zeigt eine starke Verringerung des Stickstoffgehaltes sicher unter den vorgeschlagenen Grenzwert.

Im unteren Diagrammteil der Abbildung 6.13 ist der Masseanteil Sauerstoff mit  $\zeta_{O_2} = m_{O_2}/(m_{N_2} + m_{O_2})$  jeweils für die Null- und Endprobe aufgetragen (NP – hellblau, EP\_90 – dunkelblau). Diese Darstellung ermöglicht es das unterschiedliche Verhalten von Sauerstoff und Stickstoff zu veranschaulichen. Ein Absinken von  $\zeta_{O_2}$  wäre mit der chemischen Bindung von Sauerstoff, bzw. der bevorzugten Abführung über die Entlüfter bzw. Entgaser zu erklären. Der Hauptanteil wird hier bei der Korrosion liegen. Die zuerst durchgeführten Versuche im Obergeschoss weisen auch das deutlichste Absinken des Sauerstoffanteils auf, was in einer neu errichteten Anlage auch zu erwarten ist. Im Entgaserversuch wird der Sauerstoff fast vollständig verbraucht. Dass die Sauerstoff-Masseanteile in der Nullprobe über den für Luft gültigen 23,14 % liegen, ist mit der höheren Löslichkeit in Wasser von Sauerstoff im Vergleich zu Stickstoff zu erklären (siehe Abbildung 2.1).

Am Beispiel der Versuche *Wa1\_Keller* und *Wa1\_OG* soll eine detaillierte Auswertung und Interpretation der Versuchsergebnisse durchgeführt werden (siehe Abbildung 6.14 und 6.15).

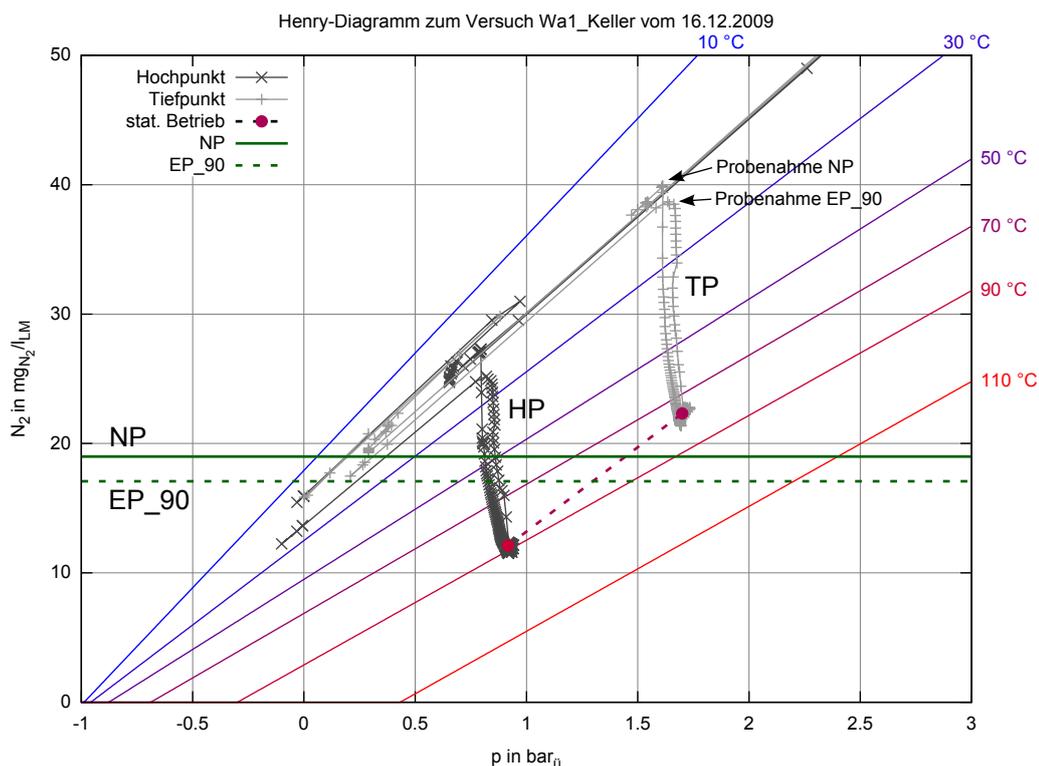


Abbildung 6.14: Ergebnis eines ausgewählten Entlüfterversuch Wa1\_Keller  $H_{ST} = 9,3 \text{ m}$  im Henry-Diagramm für die max. Löslichkeit von Stickstoff in Wasser (Annahme: Luftatmosphäre)

Grundlage bildet das in Abschnitt 2 eingeführte Henry-Diagramm. In das Diagramm sind als horizontale Linien grün die Konzentration von Stickstoff in der Nullprobe und grün gestrichelt die der Endprobe eingetragen. Das Diagramm ist so zu lesen:

- Alle Wertepaare der Netzparameter Druck und Temperatur auf den Isothermen, die unterhalb des eingetragenen Messwertes liegen sind bezüglich Bildung freier Gasblasen kritisch.
- Alle Wertepaare der Netzparameter Druck und Temperatur auf den Isothermen, die oberhalb des eingetragenen Messwertes liegen sind bezüglich Bildung freier Gasblasen unkritisch.

Außerdem sind für die Zweiminuten-Mittelwerte der Druck-Temperatur-Paare am Hoch- und Tiefpunkt der Anlage die maximalen Löslichkeiten (hell- und dunkelgrau) eingetragen. Ausgehend vom Umgebungszustand bei  $0 \text{ bar}_ü$  und ca.  $25 \text{ °C}$  steigt bei der Befüllung der Druck bis auf  $4 \text{ bar}_ü \text{ an}^1$  und damit die maximal mögliche Stickstoffkonzentration. Die Nullprobe enthält bereits mehr Stickstoff als im Umgebungszustand maximal möglich (ca.  $13,5 \text{ mg}_{N_2}/l_{LM}$ ), es fand während des Befüllvorganges also eine Aufladung statt, auch wenn diese weit unter dem maximal möglichen Wert zurück bleibt. Mit dem Aufheizen des Solarkreises sinkt die Stickstofflöslichkeit deutlich ab. Der Mittelwert über den vierstündigen stationären Betrieb bei ca.  $90 \text{ °C}$  ist für den Hoch- und Tiefpunkt jeweils als ausgefüllter Kreis eingezeichnet. In dieser Versuchsphase bewegt sich die maximale Löslichkeit durch die Umwälzung zwischen diesen beiden Punkten hin und her. Bei einer Ausgangsbeladung für den Versuch Wa1\_Keller von ca.  $19 \text{ mg}_{N_2}/l_{LM}$  (NP) liegt im Betrieb am Hochpunkt am Entlüfterstandort freier Stickstoff vor. Am Tiefpunkt der Anlage kann die zum Zeitpunkt der Nullprobe im Fluid vorliegende Stickstoffkonzentration theoretisch aufgenommen werden. Nach dem stationären Betrieb

<sup>1</sup>Hier aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

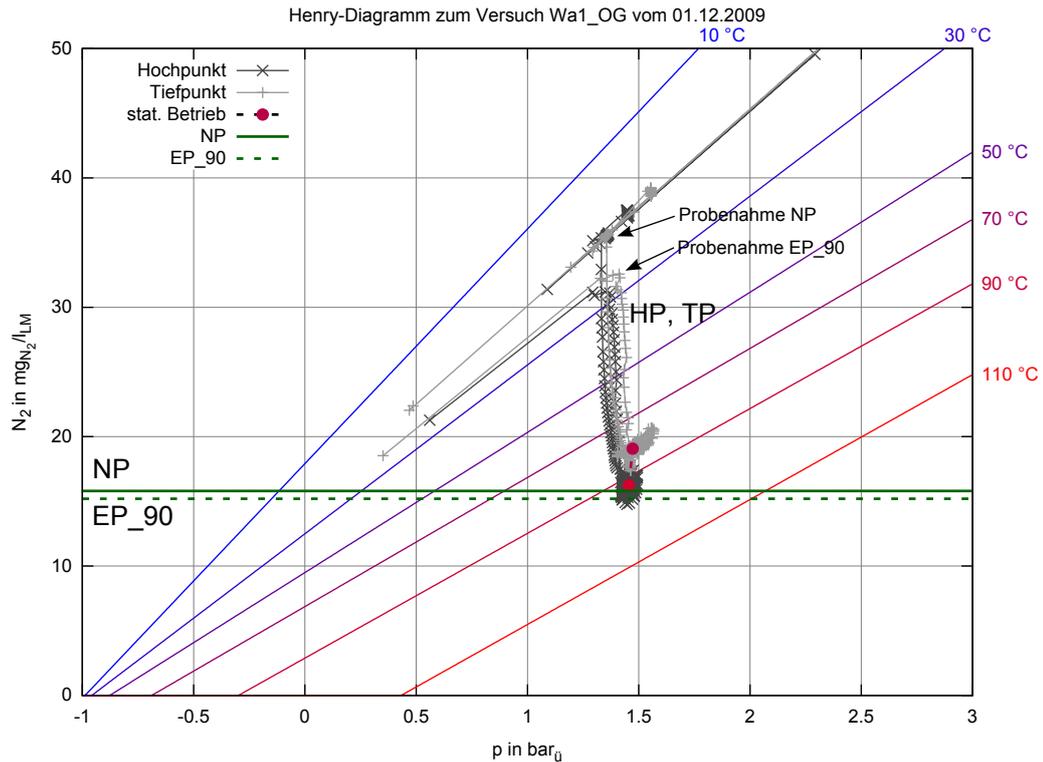


Abbildung 6.15: Ergebnis eines ausgewählten Entlüfterversuch Wa1\_OG  $H_{ST} = 1,2$  m im Henry-Diagramm für die maximale Löslichkeit von Stickstoff in Wasser (Annahme: Luftatmosphäre)

wird der Solarkreis wieder auf Umgebungstemperatur abgekühlt und nach dem Umwälzen die Endprobe genommen. Da hier die Stickstoffkonzentration mit ca.  $17 \text{ mgN}_2/\text{l}_{\text{LM}}$  geringer ist als die der Nullprobe kann von einer tatsächlich erfolgten Entlüftung ausgegangen werden. Der Endwert bleibt aber deutlich über der theoretisch minimal möglichen Stickstoffkonzentration von  $12 \text{ mgN}_2/\text{l}_{\text{LM}}$ . Nach der Endprobe wird die Anlage drucklos gemacht, d. h. am Hochpunkt herrscht wieder ungefähr Umgebungsdruck. Zu den Zeitpunkten der Probenahme liegt die maximale Stickstofflöslichkeit deutlich über den später mit der Gasanalytik ermittelten Konzentrationen. Dies ist Voraussetzung dafür, dass der gesamte in der Anlage befindliche Stickstoff wieder in Lösung gegangen ist und so von der Probe erfasst werden kann.

Das analoge Diagramm für den Versuch Wa1\_OG mit geringer statischer Anlagenhöhe zeigt, dass die Löslichkeitsgrenze nur minimal unterschritten wird und so keine Entlüftung zu erwarten ist. Die Endprobe liegt hier auch in gleicher Größenordnung wie die Nullprobe (vgl. Abbildung 6.15). Auffallend ist bei direktem Vergleich mit den Gasgehalt der Endproben von Wa1\_Keller die bei Wa1\_OG geringere Gasbeladung, die offenkundig mit der geringeren statischen Anlagenhöhe korrespondiert.

### 6.3.4 Versuche bei Standardbetrieb

#### 6.3.4.1 Entlüfter

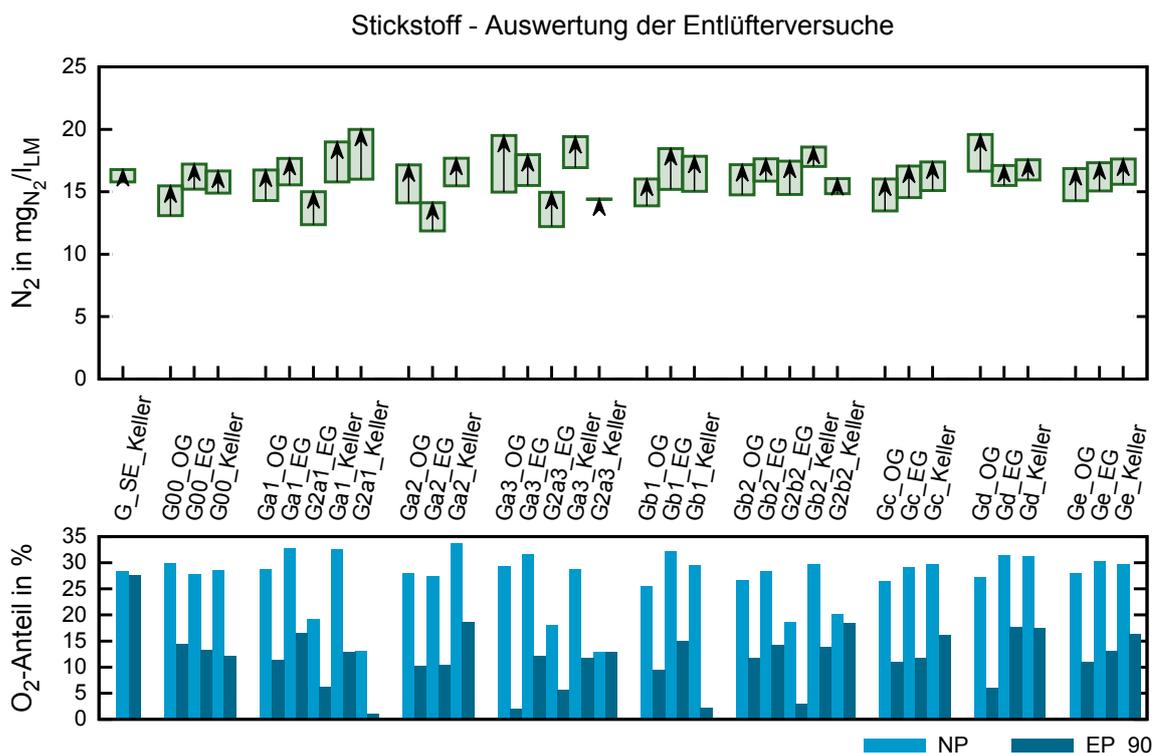


Abbildung 6.16: Stickstoffkonzentration im LM (oben) und Masseanteil Sauerstoff  $\zeta_{O_2}$  (unten) der Null- und Endproben für die Entlüfterversuche mit Wasser-Frostschutzmittelgemisch

In Abbildung 6.16 sind die Analyseergebnisse für alle untersuchten Entlüfterstandorte mit Tyfocor<sup>®</sup> LS (G2) bzw. dessen Verdünnung (G) dargestellt. Die Sortierung ist so gewählt, dass die Versuche zu einem Entlüfter gruppiert sind und jeweils von links nach rechts die statische Höhe des Versuchskreises steigt. Die Entlüfter-Versuche zeigen durchweg eine Aufladung mit Stickstoff, allerdings bei deutlich geringerer Ausgangsbeladung als beim Medium Wasser. Die Stickstoffbeladung in der Nullprobe ist tendenziell für Versuche mit reinem Tyfocor<sup>®</sup> LS (G2) leicht geringer als für Versuche mit dem verdünnten Solarfluid (G). In allen Versuchen sank die Sauerstoffkonzentration während der Durchführung deutlich um ca. 50 % ab. Einzige Ausnahme ist der Versuch G\_SE\_Keller, der ohne Aufheizung des Mediums stattfand. Außerdem wird zumindest für die Entlüfterstandorte (a1), (c) und (e) ein Zusammenhang der Stickstoffkonzentration in der Nullprobe mit der statischen Anlagenhöhe deutlich. Die maximale Löslichkeit bei Umgebungsbedingungen (0 bar<sub>ü</sub>, 25 °C) beträgt für Tyfocor<sup>®</sup> LS ca. 8,5 mgN<sub>2</sub>/l<sub>LM</sub>. Die Gaskonzentration in den Nullproben liegt bereits deutlich über diesem Wert. Es müssen also während des Befüllens ähnlich wie bei den Wasserversuchen Gase aufgelöst worden sein. In allen Versuchen steigt unabhängig von Standort oder Bauart der Entlüfter die Stickstoffkonzentration zwischen Null- und Endprobe an. Dies gilt auch für die Versuche in denen alle Entlüfter geschlossen sind (G\_SE\_Keller, G00\_...).

Der Verlauf der maximalen Löslichkeit soll beispielhaft für den Versuch G2a1\_Keller (vgl. Abbildung 6.17) anhand des Henry-Diagramms analysiert werden. Es handelt sich um einen Versuch mit reinem Tyfocor<sup>®</sup> LS, dem Standardentlüfter (a1) am Hochpunkt der Anlage und dem Solarkreis mit großer geodätischer Höhe. Der Versuch beginnt bei Umgebungsbedingungen (0 bar<sub>ü</sub> und ca. 20 °C). Während des Entleerens tritt kurzzeitig ein Unterdruck am Hochpunkt auf, der durch das Öffnen der Entleerung am Tiefpunkt vor dem Öffnen des Entlüfters (a1) entsteht. Im Anschluss erfolgt die Druckbefüllung (mit 4 bar<sub>ü</sub> an Druckseite der

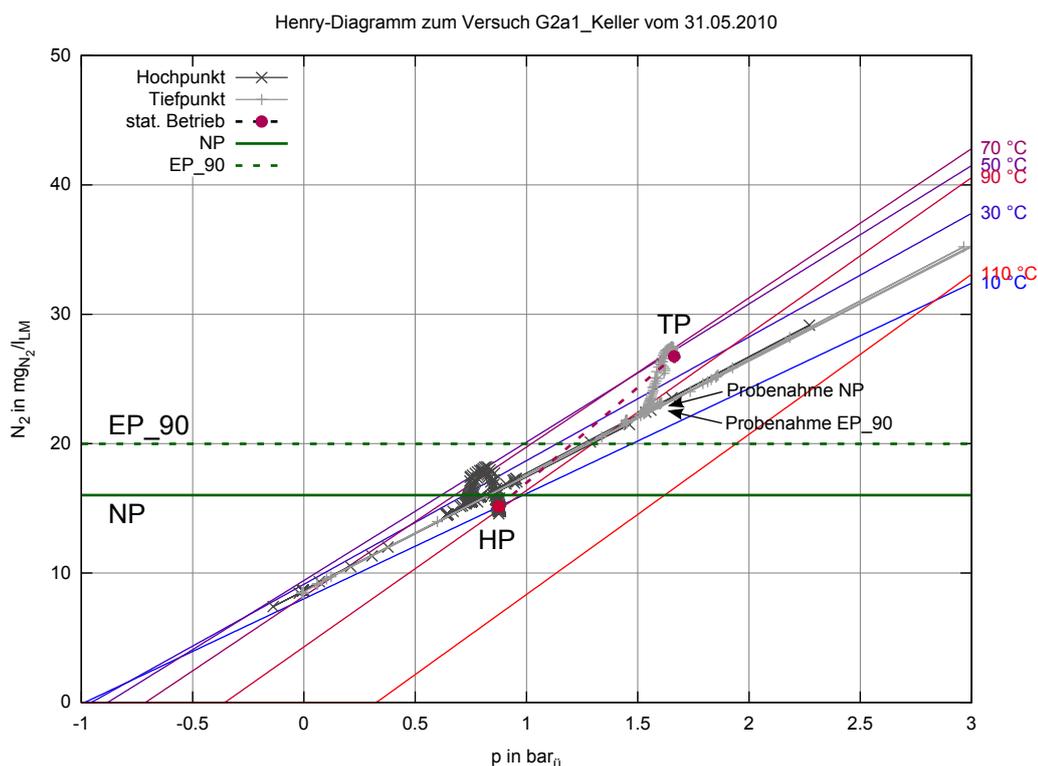


Abbildung 6.17: Ergebnis eines ausgewählten Entlüfterversuch G2a1\_Keller  $H_{ST} = 9,3$  m im Henry-Diagramm für die maximale Löslichkeit von Stickstoff in Tyfocor<sup>®</sup> LS (Annahme: Luftatmosphäre)

Befüllstation), die Grundentlüftung der lokalen Hochpunkte, das Einstellen des Betriebsdruckes und das Umwälzen des Fluids. Jetzt wird die Nullprobe entnommen, die mit  $16,0 \text{ mg}_{\text{N}_2}/\text{l}_{\text{LM}}$  wie in allen anderen Versuchen auch eine deutlich höhere Konzentration aufweist als im Umgebungszustand maximal möglich wäre. Der Solarkreis wird anschließend auf  $90^\circ\text{C}$  aufgeheizt. Dabei steigt am Hochpunkt der Anlage die maximale Löslichkeit bis ca.  $50^\circ\text{C}$  leicht an und sinkt dann bis  $90^\circ\text{C}$  wieder auf den Ausgangswert ab. Die Stickstoffkonzentration in der Nullprobe liegt in der Größenordnung von der während des gesamten Versuchs am Hochpunkt vorliegenden maximalen Löslichkeit  $c_{\text{N}_2, \text{max}}$ . Daher ist dieser Messwert kritisch zu betrachten da dies ein Hinweis auf noch nicht gelöste Gase während der Nullprobe ist (vgl. Kapitel 4.2).

Am Tiefpunkt der Anlage steigt die maximale Löslichkeit während der Aufheizung kontinuierlich an. Das Solarfluid wird durch das Umwälzen mit der Solarpumpe zwischen Hoch- und Tiefpunkt hin und her gefördert wodurch sich die Löslichkeit ungefähr auf der Geraden zwischen den zwei ausgefüllten Punkten im Diagramm bewegt. Es zeigt sich, dass die völlig anderen Stoffdaten im Bezug auf die Gaslöslichkeit von Tyfocor<sup>®</sup> LS im Vergleich zu Wasser direkte Auswirkungen auf die Möglichkeit einer Entlüftung des Solarkreises haben. Bei Wasser sinkt die Gaslöslichkeit im betrachteten Druck- und Temperaturbereich während des Aufheizens deutlich ab. Für Tyfocor<sup>®</sup> LS bleibt sie dagegen fast konstant, bzw. steigt am Tiefpunkt sogar an.

Die Endprobe weist mit  $20,0 \text{ mg}_{\text{N}_2}/\text{l}_{\text{LM}}$  eine spürbar höhere Stickstoffkonzentration auf. Diese Aufladung des Solarfluids mit Stickstoff zwischen Null- und Endprobe ist mit dem Auflösen von Luftblasen während des Versuchs zu erklären. Eine Ursache dieser Luftblasen könnte sein, dass nach dem Befüllvorgang z. B. durch die höhere Viskosität deutlich mehr Luft als bei den Versuchen mit Wasser im System verbleibt. Tyfocor<sup>®</sup> LS weist im Vergleich zu Wasser

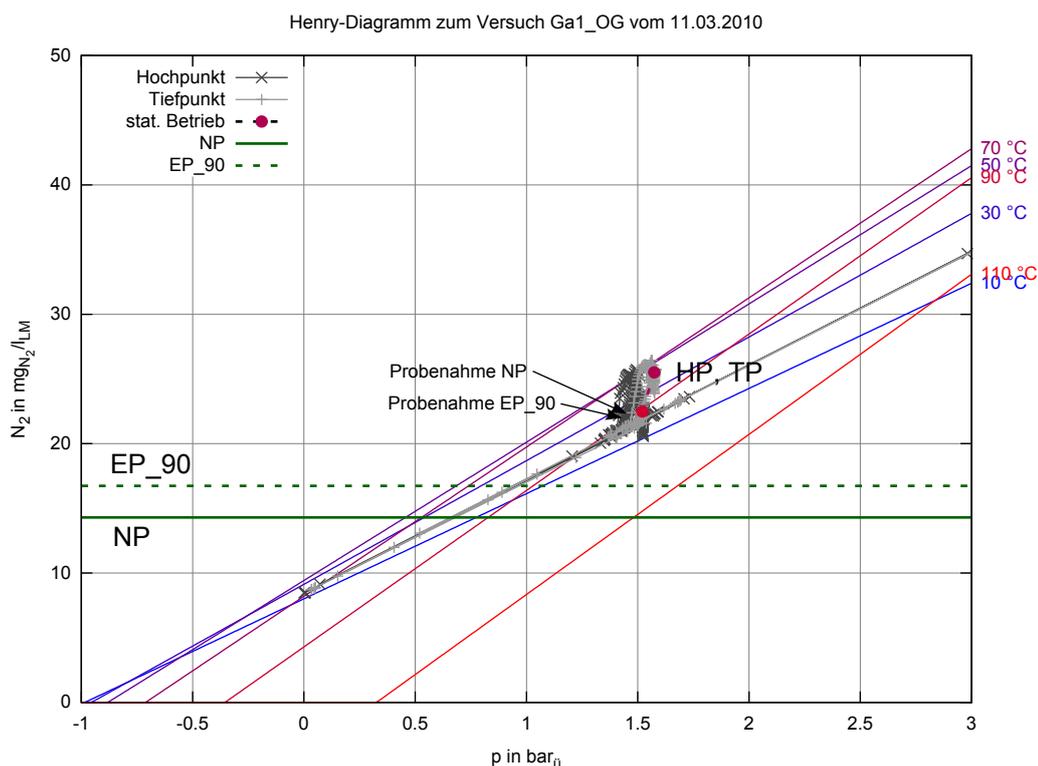


Abbildung 6.18: Ergebnis eines ausgewählten Entlüfterversuch Ga1\_OG  $H_{ST} = 1,2$  m im Henry-Diagramm für die maximale Löslichkeit von Stickstoff in Tyfocor<sup>®</sup> LS (Annahme: Luftatmosphäre)

auch deutlich günstigere Eigenschaften auf, um diese Luft bei erhöhten Temperaturen lösen zu können. Interessant ist, dass sich ähnlich wie bei den Vorversuchen mit VE-Wasser die Endprobe maximal bei einem Wert einpegelt, der der Stickstofflöslichkeit bei ca. 2/3 der Anlagenhöhe entspricht.

Als Beispiel für eine Anlage mit geringer statische Höhe ist in Abbildung 6.18 der Versuch Ga1\_OG dargestellt. Die Drücke im stationären Zustand unterscheiden sich zwischen Hoch- und Tiefpunkt nur in geringem Maße. Da sich aufgrund des besonderen Verhaltens von Tyfocor<sup>®</sup> LS die Löslichkeit von Stickstoff bei der Aufheizung von 20 auf 90 °C nur minimal ändert, ist nicht mit einer Entlüftung zu rechnen. Die in der Nullprobe gemessene Gaskonzentration müsste theoretisch während des gesamten Versuchs in der gesamten Anlage im Fluid lösbar sein. Die Endprobe liegt mit  $16,7 \text{ mg}_{\text{N}_2}/\text{l}_{\text{LM}}$  dennoch über der Nullprobe von  $14,3 \text{ mg}_{\text{N}_2}/\text{l}_{\text{LM}}$ . Das deutet darauf hin, dass die Umwälzzeiten vor der Nullprobe zu kurz gewählt sind, so dass sich noch kein stabiler Wert für die Stickstoffkonzentration eingestellt hat. Hier wären Untersuchungen zur Dynamik bei der De- und Absorption von Stickstoff und Sauerstoff in Solarfluiden zur weiteren Interpretation hilfreich.

### 6.3.4.2 Entgaser

In Abbildung 6.19 sind die Ergebnisse der Gasanalytik für die Versuche mit den Entgasern (f1), (f2) und (f3) gruppiert nach der statischen Höhe des Solarkreises dargestellt. Es wird deutlich, dass die Entgaser für alle Schaltungsvarianten des Solarkreises die Stickstoffkonzentration stark

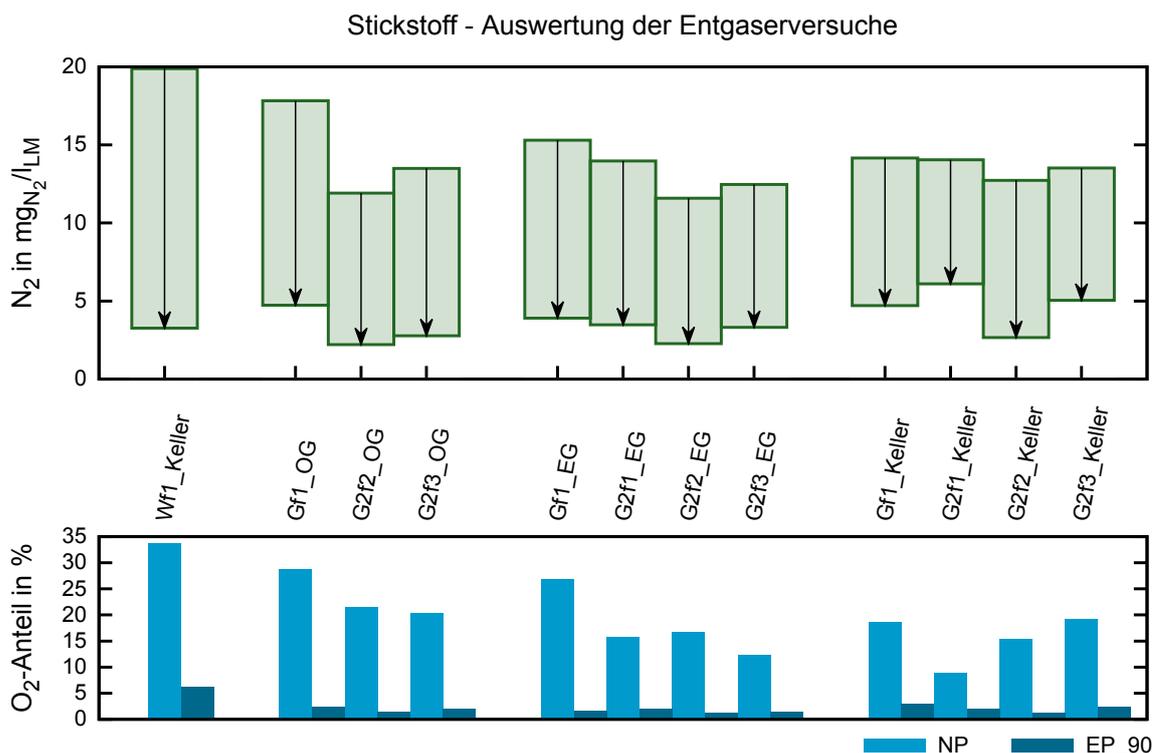


Abbildung 6.19: Stickstoffkonzentration im LM (oben) und Masseanteil Sauerstoff  $\zeta_{O_2}$  (unten) der Null- und Endproben für die Entgaserversuche mit Wasser-Frostschutzmittelgemisch

absenken können und damit den sicheren Betrieb einer Solaranlage mit ähnlichen Verhältnissen wie der Teststand garantieren können. Die Stickstoffbeladung in der Nullprobe ist ähnlich wie bei den Entlüfterversuchen für Versuche mit reinem Tyfocor<sup>®</sup> LS (G2) tendenziell leicht geringer als für Versuche mit dem verdünnten Solarfluid (G). Die Endproben aller Entgaser liegen in der gleichen Größenordnung, wobei der Entgaser (f2) die leicht besseren Ergebnisse liefert. Mit der statischen Höhe steigen tendenziell die Stickstoffkonzentrationen in der Endprobe an. Dies ist ein Hinweis darauf, dass für die Varianten mit der Solarstation im Kellergeschoss noch nicht die durch den Entgaser minimal mögliche Konzentration erreicht wurde. In Abbildung B.16 ist das vom Entgaser (f1) abgeschiedene Luftvolumen über dem Versuchszeitraum für den Versuch G2f1\_Keller aufgetragen. Die Messung fand mittels eines vollständig mit Wasser aufgezogenen Messzylinders statt, in den über einen Schlauch die vom Abscheider des Entgasers abgeführte Luft geleitet wurde. Dies ermöglicht es den zeitlichen Verlauf der Entgasung zu erfassen und das abgeschiedene Gasvolumen grob abzuschätzen. Es wird deutlich, dass für diesen Versuch noch kein Plateau erreicht wurde, also bei fortlaufendem Betrieb eine weitere Reduktion von Gasen in der Anlage erreicht werden könnte.

Im unteren Teil der Abbildung 6.19 ist wieder der Massenanteil des Sauerstoffs  $\zeta_{O_2}$  dargestellt. Dieser sinkt zwischen Null- und Endprobe stark ab, was bedeutet, dass der Sauerstoff entweder bevorzugt abgeschieden, über Korrosion abgebaut oder vom Solarfluid chemisch gebunden wird. Auffällig sind die Unterschiede der Sauerstoffanteile zwischen den einzelnen Nullproben, die deutlicher ausgeprägt sind als bei den Entlüfterversuchen. Es sind mehrere Ursachen denkbar. Ein Verbleiben von bereits entgastem Fluid im Vakuumbehälter des Entgasers oder auftretende Korrosion vor der Nullprobe wären möglich. Dies ist aber mit dem gewählten Versuchsablauf und den nach Versuchsdatum sortierten Analyseergebnissen aus Abbildung B.15 unwahrscheinlich. Es ist eher ein Zusammenhang mit dem Fluidwechsel von verdünntem zu

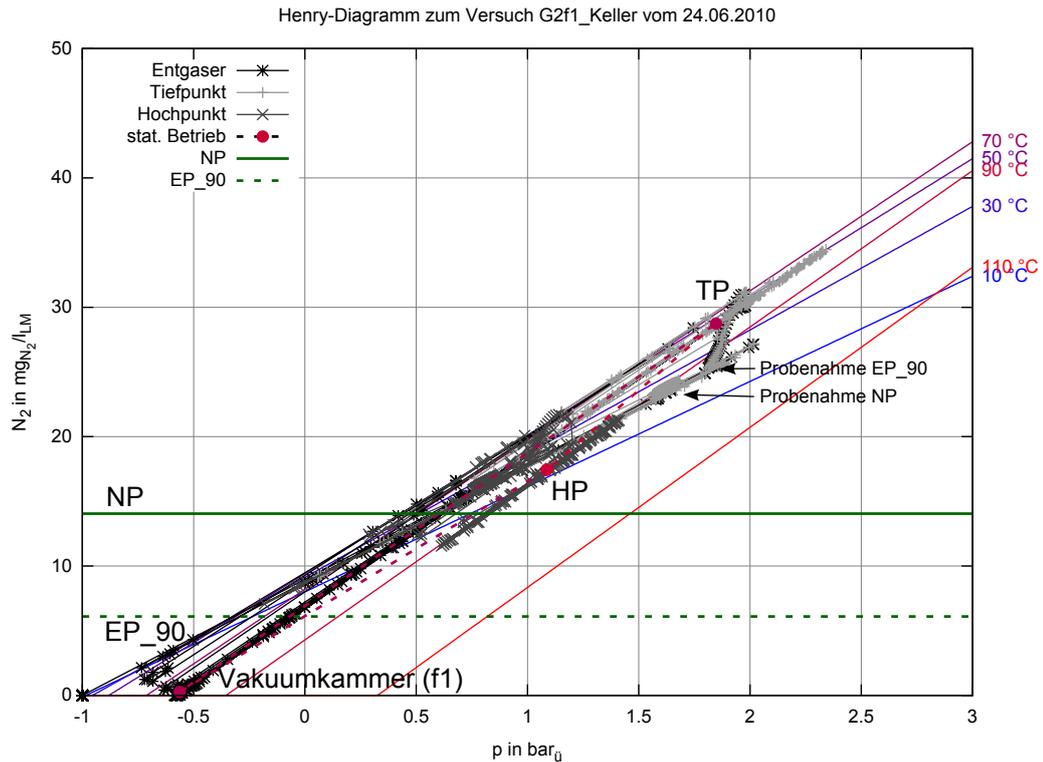


Abbildung 6.20: Ergebnis eines ausgewählten Entgaserversuchs G2f1\_Keller  $H_{ST} = 9,3$  m im Henry-Diagramm für die maximale Löslichkeit von Stickstoff in Tyfocor<sup>®</sup> LS (Annahme: Luftatmosphäre)

reinem Tyfocor<sup>®</sup> LS und den Versuchen zur Stagnation zu vermuten, die abwechselnd mit den Entgaserversuchen stattfanden.

In Abbildung 6.19 ist zusätzlich der Vorversuch Wf1\_Keller mit Wasser als Medium eingezeichnet. Der Entgaser (f1) konnte ausgehend von einer höheren Stickstoffkonzentration in der Nullprobe während der identischen Versuchszeit den Gasgehalt etwas weiter senken als bei Versuchen mit Tyfocor<sup>®</sup> LS. Dagegen ist der Masseanteil an Sauerstoff  $\zeta_{O_2}$  etwas weniger gesunken. Dies ist Indiz für die Wirkung der Inhibierung im Tyfocor LS.

Für den Entgaser (f1) war es möglich den Druck in der Vakuammer zu messen. Gemeinsam mit der Temperaturmessung in der Nähe des Entgasereintritts (SSt.BT021) kann die maximale Löslichkeit für Stickstoff bestimmt werden. Diese Zustandspunkte sind zusätzlich in das Henry-Diagramm in Abbildung 6.20 eingezeichnet (schwarze Sterne). Es ist zu sehen, dass in der Vakuammer bei ca.  $-0,5$  bar<sub>u</sub> Unterdruck gerade der Siedezustand des Fluids bei den vorherrschenden  $80$  °C erreicht wird und damit die Löslichkeit für Gase auf Null sinkt. Die freiwerdenden Gase können über den Abscheider des Entgasers abgeführt werden. Das Erreichen des theoretischen Gasgehalts am Punkt Vakuammer (f1) wird dabei durch eine gewisse Absorption von Gas während der Ausschubtakt sowie der dieser Zeit unvollständig stattfindende Entgasung limitiert. In den ca. 5,5 Betriebsstunden kann die Gaskonzentration von  $14,0$  auf  $6,1$  mg<sub>N<sub>2</sub></sub>/l<sub>LM</sub> gesenkt werden. Das Solarfluid zirkuliert kontinuierlich zwischen den mit roten Kreisen markierten Zustandspunkten am Tiefpunkt, Hochpunkt und Entgaser. Es ist zu beachten, dass das dargestellte Henry-Diagramm von einem Verhältnis Stickstoff zu Sauerstoff wie in der Umgebungsluft ausgeht. Da der Massenanteil des Sauerstoffs während des Versuchs gegen Null geht, müssten die Isothermen während des Versuchs einen etwas steileren Verlauf annehmen.

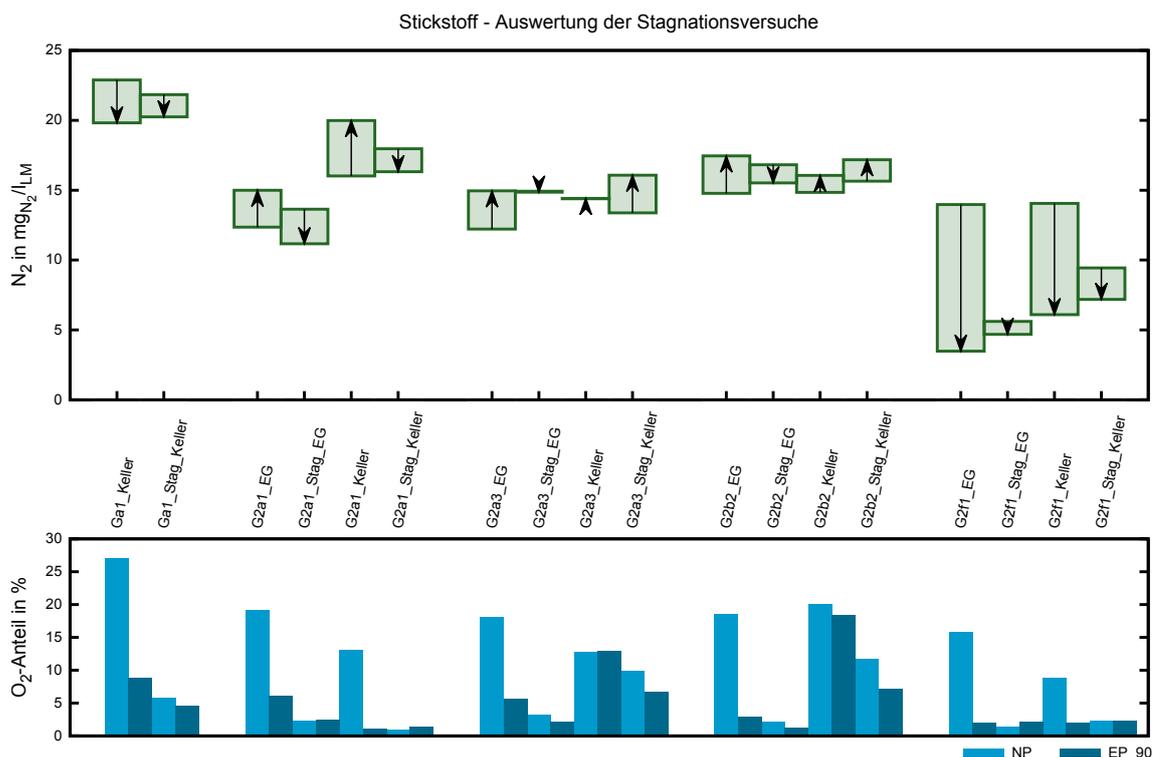


Abbildung 6.21: Stickstoffkonzentration im LM (oben) und Masseanteil Sauerstoff  $\zeta_{O_2}$  (unten) der Null- und Endproben (NP, EP\_90, ZP, EP\_Stag) für die Stagnationsversuche mit Wasser-Frostschutzmittelgemisch

### 6.3.5 Versuche mit Stagnation

Um eine Reduktion der Gaskonzentration mittels Entlüftern erreichen zu können, sind freie Gase am Entlüfterstandort notwendig. Für das Solarfluid Tyfocor<sup>®</sup> LS bleibt bei einem typischen Gesamtdruck am Hochpunkt einer Solaranlage von 1 bar<sub>ü</sub> die maximale Löslichkeit von Stickstoff bei einer Aufheizung von 10 auf 90 °C nahezu konstant. Daher bestand die Idee den Stagnationszustand, in dem beim Erreichen des Siedepunktes von einem Teil des Solarfluids alle vorher gelösten Gase frei werden, zu verwenden um eine Entlüftung zu erreichen. Das heißt dass die frei gewordene Luft nach dem Anspringen der Solarpumpe zum Entlüfter transportiert wird bevor durch die geringere Medientemperatur die Gase wieder in Lösung gegangen sind. Im Bereich der Dampfreichweite müssen im Betrieb einer realen Solaranlage die Entlüfter unbedingt geschlossen sein um Ausdampfungen zu verhindern. Für den Teststand heißt das, dass der Entlüfter (a1) beim Überschreiten von 90 °C abgesperrt werden muss und nach der Stagnation beim unterschreiten dieser Temperatur händisch wieder zu öffnen ist. Die anderen untersuchten Entlüfter liegen für die eingestellten Parameter außerhalb der Dampfreichweite und können geöffnet bleiben. In realen Anlagen ist ein händisches Öffnen und Schließen nicht praktikabel und auch die Entlüfterstandorte (a3) und (b2) sind nicht prinzipiell sicher vor Dampf.

Die Analyseergebnisse sind in Abbildung 6.21 dargestellt. Entsprechend dem in Kapitel 6.3.1 beschriebenen Versuchsablauf findet immer ein Standardversuch und anschließend ein Stagnationsversuch statt. Diese Paare sind in Abbildung 6.21 nebeneinander eingezeichnet und nach dem verwendeten Entlüfter gruppiert. Es zeigt sich ein uneinheitliches Bild. Eine wirkliche Reduktion der Stickstoffkonzentration zwischen der Nullprobe des Standardversuchs und der

Endprobe des Stagnationsversuchs ist nur für bei G2a1\_EG/G2a1\_Stag\_EG und den Entgaserversuchen zu erkennen. Bei diesen weist aber die Zwischenprobe schon einen deutlich höheren Wert auf als die Endprobe des Standardversuchs, was dahingehend unverständlich ist, dass der Solarkreis zwischen EP\_90 und ZP komplett abgesperrt ist.

Beim Versuch Ga1\_Keller/Ga1\_Stag\_Keller mit dem leicht verdünnten Tyfocor<sup>®</sup> LS liegt eine ungewöhnlich hohe Stickstoffkonzentration in der Nullprobe vor. Es gibt Hinweise auf Probleme bei der Befüllung der Anlage und damit vielen verbliebenen Luftpolstern. Zum Beispiel konnte die Solarpumpe nur 2/3 des sonst möglichen Volumenstromes fördern. Die Henrydiagramme in Abbildung B.17 und B.18 zeigen, dass während des gesamten Versuchs freie Gase am Hochpunkt der Anlage vorgelegen haben müssen. Daher spiegeln die gemessenen Gaskonzentrationen nicht die gesamte Gasmenge in der Anlage wieder. Dieser Versuch soll hier als Beispiel für die Schwierigkeiten bei der Interpretation der Ergebnisse dienen.

In den Versuchen G2a1\_Stag\_EG, G2a1\_Stag\_Keller und G2b2\_Stag\_EG kommt es zur Verringerung der Stickstoffkonzentration von der Zwischenprobe ZP zur Endprobe EP\_Stag. Inwieweit es sich hier um eine wirkliche Entlüftung handelt kann nicht geklärt werden. Es könnte auch sein, dass sich die bei der Verdampfung freigewordenen Gase noch nicht wieder im Fluid gelöst haben und so nicht von der Probe EP\_Stag erfasst werden. Die Versuche G2a3\_Stag\_Keller und G2b2\_Stag\_Keller zeigen eine Aufladung während des Stagnationsversuchs. Es sei an dieser Stelle auch nochmals auf die Messgenauigkeit der Konzentrationsbestimmung von  $\pm 10\%$  hingewiesen.

Der Massenanteil des Sauerstoffs  $\zeta_{O_2}$  sinkt kontinuierlich zwischen den 4 aufeinanderfolgenden Proben. Der Versuch G\_SE\_Keller deutet darauf hin, dass für den Sauerstoffabbau eine erhöhte Fluidtemperatur notwendig ist (vgl. Abbildung 6.16). Die zwischen EP\_90 und ZP auftretende Verringerung des Sauerstoffanteils trotz konstant geringer Temperatur ließe sich mit den deutlich längeren Zeitspannen erklären. Auffällig ist der geringe Sauerstoffabbau in den Standardversuchen G2a3\_Keller und G2b2\_Keller. Auch Probleme bei der verwendeten, sehr empfindlichen Methode zur Gasanalytik können hier nicht ganz ausgeschlossen werden. Aus der chronologisch sortierten Auflistung aus Abbildung B.15 ist zu erkennen, dass sich der Sauerstoffanteil in der Nullprobe nach dem Wechsel auf reines Tyfocor<sup>®</sup> LS auf einem niedrigeren Niveau einstellt.

Beispielhaft soll der Versuch G2f1\_Stag\_Keller genauer untersucht werden, der im Anschluss an den Standardversuch G2f1\_Stag\_Keller stattfand. Der Verlauf von Druck-, Temperatur- und Volumenstrommessungen ist in Abbildung B.14 dargestellt. Deutlich sichtbar ist das Erreichen eines Plateaus bei ca. 140 °C der Kollektortemperatur KSw.BT001 sowie der Anstieg des Systemdruckes SSt.BP031 von 2,6 auf 3,3 bar<sub>abs</sub>. Dass hier die Siedetemperatur erreicht wurde, ist auch im Henry-Diagramm in Abbildung 6.22<sup>2</sup> für die Punkte mit 0 mg<sub>N<sub>2</sub></sub>/l<sub>LM</sub> zu sehen. Die maximale Stickstoffkonzentration ist jeweils für den Hoch- und den Tiefpunkt (dunkelgraues Kreuz, hellgraues Plus) für alle Zustandspunkte, die während des Versuchs erreicht werden, eingezeichnet. Zuerst findet eine Aufheizung auf ca. 100 °C im Hochpunkt und 90 °C am Tiefpunkt der Anlage statt. Da sich dieser Versuch an einen Standardversuch mit Entgasung und damit geringen Gaskonzentrationen anschließt, ist hier die Löslichkeitsgrenze noch nicht erreicht. Dies geschieht erst mit Eintritt der Stagnationsphase. Die Temperatur im Hochpunkt steigt weiter an und mit dem Einsetzen der Dampfbildung auch der Systemdruck. Mit dem Erreichen der Siedetemperatur sinkt die Löslichkeit für Stickstoff auf Null. Am Tiefpunkt sinkt die Temperatur durch die Wärmeverluste der Rohrleitung kontinuierlich ab.

<sup>2</sup>Vereinfachend wurde die Regressionskurve für  $\lambda_{N_2}(t)$  für Temperaturen größer 110 °C extrapoliert.

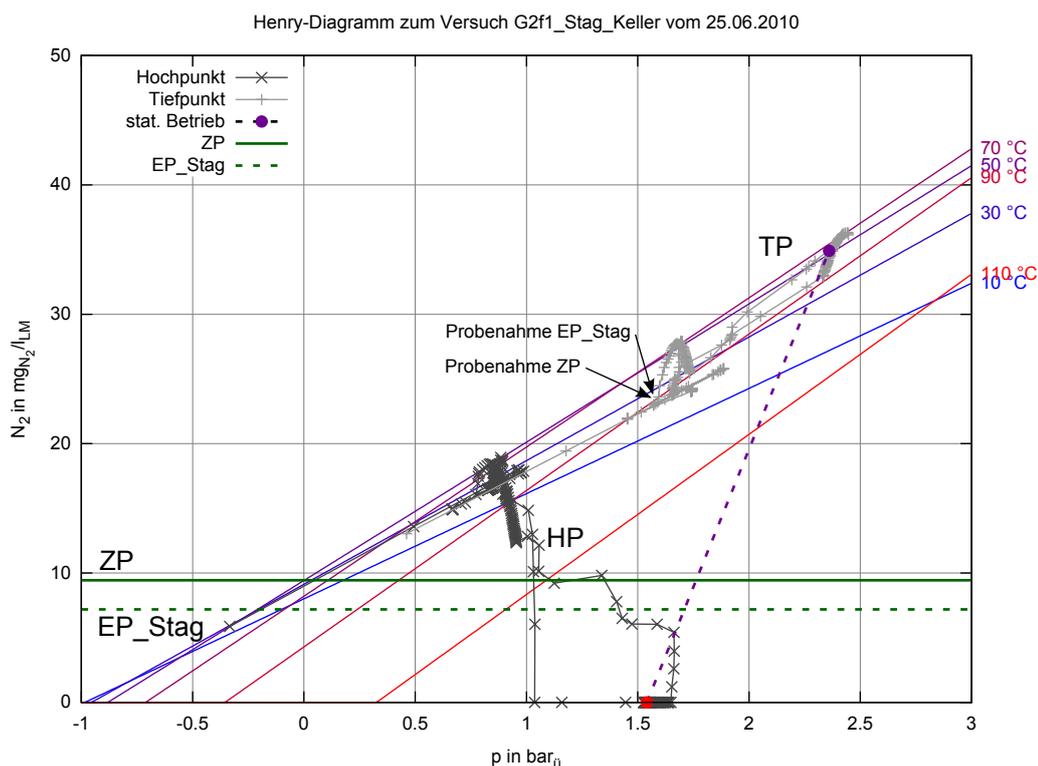


Abbildung 6.22: Ergebnis eines ausgewählten Stagnationsversuchs G2f1\_Stag\_Keller  $H_{ST} = 9,3\text{ m}$  im Henry-Diagramm für die maximale Löslichkeit von Stickstoff in Tyfocor<sup>®</sup> LS (Annahme: Luftatmosphäre)

Auch hier ist der Druckanstieg beim Eintritt der Stagnation zu erkennen. Die mittleren Zustandspunkte während der Stagnation sind für Hoch- und Tiefpunkt als ausgefüllte Kreise eingetragen.

Nach dem Abstellen des Lampenfeldes sinkt die Temperatur im Kollektorfeld schnell ab und die Umwälzpumpe geht automatisch wieder in Betrieb und läuft für ca. eine Stunde. Jetzt wird die Endprobe EP\_Stag genommen, welche mit  $7,2\text{ mg}_{\text{N}_2}/\text{l}_{\text{LM}}$  niedriger liegt als die Zwischenprobe ZP mit  $9,4\text{ mg}_{\text{N}_2}/\text{l}_{\text{LM}}$ . Da der Solarkreis während des gesamten Stagnationsversuchs komplett von der Umgebung getrennt war, ist davon auszugehen, dass die während der Stagnation frei gewordenen Gase noch nicht wieder vollständig aufgelöst werden konnten.

### 6.3.6 Vergleich der Nullproben

Trägt man die gemittelten Stickstoffkonzentrationen aller Nullproben für die untersuchten Höhengniveaus auf, so wird eine erhöhte Ausgangsbelastung mit steigender Anlagenhöhe sichtbar (vgl. Abbildung 6.23). Dies hängt natürlich mit dem größeren Anlagenvolumen zusammen, welches vom Solarfluid beim Befüllvorgang verdrängt werden muss und mit einer höheren Anzahl von Stellen mit potentiellen Luftsäcken. Dieser Zusammenhang unterstreicht die Wichtigkeit der Befülltechnologie für die Gasbelastung einer solarthermischen Anlage.

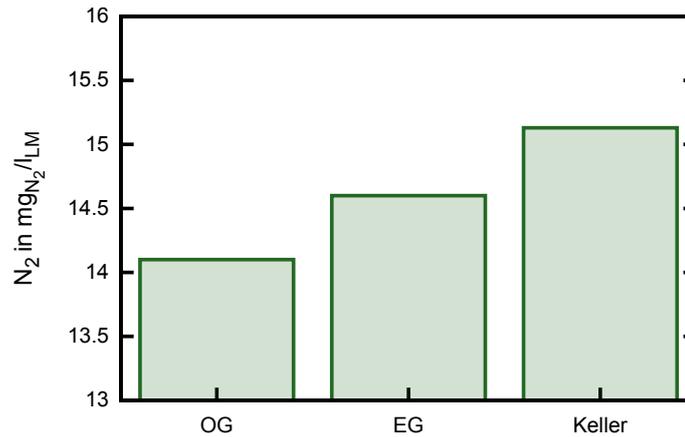


Abbildung 6.23: Nullproben gemittelt über alle Versuche in OG, EG und Keller

## 6.4 Schlussfolgerungen und Ausblick

Es wurde ein Teststand entwickelt, der modellhaft die Verhältnisse in realen Solaranlagen widerspiegelt und alle wichtigen Parameter messtechnisch erfasst. Der Solarkreis mit der mobilen Solarstation kann mit drei unterschiedlichen geodätischen Höhen betrieben werden. Als Strahlungsquelle dient ein eigens aufgebautes Lampenfeld aus Halogenstrahlern. Es erfolgten umfangreiche Versuchsfahrten mit insgesamt 70 auswertbaren Versuchen und einem Aufwand von ca. 100 Tagen für die reine Versuchsdurchführung. Die Ergebnisse lassen sich folgendermaßen zusammenfassen:

- Entgaser haben eindeutige Berechtigung in Wasser Glykol Kreisläufen, da ein sicheres Vermeiden von freien Gasen nur bei Entgasereinsatz möglich ist.
- Im Gegensatz zu Wasser als Wärmeträgermedium kann für Tyfocor<sup>®</sup> LS keine Entlüftungswirkung mit Entlüftern oder Mikrobblasenabscheidern nachgewiesen werden.
- Die Stoffeigenschaften von VE-Wasser und Tyfocor<sup>®</sup> LS unterscheiden sich in Bezug auf die Löslichkeit von Gasen stark voneinander. Tyfocor<sup>®</sup> LS weist deutlich günstigere Eigenschaften auf, um die Bildung freier Gase im Standardbetrieb zu vermeiden. Die Gaslöslichkeit ist für niedrige Temperaturen deutlich geringer als bei Wasser, für höhere Temperaturen dagegen größer. Das heißt, dass bei der kalten Befüllung weniger Gase im Wärmeträger gelöst und im warmen Betrieb die Gase erst später frei werden.
- Der in der Praxis beobachtete Einfluss der statischen Höhe der Anlage auf den Gasgehalt konnte bestätigt werden.

Für die Thematik der Luftprobleme in Solaranlagen besteht weiter großer Forschungsbedarf der in folgende Richtungen gehen sollte:

1. Die Gasbeladung eines Solarsystems ist schon bei der Befüllung möglichst gering zu halten. Es sind verschiedene Befülltechnologien zu untersuchen und deren optimale Einsatzweise in Bezug auf die Einbindung in den Solarkreis, die Stömungsgeschwindigkeiten, Druckniveaus und Spülzeiten zu ermitteln.
2. Außerdem ist es wichtig die Entwicklung kleiner mobiler Entgasungsanlagen voranzubringen und diese über Leihgeräte auch für kleinere Solaranlagen verfügbar zu machen.

Der Punkt Eins konnte durch die Bewilligung zusätzlicher Forschungsgelder im Rahmen einer Projektverlängerung mit Kostenaufstockung umfänglich untersucht werden. (Siehe Kapitel 4 und 7.)

# 7 VERGLEICH VON BEFÜLLTECHNOLOGIEN UND WIRKSAMKEIT VON ENTGASERN

## 7.1 Allgemeines

Zur Validierung der im Komplex B an der Indoor-Versuchsanlage gewonnenen Erkenntnisse mittels Untersuchungen an ausgeführten Anlagen (Komplex C) war folgendes Vorgehen geplant:

1. Auswahl von geeigneten Solaranlagen, vorzugsweise Neuanlagen, zur Bewertung des Entlüftungs- / Entgasungsbedarfs bei Standard-Installationen, die dem Stand der Technik entsprechen. Eine Teilmenge der Anlagen sollte mit erweiterter Entgasungstechnik ausgestattet werden.
2. Erfassung des Istzustandes bezüglich Sauerstoffgehalt und Gaskonzentration
3. Messtechnische Erfassung der Veränderung des Gasgehalts der Solarflüssigkeit und Vergleich mit den Ergebnissen der Versuchsreihen im Technikum
4. Ableiten von Planungs- und Installationsempfehlungen.

Bei der Bearbeitung von Punkt 1 sollten Anlagen gefunden werden, die folgenden Kriterien genügen:

- signifikante statische Höhendifferenz (möglichst  $> 15$  m) zwischen Aufstellort der Solarstation und Kollektorfeld,
- Kollektorfeldgröße  $\geq 10$  m<sup>2</sup>,
- Neuanlagen schon bei Erstbefüllung und mit Möglichkeit der temporären Integration von Entgasertechnik,
- Mindestumfang an bereits vorhandener Messtechnik mit Archivierungsfunktion, insbesondere mindestens ein Drucksensor im Kreislauf,
- Zugänglichkeit zur Anlage und Fachpersonal der Industriepartner zur Gasprobenahme vor Ort.

Von den Industriepartnern konnte im Projektablauf nur eine einzige Anlage recherchiert werden, bei denen diese Bedingungen gegeben waren (Feldanlage 3). Daher wird zur Validierung eine Anlage zur Trinkwassererwärmung im Zentrum für Energietechnik der TU Dresden mit statischen Höhendifferenzen von bis zu 23 m aufgebaut und mit umfangreicher Messtechnik ausgestattet. Diese kann wahlweise TWW-Speicher auf zwei unterschiedlichen Höhenniveaus bedienen (Feldanlagen 1 und 2).

Aus den Vorversuchen zum Vergleich von Entlüftung und Entgasung wurde die Schlussfolgerung gezogen, dass der Einsatz von Entgasern in Solaranlagen mit Wasser-/Glykolegemischen als Wärmeträgermedium notwendig ist und dass Befülltechnologien systematisch zu untersuchen sind. Dies soll anhand eines detaillierten Monitoring des Entgasungsprozesses an den Feldanlagen 1 und 2 sowie von Feldanlage 3 erfolgen. Befülltechnologien werden an der Modellanlage 1 gemäß Abschnitt 6.2 sowie an den Feldanlagen 1 bis 3 geprüft. Die

abgeleiteten Empfehlungen werden auf Praxistauglichkeit hin getestet. Die Versuche an Feldanlage 3 und deren Ergebnisse sind ausführlich im Kurzbericht [35] beschrieben. Dieser kann nach Absprache mit dem Betreiber der Anlage über die TU Dresden bezogen werden.

Alle Auswertungen in diesem Kapitel werden mit der Regressionsgleichung für den technischen Löslichkeitskoeffizienten  $\lambda_{N_2, Tyfocor LS}$  nach Charge 2 durchgeführt. Die im System vorhandenen Gaspolster werden mit der in Abschnitt 4.3 vorgestellten Methodik der (abschnittweisen) Gasblasenkontrolle bestimmt und in die Interpretationen einbezogen.

## 7.2 Aufbau der untersuchten Feldanlagen

### 7.2.1 Allgemeines

Tabelle 7.1: Parameter der untersuchten Anlagen

Anlage		Modellanlage 1	Feldanlage 1	Feldanlage 2	Feldanlage 3
Koll.-Typ		FK	VRK-HP	VRK-HP	VRK-HP
$A_{Koll, Brutto}$	m <sup>2</sup>	7 m <sup>2</sup>	10 m <sup>2</sup>	10 m <sup>2</sup>	150 m <sup>2</sup>
$\Delta H_{ST}$	m	9.3	9.2	23.9	21.6
$\Delta H_{ST}$ Bereich 1-3 <sup>1</sup>	m	-	1 m, 2 m, 9.2 m	1 m, 17 m, 23.9 m	1 m, -, 21.6 m
DN Hauptleitung		DN15	DN32 (Speicher: DN40)	DN32	DN65
$v_{Befüll}$	m/s	1.3	0.41 (Speicher: 0.29)	0.35	0.04
$V_{Anlage}$	l	23	ca. 75	ca. 220	ca. 1400
$V_{ohne MAG+VSG}$	l	16	57	110	820
$V_{Koll}$	l	4.3	5.7	5.7	74.3

Es wurden die in Tabelle 7.1 aufgelisteten Anlagen untersucht. Dabei gehört die Modellanlage 1 zu einem Indoor-Versuchsstand mit einem Lampenfeld als künstliche Strahlungsquelle (vgl. Kapitel 6.2). Sie entspricht in Aufbau und Dimension einer typischen Flachkollektor-Kleinanlage für die Trinkwassererwärmung. Die Feldanlagen 1 und 2 sind auf einem Gebäude der TU Dresden angeordnet und mit umfangreicher Messtechnik ausgestattet. Sie werden vom selben Heatpipe-VR-Kollektorfeld bedient. Die Feldanlage 3 (ebenfalls Heatpipe-VRK) besitzt eine deutlich größere Kollektorbruttofläche, eine ähnliche statische Höhe wie Feldanlage 2, DN65-Rohrleitungen und ein entsprechend großes Anlagenvolumen. Sie weist die Besonderheit auf, dass es auf 20 m Höhe lange horizontal verlegte DN65 Rohrleitungen gibt, die als lokaler Hochpunkt ausgeführt sind.

### 7.2.2 Feldanlagen 1 und 2 (F1, F2)

#### 7.2.2.1 Schaltung

Das Anlagenschema der Feldanlagen 1 und 2 ist in Abbildung 7.1 dargestellt. Ein Kollektorfeld von 10 m<sup>2</sup> bestehend aus fünf Vitosol-200-T Röhrenkollektoren von Viessmann versorgt wahl-

<sup>1</sup>Vergleiche Abbildung 4.7.

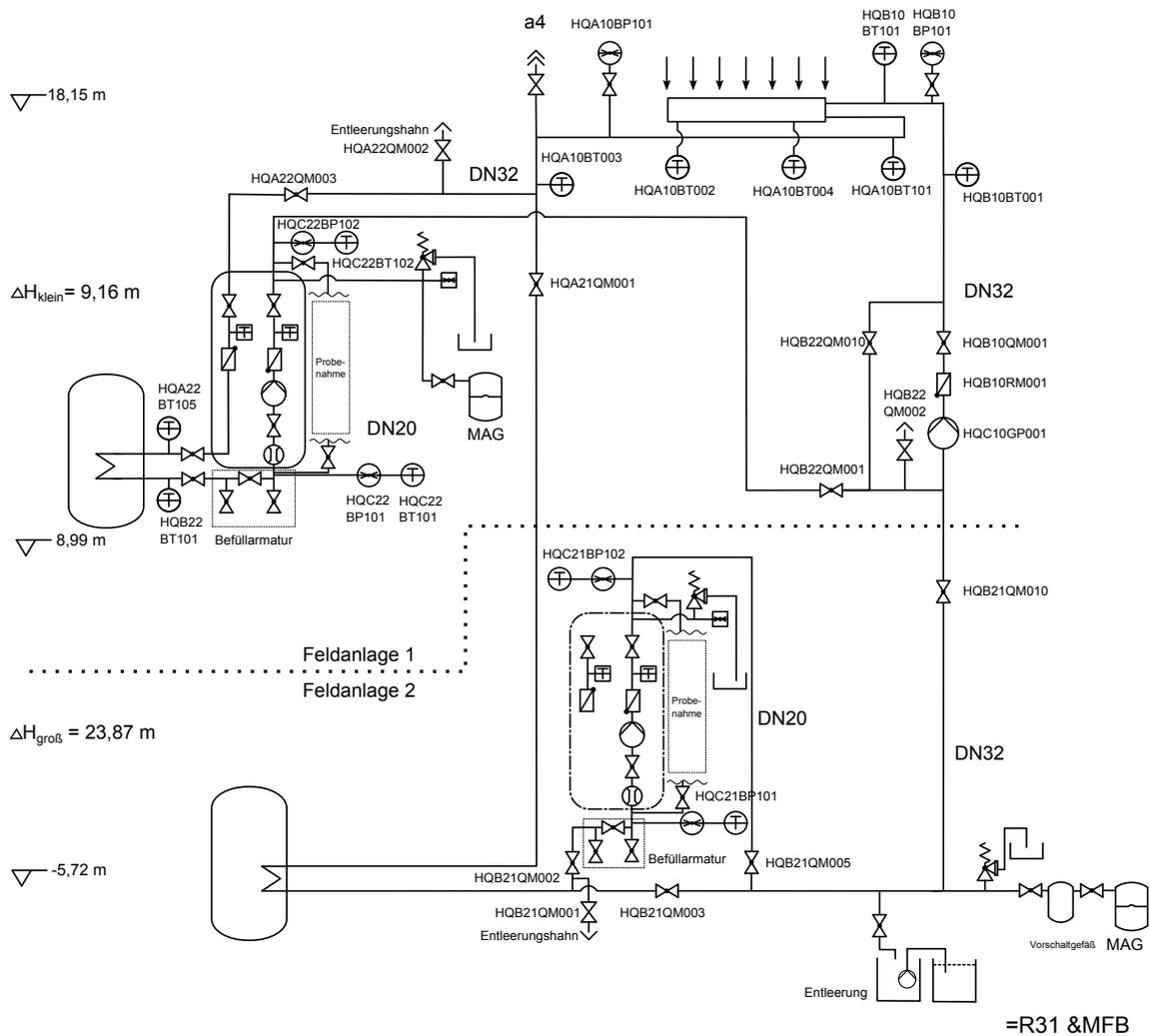


Abbildung 7.1: Vereinfachtes Schaltbild der Feldanlagen 1 und 2

weise zwei Speicher auf unterschiedlichen geodätischen Höhenniveaus. Feldanlage 1 besitzt einen Speicher Vitocell 100-V von Viessmann mit einem Speicherinhalt von 1000 l. Es ergibt sich ein  $\Delta H_{ST}$  von 9,2 m. In Feldanlage 2 kommt ebenfalls ein Speicher mit Heizwendelwärmeübertrager zum Einsatz (DINOX-D, Typ USW-2 1000 Liter). Feldanlage 1 enthält die Solarstation Solar-Divicon PS20 von Viessmann, welche über den Solarregler Vitosolic 200 gesteuert wird. Feldanlage 2 wird wahlweise vom zentralen Prozessleitsystem des ZET über die Pumpe =HQC10GP001 geregelt oder über die in Feldanlage 1 verwendete Solarstation, die dazu im Tiefkeller angeschlossen wird. Die Pumpe =HQC10GP001 kann in diesem Fall über einen Bypass überbrückt werden. Diese Anlagenkonfiguration wird im Weiteren verwendet. Der Probenahmezweig ist analog zum Probenahmezweig der Modellanlage aufgebaut (siehe Abbildung B.11), besitzt aber nur einen Aufnehmer für eine Probeflasche.

Beim Entlüfter a4 handelt es sich um die Luftabscheider-Kombination-Solar LKS von Afrisio, welche sich aus einem Schnellentlüfter und einem Luftabscheider zusammensetzt.

### 7.2.2.2 Messtechnik

Für die Befüllversuche und die Gasblasenkontrolle werden in erster Linie die Drucksensoren und der Durchflusssensor ausgewertet. Die Temperatursensoren dienen der Kontrolle, dass

einheitliche Versuchsbedingungen vorliegen. Weiterhin wird die Sauerstoffkonzentration im Solarfluid gemessen. Für die Bestimmung der Gaskonzentration ist ein ähnlicher Probenahmeweig wie in der Modellanlage 1 verbaut, jedoch mit einer anderen Einbindung. In Tabelle C.2 ist eine Übersicht und Spezifikation der in Abbildung 7.1 gezeigten Messstellen zu finden.

Alle Messstellen werden über verteilte Datenlogger von einer zentralen Messwertdatenbank mitgeloggt. Diese ist eine Eigenentwicklung des Instituts für Energietechnik und ermöglicht die sichere Archivierung und einfache Sichtung der Messdaten, aber auch deren Verwendung in automatisierten Auswerteroutinen. Dieses Vorgehen ermöglicht eine effiziente Analyse der großen Datenmengen und reduziert die Fehleranfälligkeit. Die Datenbank ist bei entsprechender Berechtigung unter <http://data.iet.mw.tu-dresden.de/> erreichbar und ermöglicht die Sichtung der Messwerte, die zu den in den Tabellen aus Anhang C.3.2 angegebenen Zeitpunkten gehören. Die Messstellen sind wie das komplette Zentrum für Energietechnik nach dem Kraftwerkskennzeichnungssystem RDS-PP gekennzeichnet. (Vgl. [22].)

### 7.2.2.3 Gasblasenkontrolle

Die Feldanlagen 1 und 2 bieten die Möglichkeit über Absperrarmaturen Teile des Solarsystems abzutrennen und somit die Genauigkeit der mittels Gasblasenkontrolle bestimmten Gasvolumina deutlich zu erhöhen. Die sich ergebenden Bereiche entsprechen im Prinzip den Bereichen 1 bis 3 aus Abbildung 4.7. Dabei beinhaltet Bereich 1 den Speicher und die Solarstation, sowie eine geringe Länge an teilweise flexibel ausgeführter Rohrleitung. Bereich 2 umfasst die Rohrleitungen von Vor- und Rücklauf bis auf Höhe des Bypass um die Pumpe =HQC10GP001 und Bereich 3 die restlichen Rohrleitungen bis zum Dach und das Kollektorfeld selbst. Ein Bereich 1a der nur die Solarstation und kurze Abschnitte von Edelstahlwellrohr beinhaltete war in allen Versuchen annähernd luftfrei und wird daher nicht weiter betrachtet.

Da sich der Einbindepunkt der Befüllstation in Bereich 1 befindet, lässt sich die Gasblasenkontrolle auf den Bereich 1 selbst, auf Bereich 1 und 2 zusammen und auf die Gesamtanlage (Bereich 1 bis 3) anwenden. Bei ähnlichen Druckverhältnissen bei den einzelnen Gasblasenkontrollen lässt sich auf die Gasvolumina der Einzelbereiche schließen. In Tabelle C.1 sind die wichtigsten Parameter wie das Inhaltsvolumen  $V_{\text{Bereich}}$ , die statische Höhe des Bereichs-Hochpunktes  $\Delta H_{\text{ST,Bereich}}$  und die zur Absperrung verwendeten Armaturen der einzelnen Abschnitte zusammengefasst. Des Weiteren ist angegeben wie ausgehend von den vorhandenen Messstellen für jeden Bereich die repräsentative Temperatur  $t_{\text{Bereich}}$  und der repräsentative Druck am Bereichs-Hochpunkt  $p_{\text{HP,Bereich}}$  berechnet wird.

Wie in Kapitel 4.3 beschrieben wird die Gasblasenkontrolle folgendermaßen durchgeführt:

1. Das Kollektorfeld wird abgedeckt, die Umwälzpumpe wird ausgeschaltet, der zu betrachtende Bereich wird abgetrennt.
2. Die Druckhaltung wird abgesperrt. Anschließend wird der Druck  $p_{\text{HP,Bereich}}$  im *Zustand 1* bestimmt.
3. Aus dem Tank der Befüllstation wird Fluid am Tiefpunkt über die Befüllarmatur der Solarstation in die Anlage gepumpt. Gaspolster im Solarsystem werden komprimiert. Die Anlage wird aufgedrückt bis sich *Zustand 2* einstellt. Der Druck  $p_{\text{HP,Bereich}}$  wird bestimmt.
4. Es wird Fluid aus der Anlage wieder abgelassen und der Druck auf den *Zustand 1\** verringert. Der Druck  $p_{\text{HP,Bereich}}$  im *Zustand 1\** soll möglichst dem Druck in *Zustand 1*

entsprechen, um in etwa den Ausgangsdruck wieder herzustellen. Das Volumen des abgelassenen Fluids  $\Delta V_{\text{Fluid,ges}}$  wird gemessen.

5. Die Druckhaltung ist wieder zuzuschalten und die Gasblasenkontrolle ist abgeschlossen.

Aus den bestimmten Größen wird entsprechend Gleichung 4.3 das Gasblasenvolumen des betrachteten Bereichs bestimmt. Dabei wird das Fluidvolumen  $\Delta V_{\text{Fluid,ges,Bereich } i}$  entsprechend Gleichung 4.12 auf die Einzelbereiche aufgeteilt.

Die Bestimmung von  $\Delta V_{\text{Fluid,ges}}$  muss an den Feldanlagen 1 und 2 über einen relativ großen Messbereich von 0 bis 1000 ml erfolgen. Dies liegt am zu erwarteten Gasblasenvolumen  $V_{\text{GB,1}^*}$  und an dessen drastischer Reduzierung durch die geplanten Entgaserversuche. Um die Volumenbestimmung flexibel und trotzdem genau zu vollziehen, wird die Messung entweder mit einem Messzylinder oder mittels einer Waage durchgeführt. Mit einer Differenzmessung des leeren und vollen Gefäßes wird dabei die Fluidmasse  $m_{\text{Fluid,ges}}$  bestimmt und über die im Datenblatt [2] von Tyfocor<sup>®</sup> LS angegebene Dichte  $\rho_{\text{TyfocorLS}}$  das Volumen berechnet. Die eingesetzte Waage ist die Tischwaage Sartorius 1501 mit einer Fehlertoleranz von  $\pm 0,1$  g.

#### 7.2.2.4 Anlagenkennlinie

Im Rahmen der Definition der Strömungsgeschwindigkeit für die schnelle Befüllung wurde die Anlagenkennlinie der Feldanlage 1 aufgenommen. Für die Ermittlung der Anlagenkennlinie gelten folgende Randbedingungen:

- Die Kollektoren sind abgedeckt.
- In der Anlage befinden sich nach der Befüllung nachweislich freie Gase. Durch Querschnittsverengung und evtl. damit einhergehender turbulenter Strömung ist mit Drosselverlusten zu rechnen, die in der Anlagenkennlinie enthalten sind.
- Die verwendeten Pumpen sind die JP5 von Grundfos aus der Befüllstation und die Umwälzpumpe der Viessmann Solarstation Solar-Divicon PS 20.
- Die Rückschlagklappen sind aktiv, da dies dem Anwendungsfall entspricht.

Für die Ermittlung der Anlagenkennlinie mit der Befüllstation bzw. der Pumpe JP5 wird diese wie in Abbildung 7.1 dargestellt an die Befüllarmatur im Rücklauf zwischen Speicher und Solarstation angebunden. Am Eintritt in den Kanister bzw. in das Fass herrscht Umgebungsdruck. Für die Berechnung der Förderhöhe wird als zweiter Druck der Sensor =HQC22BP101 gewählt, da dieser unmittelbar hinter dem Druckstutzen der Pumpe liegt. Die Drosselung des Volumenstroms erfolgt mit dem Kugelhahn am Austritt der Befüllstation. Für die Plausibilitätskontrolle mit der Umwälzpumpe der Solarstation Solar-Divicon PS20 werden die beiden Sensoren =HQC22BP101 und =HQC22BP102 verwendet, welche die Pumpe unmittelbar einschließen. Statt einer Drosselung wird hier die 3-stufige Leistungsregelung der Pumpe angewendet. Damit ergeben sich für die Berechnung der Förderhöhe folgende Formeln:

$$H_{\text{JP5}} = \frac{p_{\text{HQC22BP101}} - p_{\text{U}}}{\rho_{\text{Fluid}} \cdot g}$$

$$H_{\text{Umwälzpumpe}} = \frac{p_{\text{HQC22BP102}} - p_{\text{HQC22BP101}}}{\rho_{\text{Fluid}} \cdot g}$$

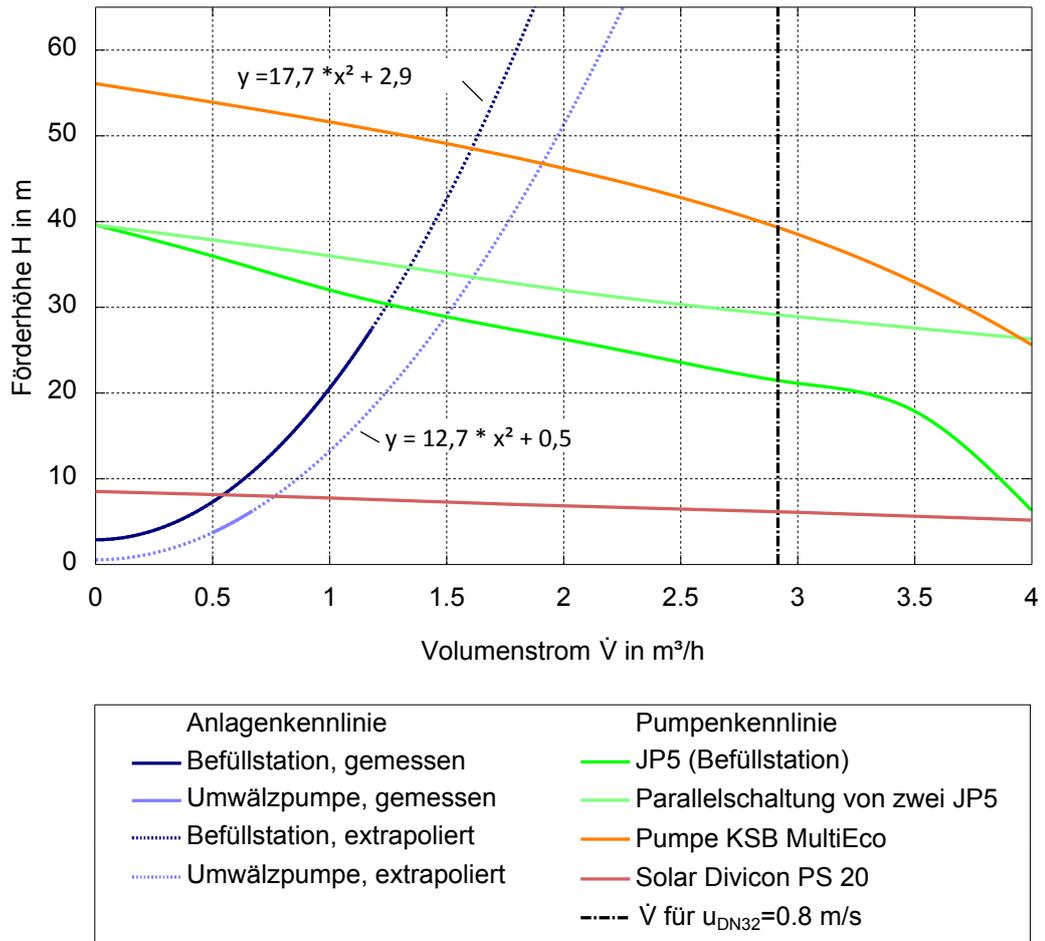


Abbildung 7.2: Empirisch ermittelte Anlagenkennlinie der ZET-Anlage mit verschiedenen Pumpenkennlinien (Herstellerangaben für Wasser)

Tabelle 7.2: Liste der relevanten Systemkomponenten

Komponente	Hersteller/Typ/Bezeichnung
Kollektoren	45 Stück, Vitosol 300 SP3m <sup>2</sup>
MAG	Reflex E 1000l
Vorschaltgefäß (VSG)	Reflex V 500l
Sicherheitsventil (SV)	TÜV SV, 1/2", 5 bar <sub>ü</sub>
Umwälzpumpe (UWP)	Wilo Stratos/-D65/1-12 RMQT
Rückschlagklappe (RK)	Gestra RK 71 DN65 PN16 CW617N 4/6 (CW 617 NMW)
Entlüfter Dach	15 Stück, DIN DSW-6 NBP5-20 DN10, mit eingeschraubtem Heizungsentlüfter
Luftabscheider Keller	Spirovent Air BA065F
Schmutzabscheider	Spirovent Dirt Separator BE065F

Die Selbstentüftungsgeschwindigkeit wird nach [31] auf 0,4 m/s geschätzt und darauf aufbauend sollte mit einer Sicherheit von zwei für die schnelle Befüllung eine Strömungsgeschwindigkeit von 0,8 m/s angestrebt werden. Das entspricht im größten Rohrquerschnitt DN32 einem Volumenstrom von 2,9 m<sup>3</sup>/h, welcher in der ermittelten Anlagenkennlinie in Abbildung 7.2 eingezeichnet ist. Die Anlagenkennlinie weist aber einen derart steilen Verlauf auf, dass diese Strömungsgeschwindigkeit, limitiert durch den Nenndruck PN6 sowie verfügbare und mobil handhabbare Befüllpumpen, nicht erreicht werden kann. Für das Versuchsprogramm an der Feldanlage 1, wird die Befüllstation mit der Pumpe JP5 verwendet, womit die Strömungsgeschwindigkeit für die schnelle Befüllung definiert ist. Neben der Verwendung einer leistungsstärkeren Pumpe ist die Reihenschaltung der im Haus vorhandenen Grundfos JP5 zwar denkbar, aber ebenfalls bedingt durch den Nenndruck PN6 nicht umsetzbar.

Die mit der Befüllstation ermittelte Kennlinie ist steiler als die mit der Umwälzpumpe ermittelte, und hat ein Offset. Da die Rückschlagklappen in beiden Fällen aktiv sind, liegt hier nicht die Begründung für das Offset. Die Ursache wird bei der Umwälzpumpe vermutet, die im Fall der Anlagenkennlinienermittlung mit der Befüllstation mitgedreht werden muss. Da die Pumpe gleichzeitig auch eine Drosselstelle ist, kann auch der steilere Verlauf mit der Umwälzpumpe erklärt werden.

## 7.2.3 Feldanlage 3 (F3)

### 7.2.3.1 Schaltung

Die einzelnen Systemkomponenten sind mit ihrer herstellereigenen Bezeichnung in Tabelle 7.2 aufgeführt.

Ein Schaltplan der Komponenten des Solarsystems im Keller ist in Abbildung 7.3, mit der Verrohrung auf dem Dach in Abbildung C.1 dargestellt. Das Kollektorfeld besteht aus den Teilfeldern 1 bis 15. Die Teilfelder 2 bis 15 sind nach dem Tichelmann-Prinzip (ohne Durchmesserstufung) parallel verschaltet. Das Teilfeld 1 geht als erstes Teilfeld direkt vom Rücklauf ab und speist als letztes in den Vorlauf ein. Es ist also nicht nach dem Tichelmann-Prinzip eingebunden. Jedes Teilfeld besitzt im Vor- und Rücklauf je zwei Absperr- sowie zwei Befüllarmaturen. Am Kollektorausstritt (Vorlauf) befindet sich ein Lufttopf mit einem Absperrhahn und einem aufmontierten Heizungsentlüfter (vergleiche Abbildung 7.4). Im Heizungskeller befinden sich diverse Absperrkugelhähne, Befüllarmaturen, ein Schmutzabscheider, ein nicht deaktivierbarer Luftabscheider, der Wärmeübertrager und die Umwälzpumpe. Des Weiteren ist die

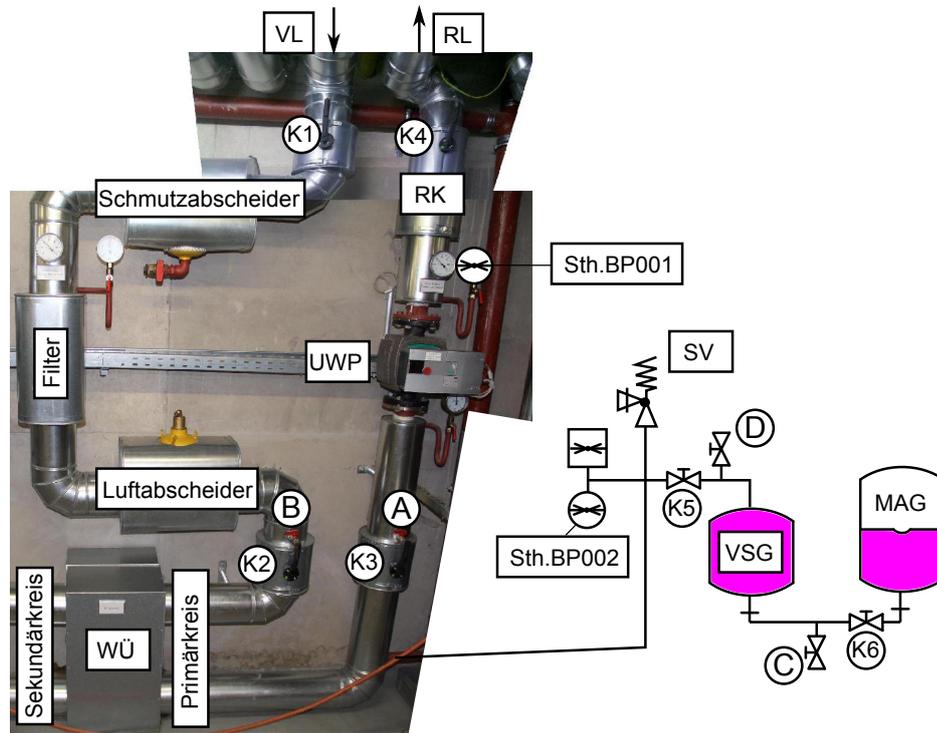


Abbildung 7.3: Bezeichnung der Armaturen



Abbildung 7.4: Lufttopf, Teilfeld, Armaturen von Teilfeld 1

Druckhaltung als Saugdruckhaltung ausgeführt. An dieser Stelle ist auch das Sicherheitsventil des Systems eingebunden. Die Rückschlagklappe ist auf der Druckseite der Umwälzpumpe installiert (vgl. Abbildung 7.3).

Aus dem Heizungskeller verlaufen der Vorlauf- und der Rücklaufstrang mit einer Nennweite von DN65 mit wenigen Umlenkungen bis auf das ca. 20 m höher gelegene Flachdach. Von hier aus werden Vor- und Rücklauf ca. 15 m waagrecht bis zum Feld 1 geleitet, welches parallel zwischen diesen beiden abgeht. Ausgehend von diesem Punkt geht der Rücklaufstrang direkt zu Feld 15 der Vorlaufstrang zu Feld 2. Der Anschluss der Teilfelder zwischen Rücklaufverteiler und Vorlaufsammler erfolgt mit DN15. Die DN65 Leitungen sind auf dem Dach soweit nachprüfbar waagrecht verlegt, oder folgen einer minimalen Neigung für einen definierten Abfluss des Regenwassers. An den toten Enden der Sammler-/Verteilerleitung befindet sich ein Kugelhahn zur Entlüftung. Alle DN15 Leitungen gehen nach unten von den DN65 Verteiler-/Sammlerleitungen ab. Dies hat zur Folge, dass diese einen lokalen Hochpunkt bilden.

Zwischen die KFE-Hähne A und B wurde eine Armaturentafel (vgl. Abbildung 7.5 und 7.6) installiert, die folgende Möglichkeiten bietet:

- Inline-Messung der Sauerstoffkonzentration (P.02),
- Entnahme von Flüssigkeitsproben in konditionierte Probenahmeflaschen,
- Anschluss der Befüllstation,
- Anschluss des Vakuumentgasers,
- Messung von Druck, Temperatur und Durchfluss.

Diese kompakte Armaturentafel stellt eine Weiterentwicklung des in den Feldanlagen 1 und 2 verwendeten Probenahmeweiges dar. Alle für die Befüllung, die Entgasung und die Durchführung der Gasblasenkontrolle notwendigen Anschlüsse sind vorhanden, ebenso wie die zur Auswertung notwendige Messtechnik.

### 7.2.3.2 Messtechnik

Um für Feldanlage 3 die Befüllung und den Entgasungsverlauf beurteilen zu können, wurde eine Reihe zusätzlicher Messtechnik installiert. In Tabelle C.3 ist eine Übersicht und Spezifikation der Messstellen zu finden. Die Messstelle =St<sub>h</sub>.BP001 wurde anstatt eines vorhandenen analogen Manometers angeschlossen und ermöglicht die Messung des Druckes nach der Umwälzpumpe. Mit der an dem Anschluss A montierten Druckmessung =P.BP001 lässt sich der Differenzdruck über die Umwälzpumpe bestimmen und bei bekannter Anlagenkennlinie der Volumenstrom abschätzen. Die ursprünglich vor Ort vorhandene Druckmessung =St<sub>h</sub>.BP002 ist leider defekt und kann zur Auswertung nicht verwendet werden. Auch die vorhandenen Temperatursensoren wurden aufgrund einer fehlerhaften Einstellung im Prozessleitsystem nicht mitgeloggt.

Die Armaturentafel enthält eine Messstrecke für den Ultraschalldurchflusssensor =Flexim und ermöglicht so die Messung des von der Befüllstation und des vom Entgaser in die Anlage geförderten Volumenstroms. Außerdem wird der Druck in der Vakuumkammer des Entgasers mitgeloggt.

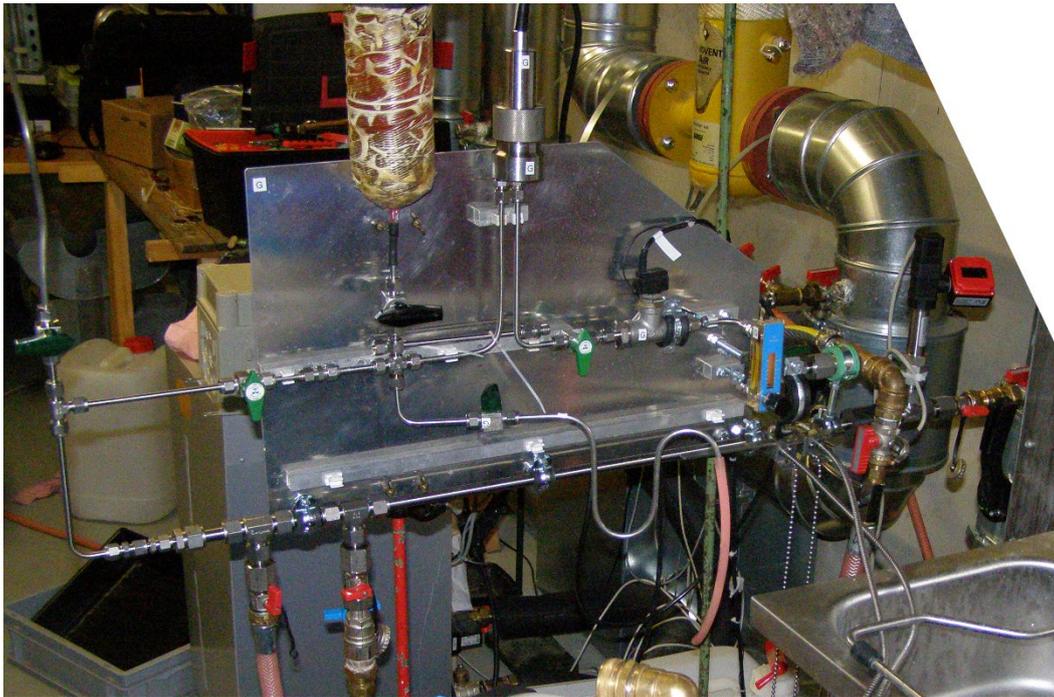


Abbildung 7.5: Foto der Armaturentafel installiert an Feldanlage 3

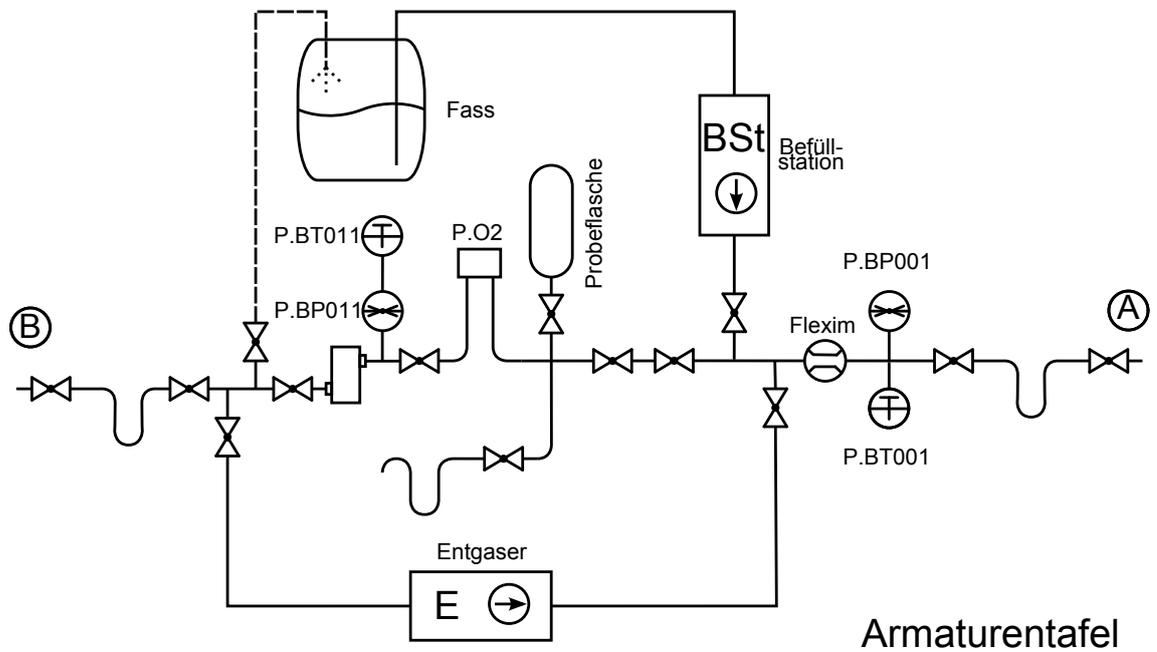


Abbildung 7.6: Schaltplan der Armaturentafel für Probenahme, Gasblasenkontrolle, Befüllung und Entgasung

Alle Messwerte sind in einer Datenbank archiviert. Die Datenbank ist bei entsprechender Berechtigung unter <http://data.iet.mw.tu-dresden.de/> erreichbar und ermöglicht die Sichtung der Messwerte, die zu den in den Tabellen aus Anhang C.3.3 angegebenen Zeitpunkten gehören

### 7.2.3.3 Gasblasenkontrolle

Das Vorgehen bei der Gasblasenkontrolle entspricht im Prinzip dem bei Feldanlage 1 und 2. Die Anbindung der Befüllstation und der auszuwertenden Druckmessung erfolgt direkt über die mobile Armaturentafel. Die Druckhaltung lässt sich über die Armatur K6 vom Rest der Anlage abtrennen, über den Kugelhahn K5 lässt sich die Anlage in zwei Bereiche teilen. Einerseits wird nur das Vorschaltgefäß (VSG), andererseits die Restanlage mit dem Wärmeübertrager, der Verrohrung und dem Kollektorfeld untersucht. Für das Vorschaltgefäß muss der Einbindepunkt der Armaturentafel auf den KFE-Hahn C gelegt werden. Die Bereiche überlappen sich also nicht wie bei den Feldanlagen 1 und 2. Das Gasblasenvolumen im Bereich  $V_{GB,1^*}$ , vereinfacht kann direkt aus Gleichung 4.6 bestimmt werden.

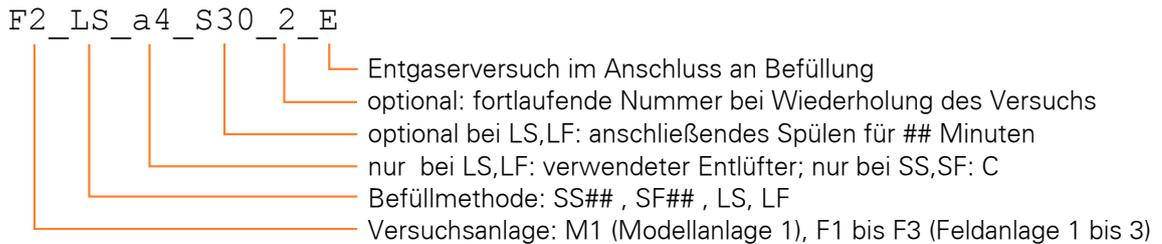
## 7.3 Versuchsdurchführung/Auswertung

### 7.3.1 Versuchsprogramm

Systematische Untersuchungen zur Befülltechnologie von solarthermischen Anlagen wurden an dem in Abschnitt 6.2 eingeführten Indoor-Teststand (Standort Solarstation: Keller, im Folgenden Modellanlage 1 genannt) und an den Feldanlagen 1 und 2 durchgeführt. Dabei wurden die Befüllvarianten SS, SZ, LS, LS\_S untersucht. An der Modellanlage wurde bei der schnell steigenden Befüllung (SS) die Befüll- und Spülzeit variiert. Für die Feldanlagen 1 und 2 wurde die Gasblasenkontrolle auch abschnittsweise durchgeführt, was deren Genauigkeit deutlich erhöht und Aussagen über die örtliche Verteilung der Gaspolster in der Anlage zulässt. Die Feldanlage 3 ist wie beschrieben eine Anlage mit großer Kollektorfläche, großer statischer Höhe und aufgrund der großen Rohrleitungsdurchmesser geringen Strömungsgeschwindigkeiten. Hier wurden daher anknüpfend an die vorherigen Versuche die dort ermittelten Vorzugsbefülltechnologien LS und LS\_S mit zwei verschiedenen Spülarten getestet.

Im Anschluss an ausgewählte Befüllversuche mit entsprechend bekannter Gasbeladung erfolgte die Entgasung der Feldanlagen 1 bis 3 mit dem Vakuumentgaser f1. Der zeitliche Verlauf der gelösten und der als Polster vorliegenden Gasanteile wurde ermittelt. Dies erlaubt detaillierte Erkenntnisse zur Wirksamkeit der Vakuumentgasung.

Der Aufbau der Versuchsbezeichnungen ist in Abbildung 7.7 dargestellt. Das Kennzeichen beginnt mit dem Kürzel der Versuchsanlage (M1, F1, F2, F3), gefolgt vom Kürzel für die Befüllmethode ggf. mit Angabe der Spül- und Befüllzeit. Wenn für die Befüllung ein Entlüfter aktiv war wird dessen Bezeichnung mit angehängt. Wenn ein separater Spülvorgang erfolgt ist, wird dies mit einem S### markiert, wobei ## der Spülzeit in Minuten entspricht. Im Anschluss erfolgt die Nummerierung bei Wiederholung identischer Versuche. Der sich an den Befüllvorgang anschließende Entgasungsversuch wird mit einem E markiert.



SS## - **S**chnell **S**teigende Befüllung, Spülzeit ## min

SF## - **S**chnell **F**allende Befüllung, Spülzeit ## min

LS - **L**angsam **S**teigende Befüllung

LF - **L**angsam **F**allende Befüllung

C - Volumenstrom wird gedrosselt, so dass sich ähnliche Strömungsgeschwindigkeiten wie in Feldanlage 1 einstellen

Abbildung 7.7: Versuchsbezeichnung Entlüftungs-/Entgasungsversuche an Indoor-Teststand

Mit den Untersuchungen werden folgende *Ziele* verfolgt:

1. Befüllversuche an der Modellanlage 1:

- a) Die Reproduzierbarkeit der durchgeführten Versuche soll anhand von Referenzversuchen nachgewiesen werden.
- b) Diese Referenzversuche sollen mit den Nullprobenversuchen vorangegangener Versuchsreihen (siehe Kapitel 6.3) verglichen und auf Übereinstimmung kontrolliert werden.
- c) Die verschiedenen Befüllmethoden sollen systematisch getestet und die optimale Befüllmethode für die Modellanlage 1 soll bestimmt werden. Dabei wird für die schnell steigende Befüllung die Spülzeit variiert.
- d) Vergleich der Resultate einer schnell steigenden Befüllung (SS) von Anlagen ähnlicher geodätischer Höhe und Strömungsgeschwindigkeit (Modellanlage 1 im Vergleich zu Feldanlage 1).

2. Befüllversuche an den Feldanlagen 1+2:

- a) Die verschiedenen Befüllmethoden sollen systematisch getestet und die optimale Befüllmethode für die Feldanlagen 1+2 soll bestimmt werden.
- b) Der Einfluss der Faktoren geodätische Höhe und erreichbare Strömungsgeschwindigkeit sind zu bewerten.
- c) Funktionsnachweis der Gasblasenkontrolle anhand eines eingebrachten Kontrollvolumens, erste Praxiserfahrungen an einer realen Anlage sind zu sammeln.

3. Befüllversuche an der Feldanlage 3:

- a) Praxistest der in den Untersuchungen ermittelten Vorzugsbefüllmethoden für Anlagen mit großer geodätische Höhe und geringen Strömungsgeschwindigkeiten bei der Befüllung.
- b) Praxistest der Gasblasenkontrolle.

4. Entgasungsversuche an den Feldanlagen 1 bis 3

- a) Bestimmung der notwendigen Einsatzzeit eines Vakuumentgasers bei unterschiedlichen Anlagenkonfigurationen und -volumina.
- b) Beurteilung des zeitlichen Verlaufs der Gaspolstervolumina und der Gaskonzentration in der Solarflüssigkeit während einer Vakuumentgasung ausgehend von verschiedenen Ausgangszuständen.
- c) Test der Gasblasenkontrolle als Entscheidungshilfe für den Entgasereinsatz.

## 7.3.2 Versuchsablauf

### 7.3.2.1 Befüllung

Der allgemeine Ablauf der Befüllversuche in Modellanlage 1 und den Feldanlagen 1 bis 3 ist in Tabelle 7.3 dargestellt. Die zugehörigen detaillierten Protokolle befinden sich im Anhang C.2.

Tabelle 7.3: Allgemeiner Versuchsablauf der Befüllversuche

#	Schritt	Beschreibung
B1	Entleeren	Entleeren der gesamten Solarflüssigkeit, u. U. ohne VSG und MAG.
B2	Belüftung	Belüftung des Solarfluids durch Verrieselung in Umgebungsluft (siehe Kapitel 4.5).
B3	Befüllen bzw. Befüllen und Spülen	Befüllung bzw. Befüllen und Spülen der Anlage und des Probenahmezweiges mit der der vom Versuch abhängigen Befüllmethode.
B4	Einstellen des Fülldruckes	Einstellen des Fülldruckes am Membranausdehnungsgefäß und händische Entlüftung der lokalen Hochpunkte.
B5	Umwälzen	Umwälzen des Fluids um einen stationären Zustand bzgl. gelöster und freier Gase zu erreichen.
B6	Gasblasenkontrolle	Gasblasenkontrolle mit einem Drucksprung auf Maximaldruck der Befüllpumpe. (für Versuche nach März 2012, vgl. 4.3)
B7	Bestimmung der Sauerstoffkonzentration	Umwälzen des Fluids um im Sauerstoffsensoren P.O2 einen stationären Messwert anzustreben. Nach 15 min erfolgt die Messwertaufnahme.
B8	Probenahme	Über den Probenahmezweig wird nach der Aufnahme diverser Messwerte und intensiven Spülen die Probenahmeflasche mit Solarfluid gefüllt. (Bestimmung gelöster Gase, vgl. 4.2)

Die einzelnen Befüllversuche unterscheiden sich in Punkt B3. Hier wird eine der in Kapitel 4.6 beschriebenen Methoden zur Befüllung der Versuchsanlage angewandt (*schnell steigend* – SS, *schnell fallend* – SF, *schnell zweikreisig* – SZ, *langsam steigend* – LS). Je nach untersuchter Anlage erfolgt das Füllen bzw. Spülen des Probenahmezweiges entsprechend dem detaillierten Protokoll.

Abbildung 7.8 zeigt beispielhaft den Verlauf ausgewählter Messgrößen während einer schnell steigenden Befüllung an Feldanlage 2. Der Druck am Anlagenhochpunkt =HQA10BP001 und der Druck am Tiefpunkt =HQC21BP001 weisen zu Beginn des Versuchs Umgebungsdruck auf. Da der Kugelhahn der Befüllarmatur in der Falleitung direkt vor dem Kanister der Befüllstation noch geschlossen ist steigen beide Drücke kontinuierlich an, bis am Tiefpunkt der

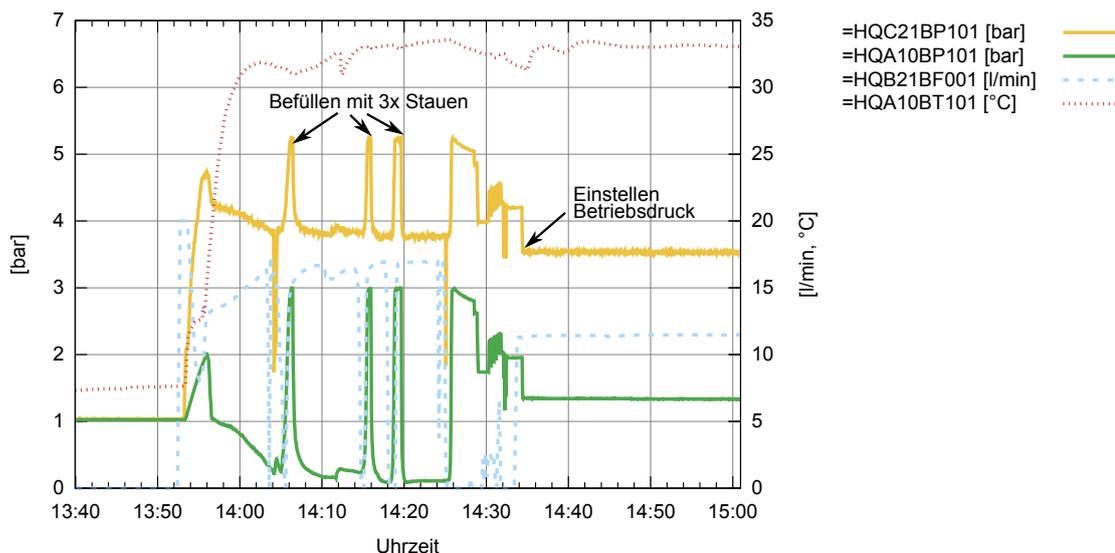


Abbildung 7.8: Befüllvorgang des Versuchs F2\_SS30\_5 (Druckbefüllung) an Feldanlage 2;

=HQC21BP101 ... VL-Temperatur Kollektorfeldaustritt,  
 =HQC21BP101 ... Druck Austritt Solarstation,  
 =HQA10BP101 ... Druck Anlagenhochpunkt,  
 =HQB21BF001 ... Volumenstrom

Maximaldruck der Befüllpumpe annähernd erreicht ist und der Volumenstrom =HQB21BF001 deutlich sinkt. Nach dem Öffnen des Kugelhahns der Befüllarmatur zirkuliert das Solarfluid mit steigendem Volumenstrom in der Soalranlage. Dies resultiert aus dem langsamen Auffüllen der Falleitung und der dadurch nach Bernouli zu erwartenden Druckrückgewinnung. Es stellt sich ein konstanter Volumenstrom mit der zugehörigen Strömungsgeschwindigkeit ein. Die Befüllung wird durch dreimaliges Aufdrücken der Anlage (Stauen) unterbrochen. Die im System befindlichen Luftpolster werden komprimiert und führen bei der Entspannung kurzzeitig zu erhöhten Volumenströmen (durch die Sensorträgheit nicht in Diagramm sichtbar). Nach den zur Befüllung dieser Anlage angesetzten 30 min wird der Fülldruck eingestellt. Da der Füllvolumenstrom durch den Heizwendel-Wärmeübertrager des Solarspeichers fließt, steigt im Laufe des Versuches die Kollektoreintritttemperatur an.

### 7.3.2.2 Entgasung

Im Anschluss an ausgewählte Befüllversuche (LS und SS) wird der Entgaser f1 betrieben. Der Versuchsablauf ist in Tabelle 7.4 dargestellt, der detaillierte Ablauf ist in den zugehörigen Protokollen dokumentiert.

Die hydraulische Anbindung des Entgasers erfolgt noch vor dem Befüllversuch und ist mit der Durchführung der Inbetriebnahmeprozedur aus der Betriebsanleitung verknüpft. Unmittelbar vor der Inbetriebnahme des Entgasers werden in jedem Versuch die Programme Pumpenentlüftung und hydraulischer Abgleich ausgeführt, um freie Gasblasen im Entgaser zu minimieren und die optimale Funktionsweise zu garantieren.

Um das Verhalten der freien Gaspolster und des gelösten Gasanteils während der Entgasung nachvollziehen zu können werden folgende Messgrößen ausgewertet:

- Gaskonzentration  $c_{N_2}$  und  $c_{O_2}$  nach Befüllversuch und nach der Entgasung durch die Entnahme und Analyse von Flüssigkeitsproben (vgl. Abschnitt 4.2),

Tabelle 7.4: Allgemeiner Versuchsablauf der Entgaserversuche

#	Schritt	Beschreibung
E1	Installation der Probenahme-Flasche und Spülen	Spülen und Absperren des Probenahme-Flaschenzweiges
E2	Dauerentgasung mit Gasblasenkontrollen	Die Anlage wird im Modus Dauerentgasung für eine definierte Zeit oder bis zum Ausbleiben von Gasaus Schub betrieben und das entgaste Volumen wird bestimmt (siehe Abschnitt 4.4). Punktuell werden Gasblasenkontrollen durchgeführt.
E3	Umwälzen	Damit noch freie Gase in Lösung gehen können wird mehrere Stunden lang das Solarfluid umgewälzt.
E4	Gasblasenkontrolle	Vor der abschließenden Probenahme wird die letzte Gasblasenkontrolle durchgeführt.
E5	Probenahme	Konzentrationsbestimmung gelöster Gase nach der Entgasung und Abschluss des Versuchs.

- Volumen von freien Gaspolstern  $V_{GB,N}$  mittels (abschnittsweiser) Gasblasenkontrolle verteilt über den gesamten Betriebszeitraum (vgl. Abschnitt 4.3),
- Auffangen und Bestimmen des vom Entgaser abgeschiedenen Gasvolumens  $V_{entgast,N}$  mit einer hydraulischen Wanne (vgl. Abschnitt 4.4).

Der jeweilige Zeitpunkt der Gasblasenkontrollen ist abhängig vom Verlauf des Entgaserausschubs und wird während des Versuchs festgelegt. Der Entgaserausschub ist zu Beginn der Entgasung hoch und flacht dann ab. Daher wird das Zeitintervall zu Beginn der Entgasung klein gehalten und später erhöht. Insgesamt muss die Anzahl der Gasblasenkontrollen gering gehalten werden, da jedes Mal unentgastes Fluid unter Umgebungsbedingungen in die Anlage gefüllt wird.

Abbildung 7.9 zeigt beispielhaft ausgewählte Messgrößen während eines Ausschnitts des Entgasungsversuchs F2\_SS30\_4\_E. Zu Beginn wird der Entgaser im Modus Dauerentgasung betrieben. Der Druck in der Vakuumkammer =R98GDH01HN001 schwankt stark, entsprechend der Intervalle der Vakuumpumpe. Es wird ein deutlicher Unterdruck erreicht. Die Druckschwankungen sind deutlich am Anlagen Hoch- und Tiefpunkt messbar, werden aber durch die aktive Druckhaltung gedämpft. Auch der Volumenstrom =HQB21BF001 wird leicht vom Entgaser beeinflusst, ist aber in erster Linie durch die Umwälzpumpe induziert. Die Entgasung wird manuell ausgeschaltet und es sind die Druckschwankungen durch die abschnittsweise Gasblasenkontrolle sichtbar. Im ersten Druckpeak wird die Gesamtanlage aufgedrückt (auch am Hochpunkt sichtbar), in den weiteren die einzelnen Anlagenbereiche (inklusive Bereich 1a). Nach Abschluss der Gasblasenkontrolle wird die Dauerentgasung fortgesetzt.

### 7.3.3 Versuche zur Befüllung an Modellanlage 1<sup>2</sup>

#### 7.3.3.1 Referenzversuche M1\_SS10

Die schnell steigende Befüllung bzw. Druckbefüllung stellt den Referenzversuch für die Befüllversuche an der Modellanlage 1 dar. Die Versuche werden besonders häufig durchgeführt, um

<sup>2</sup>Die Ergebnisse der Befüllversuche für Modellanlage 1 sind ausführlich in [42] dokumentiert.

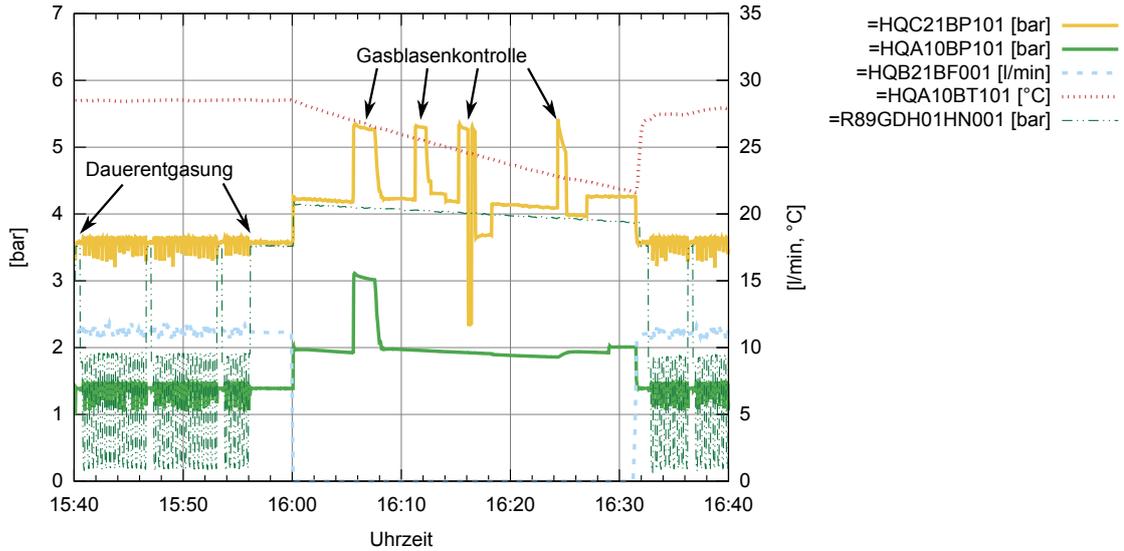


Abbildung 7.9: Ausschnitt Entgasung des Versuchs F2\_SS30\_4\_E (Druckbefüllung) an Feldanlage 2;  
 =HQC21BP101 ... Druck Austritt Solarstation,  
 =HQA10BP101 ... Druck Anlagenhochpunkt,  
 =HQB21BF001 ... Volumenstrom,  
 =HQA10BT101 ... VL-Temperatur Kollektorfeldaustritt,  
 =R89GDH01HN001 ... Druck Vakuumkammer Entgaser

die Reproduzierbarkeit und konstante Ausgangsbedingungen nachweisen zu können. Außerdem werden die Versuche nicht ausschließlich nacheinander, sondern zwischen den Versuchen zur Parametervariation bei der Befüllung getätigt. Dies soll systematische Fehler minimieren.

Ausgewertet werden die Ergebnisse der Konzentrationsmessung aus der Probenahme  $c_i$  mit dem Index  $i$  für Stickstoff und Sauerstoff und die mit dem Sauerstoffsensor bestimmte Konzentration  $c_{O_2-Sensor}$ . Aus der Gasblasenkontrolle wird  $\Delta V_{Fluid,ges}$  und  $V_{GB,N}$  bestimmt. Es wird angenommen, dass sich alle Gasblasen am Anlagenhochpunkt befinden. Es soll gezeigt werden, dass für die qualitative Betrachtung bei konstantem Drucksprung bereits die Messung von  $\Delta V_{Fluid,ges}$  genügt.

Zur statistischen Auswertung wird der Mittelwert  $\bar{x}$  gebildet, wobei  $x$  als Variable für den jeweils ausgewerteten Parameter steht. Weiterhin wird der wahrscheinliche absolute Fehler  $m_x$  und der wahrscheinliche relative Fehler  $r_x$  der Messreihe gebildet. In die Fehlerbetrachtung fließen sowohl zufällige Fehler der Messkette als auch Abweichungen in der Versuchsdurchführung ein.

$$\bar{x} = \frac{x_1 + x_2 + \dots + x_n}{n}$$

$$m_x = \sqrt{\frac{(x_1 - \bar{x})^2 + (x_2 - \bar{x})^2 + \dots + (x_n - \bar{x})^2}{n \cdot (n - 1)}} \quad (7.1)$$

$$r_x = \frac{m_x}{\bar{x}}$$

Das Hauptaugenmerk bei der Auswertung der Referenzversuche in Abbildung 7.10 liegt bei den Werten für  $c_{N_2}$ ,  $V_{GB,N}$  und  $\Delta V_{Fluid,ges}$ . Die vollständigen Messwerte der Probe-

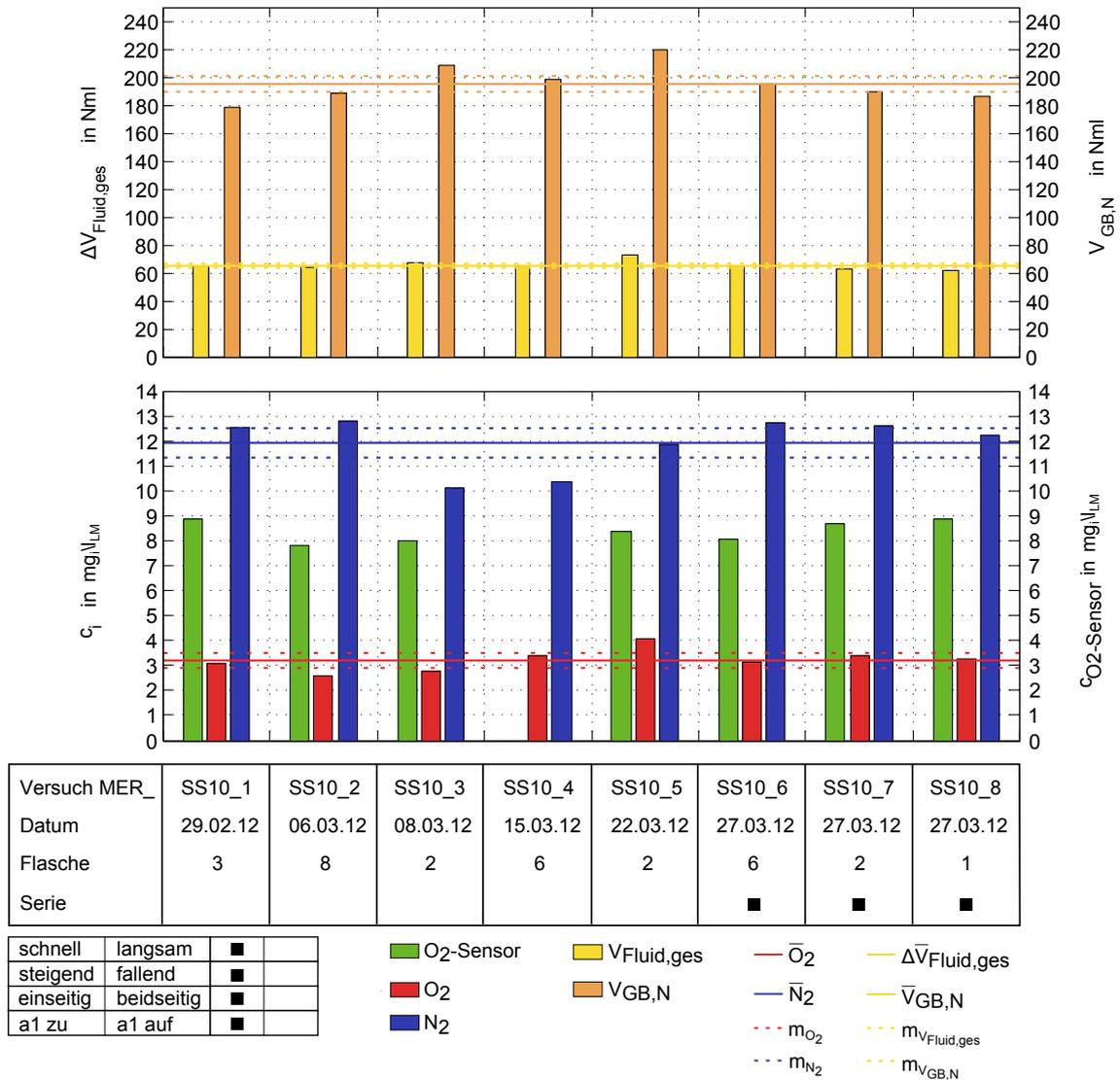


Abbildung 7.10: Messwerte der Konzentration gelöster Gase und Volumen freier Gase der Referenzversuche an Modellanlage 1

nahme und der Gasblasenkontrolle sind im Anhang in den Tabellen C.4 und C.5 hinterlegt.

Bei der Betrachtung der Ergebnisse der gemessenen Stickstoffkonzentration  $c_{N_2}$  ergibt sich ein relativ einheitliches Bild bei allen Referenzversuchen. Lediglich die Versuche M1\_SS10\_3 und M1\_SS10\_4 weisen gegenüber dem Mittelwert  $\bar{c}_{N_2}$  eine Verringerung um  $2 \text{ mg}_{N_2}/\text{l}_{LM}$  auf. Hier gibt es Hinweise auf eine fehlerhafte Gasanalytik. Aus den konstanten Messwerten kann auch abgeleitet werden, dass die im Versuchsablauf integrierte Belüftung des Fluids vor der Befüllung funktioniert und auch in weiteren Versuchen Anwendung finden sollte.

Die Korrelation zwischen der Stickstoffkonzentration  $c_{N_2}$  und der Sauerstoffkonzentration  $c_{O_2}$  ist abgesehen von den in Serie ausgeführten Versuchen nicht konstant. Dies kann prinzipiell an Korrosion in der Anlage sowie unterschiedlicher chemischer Bindung in der Solarflüssigkeit während des Versuchs liegen. Da jedoch die Werte des Sauerstoffsensors z. B. bei Versuch M1\_SS10\_5 den erhöhten Sauerstoffgehalt nicht nachweisen, kann die Abweichung auch dem

Messverfahren geschuldet sein. Hier ist z. B. der Einschluss unterschiedlicher Gasvolumina in der Absperrarmatur der Probeflaschen in Betracht zu ziehen.

Die in Serie ausgeführten Versuche bestehend aus M1\_SS10\_6, M1\_SS10\_7 und M1\_SS10\_8 wurden am selben Tag und in Folge durchgeführt und zusammen ausgewertet. Die aus der Probenahme ermittelten Konzentrationen für Stickstoff und Sauerstoff sowie die Sauerstoffkonzentration vom Sensor sind in der Serie stabiler. Da eventuelle Störeinflüsse durch andere Versuche oder systematische Fehler bei der Gaschromatografie hier minimiert werden, sind die Messwerte der Serienversuche die genauesten. Mit Ausnahme von M1\_SS10\_3 und M1\_SS10\_4 kann hier eine gute Reproduzierbarkeit auch für die übrigen Referenzversuche nachgewiesen werden.

Die Messwerte des bei der den Gasblasenkontrollen bestimmten Fluidvolumens  $\Delta V_{\text{Fluid,ges}}$  ergeben ebenfalls ein einheitliches Bild und streuen nur geringfügig innerhalb der Referenzversuche. Damit kann gezeigt werden, dass die Gasblasenkontrolle innerhalb einer Anlage für vergleichende Versuche bezüglich des Volumens freier Gasblasen verwendbar ist. Diese Anwendung hat den Vorteil, dass für einheitliche Drucksprünge und annähernd gleiche Temperaturverhältnisse keine aufwendige Umrechnung auf  $V_{\text{GB},1^*}$  oder  $V_{\text{GB},N}$  notwendig ist und  $\Delta V_{\text{Fluid,ges}}$  direkt ausgewertet werden kann.

Die gemessene Stickstoffkonzentration  $c_{\text{N}_2}$  liegt bei den Referenzversuchen mit im Mittel  $7 \text{ mg}_{\text{N}_2}/\text{l}_{\text{LM}}$  deutlich unterhalb der maximalen Löslichkeit am Hochpunkt  $c_{\text{N}_2,\text{max,HP}}$  (vgl. Tabelle C.4). Das Fluid ist daher stets *untersättigt*.

Es ist naheliegend, dass die nach dem Spülen in der Anlage verbleibenden freien Gasblasen sich in den Bypässen der Entlüfter und den Abzweigungen zum Erdgeschoss und Obergeschoss befinden. In Tabelle 7.5 sind exemplarisch die Strömungsgeschwindigkeiten  $u_{\text{Rohr,Spülen,Ende}}$  am Ende des Spülvorgangs im DN15 Rohr für zwei der Referenzversuche notiert. Bei Strömungsgeschwindigkeiten von ca.  $1,1 \text{ m/s}$  wird erwartet, dass die durchspülten Teile der Anlage keine größeren Gasblasen mehr enthalten. Der Mittelwert für das verbleibende Volumen  $V_{\text{GB},N}$  der Referenzversuche beträgt  $195 \text{ Nml}$  und ist damit sehr gering.

Tabelle 7.5: Strömungsgeschwindigkeiten am Ende des Spülens im DN15 Rohr der Modellanlage 1

Versuch	$u_{\text{Rohr,Spülen,Ende}}$ m/s
Referenz M1_SS10_2	1,12
M1_SS10_7	1,10
Befüllart M1_SF10_1	1,10
M1_SS30_C_1	0,29

Die Referenzversuche entsprechen bis auf geringe Abweichungen dem Vorgehen bei der Befüllung für die Versuche aus Kapitel 6 und sollen daher mit diesen Ergebnissen verglichen werden<sup>3</sup>. Der Vergleich beschränkt sich auf die in Gleichung 7.1 vorgestellten Formeln für die Fehlerstatistik und wird hinsichtlich der Ergebnisse der Probenahme durchgeführt.

Der Mittelwert für  $c_{\text{N}_2}$  aus Tabelle 7.6 ist bei den Referenzversuchen um  $1 \text{ mg}_{\text{N}_2}/\text{l}_{\text{LM}}$  geringer als bei den Nullprobenversuchen. Zusammen mit der bei beiden Versuchsreihen nachgewiesenen geringen Streuung der Messwerte ist eine gute Übereinstimmung der Ergebnisse gegeben. Auffällig ist der erhöhte relative Fehler für  $c_{\text{O}_2}$  der Nullprobenversuche. Erklärbar könnte

<sup>3</sup>Verglichen wird mit Versuch G2f1\_Keller, G2f1\_Keller und G2f1\_Keller.

Tabelle 7.6: Vergleich der Ergebnisse für die Konzentration von Stickstoff und Sauerstoff

	Referenzversuche Anzahl der Versuche: 8		Nullprobenversuche Anzahl der Versuche: 3	
	$c_{O_2}$ mg $O_2$ /l $_{LM}$	$c_{N_2}$ mg $N_2$ /l $_{LM}$	$c_{O_2}$ mg $O_2$ /l $_{LM}$	$c_{N_2}$ mg $N_2$ /l $_{LM}$
$\bar{c}$	3,2	11,9	2,7	12,9
$m_c$	0,3	0,6	0,5	0,4
$r_c$ in %	8,0	5,1	18,5	3,3

dies damit sein, dass bei den Versuchen aus Kapitel 6 das Solarfluid auf 90 °C erwärmt wurde und Stagnationszustände erreicht wurden, während die Fluidtemperaturen der hier behandelten Referenzversuche stets bei ca. 25 °C liegen. Durch die höheren Temperaturen wird die Korrosion beschleunigt und die Sauerstoffkonzentration im Fluid unterliegt damit größeren Schwankungen. Weiterhin wurde für die Referenzversuche eine effektivere Belüftung eingesetzt, so dass Konzentrationsschwankungen in der Ausgangsbeladung geringer sind.

### 7.3.3.2 Vergleich von Befülltechnologien und Parametervariation

In Abbildung 7.11 sind die Ergebnisse der Gasblasenkontrolle, der Probenahme und die Messwerte des Sauerstoffsensors für die Versuche zum Vergleich der Befülltechnologie dargestellt. Bei diesen Versuchen wird stets nur ein Parameter variiert, so dass qualitative Aussagen über Wirkzusammenhänge möglich sind. Des Weiteren wird quantitativ die optimale Befüllmethode für die Modellanlage 1 ermittelt. Dafür dient vor allem das freie Gasblasenvolumen  $V_{GB,N}$  als Kriterium.

Der Einfluss der *Spülzeit* (variiert zwischen 6,5 und 30 min) wird anhand der Versuche M1\_SS06 und M1\_SS30 im Vergleich zu den Referenzversuchen M1\_SS10 analysiert. Dafür sind jeweils die Mittelwerte der Referenzversuche ( $\bar{V}_{GB,N}$ ,  $\Delta\bar{V}_{Fluid,ges}$ ,  $\bar{c}_{N_2}$ ,  $\bar{c}_{O_2}$ ) aus Abbildung 7.10 gemeinsam mit den jeweiligen wahrscheinlichen absoluten Fehlern  $m_x$  als horizontale Linie eingezeichnet. Hinsichtlich freier Gasblasen ( $V_{GB,N}$ ) ist für die schnell steigende Befüllung im untersuchten Wertebereich keine Abhängigkeit von der Spülzeit zu erkennen. Demnach ist die Anlage bereits nach 6,5 min optimal gespült. Gegenüber M1\_SS10 und M1\_SS30 ist allerdings die Stickstoffkonzentration  $c_{N_2}$  des Versuchs M1\_SS06 etwa 1 mg $N_2$ /l $_{LM}$  höher. Weil beim Befüllen und Spülen der Kanister in der Regel das globale Minimum für die maximale Stickstofflöslichkeit  $c_{N_2,max}$  des Solarfluids darstellt, übernimmt das Spülen auch eine entgasende Funktion. Nach 10 min Spül- und Befüllzeit ist wahrscheinlich bereits das Minimum erreicht, da bei der Mittelwertbetrachtung von M1\_SS30 keine signifikante Minderung gegenüber der Referenz M1\_SS10 erkennbar ist. Der Erfolg der schnell steigenden Befüllung hängt aber signifikant von der vorherrschenden Strömungsgeschwindigkeit ab. In den Versuchen SS10\_C und SS30\_C wurde diese so reduziert, dass sie ungefähr den Verhältnissen in Feldanlage 1 und 2 entspricht. Bei einem zehnminütigem Befüllvorgang lag das verbleibende Gasblasenvolumen ca. 4,5-fach über dem der Referenzversuche. Auch die Konzentration an gelösten Gasen ist stark erhöht. Die Verlängerung des Befüllvorganges auf 30 min reduziert das Gasblasenvolumen auf den 2,5-fachen Wert der Referenzversuche und es liegt nur noch eine leicht erhöhte Gaskonzentration vor.

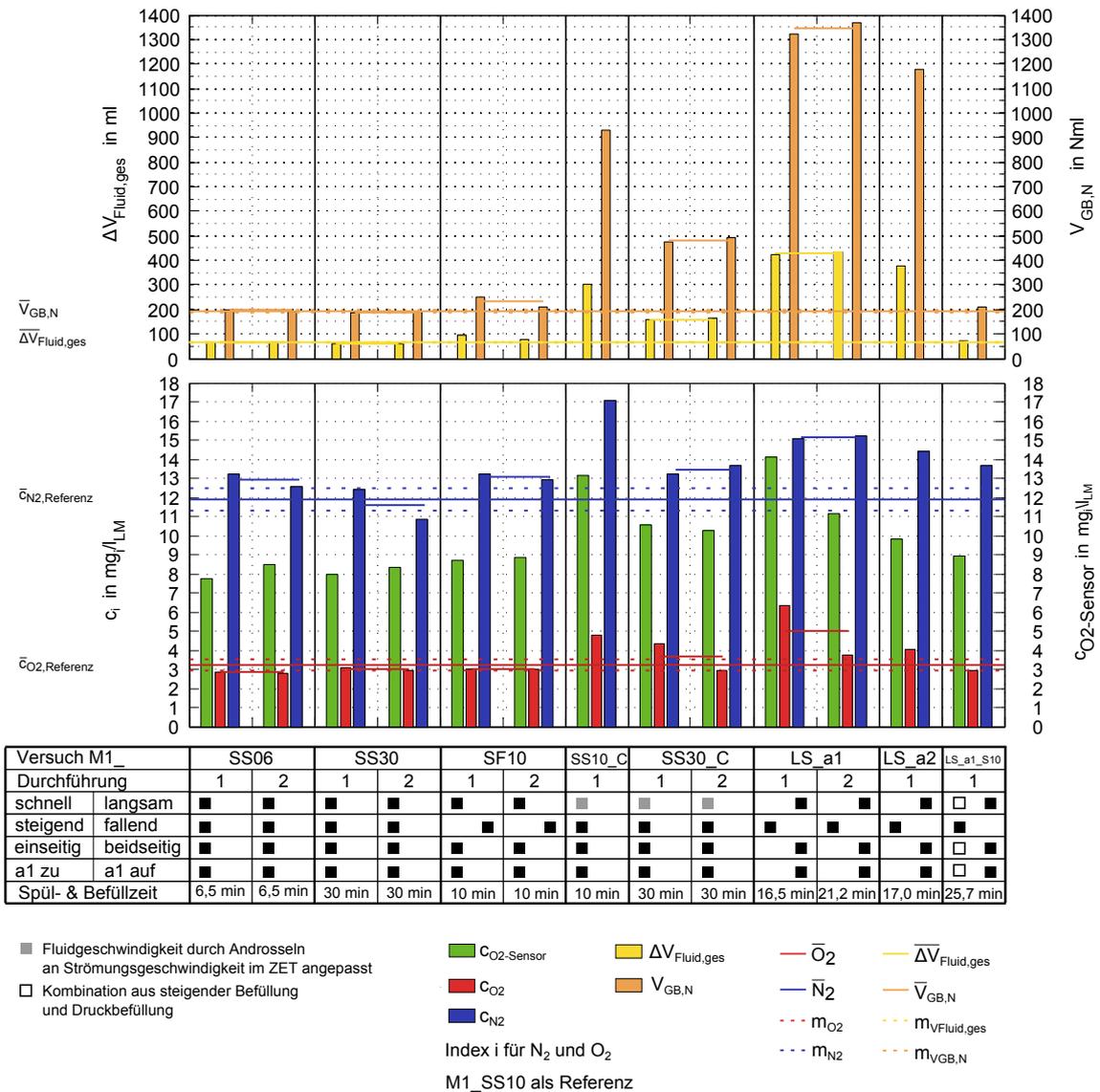


Abbildung 7.11: Vergleich von Befülltechnologien und Parametervariation an Modellanlage 1; Konzentration gelöster Gase, Volumen freier Gase; Mittelwerte der Versuche M1\_SS10 aus Abbildung 7.10 als horizontale Linien eingezeichnet

Die *schnell fallende Befüllung* wird im Versuch M1\_SF10 angewandt. Der Wert für  $V_{GB,N}$  ist gegenüber den Referenzversuchen um ca. 20% erhöht. Diese leichte Erhöhung hat für den Anlagenbetrieb und den Entgasereinsatz aber vermutlich keine Relevanz und zeigt sich auch nur in einer der Durchführungen, so dass die schnell fallende Befüllung bezüglich freier Gase die gleiche Effektivität erzielt wie die schnell steigende Befüllung. Dafür spricht auch, dass die Strömungsgeschwindigkeiten unabhängig vom Einbindeort der Pumpe gleich sind (vgl. Tabelle 7.5). Die Stickstoffkonzentration im Fluid ist leicht erhöht, weil vom Zeitpunkt der Befüllung bis zum Einstellen des Betriebsdrucks durch die Einbindung der Pumpe am Hochpunkt in der Anlage erhöhte Drücke herrschen. Es bleibt offen, inwiefern die schnelle fallende Befüllung Vorteile hat, falls bei der schnellen steigenden Befüllung am Hochpunkt Unterdruck herrscht.

Die *langsam steigende Befüllung* wird in den Versuchen M1\_LS\_a1 und M1\_LS\_a2 untersucht. Es zeigt sich, dass diese Befüllmethode für Anlagen mit kleinen Rohrdurchmessern ungeeignet ist oder mit noch geringeren Volumenströmen vollzogen werden muss. Die resultierenden

Volumina der Gasblasen sind sechsfach höher als bei den Referenzversuchen. Die Geschwindigkeit im senkrechten DN15 Rohr betrug im Mittel etwa 0,07 m/s. Die Messwerte weisen darauf hin, dass die beiden verwendeten Entlüfter a1 und a2 evtl. zu unterschiedlicher Menge verbleibender Gase in der Anlage führen. Das kann mit der Bauart oder dem Einbindeort des Entlüfters zusammenhängen, bedarf aber näherer Untersuchung mit höherer Versuchszahl und einheitlicher Befüllzeit. Mit dem Drucksensor KSw.BP011 am Hochpunkt der Anlage ist während des Befüllvorgangs bevor die Flüssigkeitssäule den Hochpunkt erreicht bei beiden Entlüftern kein Druckanstieg nachweisbar. Damit unterscheiden sich die Entlüfter nicht hinsichtlich des Volumenstroms Luft der während des Befüllvorgangs ausgeschoben wird. Bauartbedingte Unterschiede der im Entlüfter verbleibenden Luft und die leicht veränderte hydraulische Verschaltung von Entlüfter a2 sind mögliche Ursachen für die Abweichung. Die ermittelten Stickstoff- und Sauerstoffkonzentrationen sind erhöht.

Die Kombination aus *langsam steigender Befüllung* und anschließendem *Spülen* über die Befüllstation im Versuch M1\_LS\_a1\_S10 weist einen annähernd gleichen Wert für  $V_{GB,N}$  auf wie die schnell steigende Befüllung und ist daher für diese Anlagenkonfiguration nicht sinnvoll. Die erhöhten Konzentrationen gelöster Gase haben auch hier ihre Ursache in der vorübergehend im System befindlichen großen Menge freier Gase.

Mit den minimalen Werten für das Gasblasenvolumen  $V_{GB,N}$  und auch die Gaskonzentration  $c_{N_2}$  ist die zehnmündige schnell steigende Befüllung die geeignetste Technologie für die Modellanlage 1. Die Modellanlage 1 entspricht mit der verwendeten Kollektorfläche, der statischen Anlagenhöhe und dem Rohrleitungsdurchmesser einer typischen solarthermischen Kleinanlage. Die Ergebnisse stützen also die Empfehlung vieler Hersteller die Druckbefüllung (schnell steigende Befüllung) für diesen Anlagentyp einzusetzen.

Für die Untersuchungen zur Entlüftung/Entgasung aus Kapitel 6 haben die Erkenntnisse folgende Bedeutung:

- Die Anlage ist nach der 10-minütiger schnell steigender Befüllung bei geschlossenem Entlüfter gut gespült und weist nur eine geringe Menge freier Gase auf. Diese befinden sich wahrscheinlich hauptsächlich in den abgesperrten Verzweigungen zu den Etagen und in den Bypässen.
- Durch das schlechte Oberflächen/Volumen-Verhältnis in den Rohrstücken findet eine Auflösung der Gasblasen nur sehr langsam statt. Auch der 4-stündige Entgasereinsatz bei Fluidtemperaturen von ca. 25 °C bewirkt keine vollständige Entgasung, trotz der deutlichen Untersättigung des Fluids.

Bei der *Verallgemeinerung* der Ergebnisse muss beachtet werden, dass hier die Strömungsgeschwindigkeit als Ähnlichkeitskenngröße verwendet werden muss, da die Effektivität des Spülens von der Selbstentlüftungsgeschwindigkeit abhängt. Die in der Modellanlage 1 erreichte Strömungsgeschwindigkeit bei der schnell steigenden Befüllung ist mit 1,1 m/s bedingt durch Sicherheitsventile oder beschränkte Pumpenleistung nicht in jeder Anlage erreichbar. Außerdem ist die Verallgemeinerung der Versuchsergebnisse für andere Anlagen durch folgende Effekte beschränkt, welche abhängig von der Anlage bzw. von deren Komponenten sind:

- Die Hydraulik des Kollektors hat wesentlichen Einfluss auf seine Entlüftbarkeit. Besonderheiten z.B. in der Sammlerkonstruktion können Lufttaschen bilden. Außerdem haben bei kleinen Rohrdurchmessern wie sie in Flachkollektoren verwendet werden evtl. Kapillarkräfte eine Bedeutung, welche die Fluidfront beim Spülen zusammenhalten und den Spülvorgang fördern.
- Der Rohrdurchmesser beeinflusst neben den erzielten Strömungsgeschwindigkeiten auch das Oberflächen/Volumen-Verhältnis von Rohrwand und Fluidvolumen. Das kann Bedeu-

tung für die Kinematik der Ab- und Desorption und für den Verbleib freier Gasbläschen beim Spülen haben.

Die Gasblasenkontrolle eignet sich besonders gut für experimentelle Untersuchungen an einer Versuchsanlage, da bereits eine qualitative Auswertung hinreichend Informationen für vergleichende Versuche liefert. Das Verfahren stellt damit ein gutes Hilfsmittel für die Bewertung von Entgasern, Entlüftern und Befüllmethoden dar.

### 7.3.4 Versuche zur Befüllung an Feldanlage 1 und 2

Die Feldanlage 1 und 2 bieten die Möglichkeit die an Modellanlage 1 untersuchten Befülltechnologien an Systemen größerer Dimension zu testen. Da beide Anlagen vom gleichen Kollektorfeld bedient werden und die oberen Rohrleitungen gemeinsam nutzen sollte sich der Einfluss der statischen Höhe auf den Erfolg einer Befüllung sehr gut vergleichen lassen. Um detaillierte Informationen über die Verteilung der Gasblasen in der Anlage zu erhalten wird die Gasblasenkontrolle (wie in Abschnitt 4.3.4 beschrieben) abschnittsweise durchgeführt. Die Ergebnisse der Gasblasenkontrollen sind für alle Versuche jeweils für die Einzelbereiche in chronologischer Reihenfolge in Tabelle C.7 aufgelistet. Die Gaskonzentration wird im Anschluss mittels der Entnahme einer Flüssigkeitsprobe bestimmt. Deren Auswertung ist in Tabelle C.6 zu finden. Um die einzelnen Versuche vergleichen zu können werden die auf Normbedingungen umgerechneten Gasblasenvolumina der Einzelbereiche als Balkendiagramm dargestellt. Die Diskussion der Ergebnisse soll anhand Abbildung 7.12 erfolgen. Die aus der Gaskonzentration und dem Anlagenvolumen bestimmte Menge an gelösten Gasen wird ebenfalls auf den Normzustand skaliert und bildet den Sockel der einzelnen Balken (hellblau). Für alle einzelnen Versuche ist dies im Diagramm in Abbildung C.2 gruppiert nach den Befüllmethoden aufgelistet. Das Diagramm soll vor allem die Schwankungsbreite bzw. die Reproduzierbarkeit der wiederholten Versuche verdeutlichen. Hier wurden Mittelwerte aus zwei bis drei identisch ausgeführten Befüllungen getrennt nach den einzelnen Anlagenbereichen gebildet.

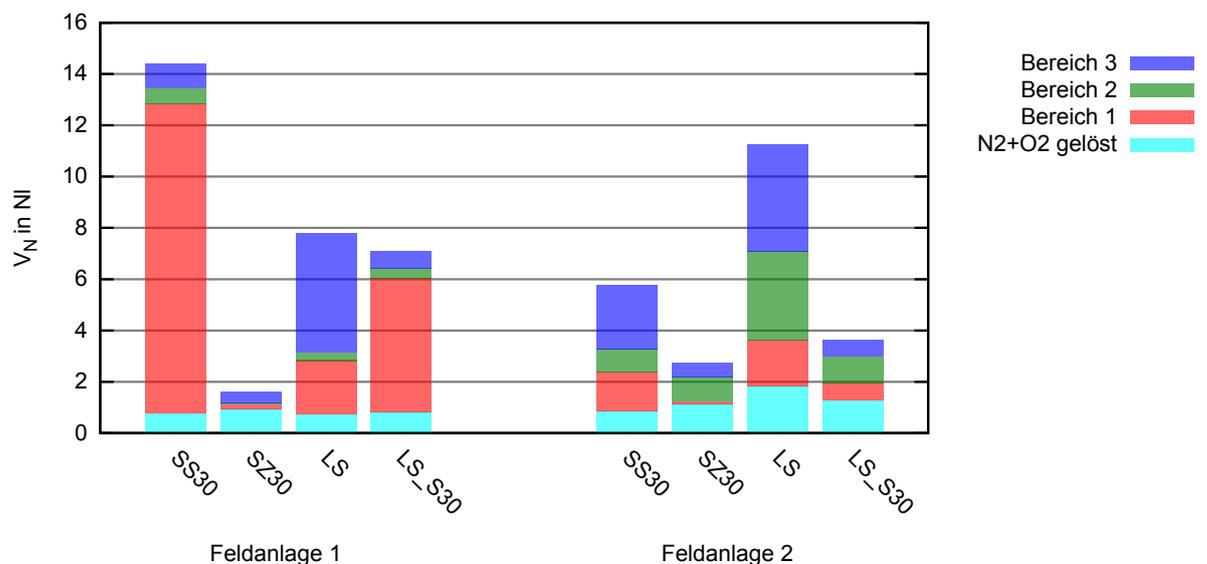


Abbildung 7.12: Norm-Gasvolumen aus Befüllversuchen Feldanlagen 1 + 2

Es ist zu erkennen, dass im Gegensatz zur Modellanlage 1 die 30-minütige Standard-Druckbefüllung (SS30) nicht die besten Ergebnisse liefert. Dies liegt wahrscheinlich daran, dass die Selbstentlüftungsgeschwindigkeit in den betreffenden Bereichen der Solarsysteme nicht erreicht werden kann (vgl.  $v_{\max, \text{Befüll}}$  in Tabelle 7.1) und somit ein Teil der Gaspolster durch die Strömung nicht bis in den Kanister der Befüllstation transportiert und dort abgeschieden werden können. In der Feldanlage 1 sammelt sich freies Gas bevorzugt in Bereich 1, also im Spiral-Wärmeübertrager des Solarspeichers, der ein sehr langes, fast waagrechtes Rohrstück mit erweitertem Durchmesser (DN40) darstellt. Die Bereiche 2 und 3, also das restliche Rohrleitungssystem und das Kollektorfeld sind hingegen gut entlüftet. Bei diesen Gegebenheiten sorgt das getrennte 30-minütige Spülen des Speichers und der Restanlage (SZ30) für deutlich geringere Gasblasenvolumen und ist für diese Anlage die beste Methode. Das langsam steigende Auffüllen des Systems führt zu einer geringeren Gesamtbeladung als bei der Variante SS30. Die verbleibende Gasmenge im Speicher ist deutlich reduziert, im Bereich des Kollektorfeldes allerdings erhöht. Ein an die Variante LS anschließendes 30-minütiges Spülen kann  $V_{\text{GB,N}}$  leicht reduzieren. Gasblasen werden durch den Spülvorgang vom Anlagenhochpunkt nach unten transportiert, sammeln sich aber größtenteils im Wärmeübertrager des Solarspeichers. Dies verdeutlicht die Notwendigkeit einer gewissenhaften Dimensionierung der Rohrleitungsquerschnitte eines Solarsystems und seiner Komponenten.

Die Feldanlage 2 weist trotz im Vergleich zu Feldanlage 1 deutlich größerer statischer Anlagenhöhe und des ca. doppelt so großem Anlagenvolumens (ohne MAG+VSG) nach der Druckbefüllung SS30 eine geringere Gesamtgasbeladung auf. Dies folgt hauptsächlich aus geringeren Werten für den Bereich 1, was mit einer günstigeren Dimensionierung des Rohrquerschnitts des Spiral-Wärmeübertragers (DN35) erklärbar ist. Wie zu erwarten war, befindet sich im Kollektorfeld ein größeres Gasvolumen als bei Feldanlage 1. Die schnelle zweikreisige Befüllung (SZ30) kann auch für diese Anlage die Gasbeladung im Kollektorfeld und im Speicher auf ein Minimum verringern. Die langsam steigende Befüllung (LS) führt zu relativ großen Gasvolumen in den Bereichen 2 und 3. Interessant ist, dass ein sich anschließendes 30 minütiges Spülen (LS\_S30) die Gasbeladung in allen drei Bereichen deutlich reduziert. Die sich ergebende Endbeladung liegt sogar bei ca. 2/3 des Wertes für die Standard-Druckbefüllung, was sich wie oben erwähnt aus der bereits gefüllten Falleitung und den dadurch höheren Volumenströmen ergibt.

Das sich aus der Konzentration des im Fluid gelösten Gases ( $c_{\text{CO}_2}$ ,  $c_{\text{N}_2}$ ) und dem Fluidvolumen errechnete Normvolumen der gelösten Gase ist am Fuße der Balken (hellblau) in das Diagramm eingezeichnet. Es spielt im Zustand nach der Befüllung eine im Vergleich zu den freien Gasen geringe Rolle. Für die langsam steigende Befüllvariante (LS) ergibt sich für beide Anlagen eine ähnliche Gaskonzentration. Für alle Versuche bei denen über die Befüllstation vom Anlagentiefpunkt aus gespült wird (SS30, SZ,30 LS\_S30), sind die Gaskonzentrationen bei der Feldanlage 2 deutlich reduziert (vgl. Tabelle C.6). Dies ist ein klarer Hinweis für das Auftreten der in [16] vermuteten Entgasungswirkung durch Unterdrücke am Anlagenhochpunkt während des Spülvorganges.

Der Vergleich der Gasblasenvolumina von Feldanlage 1 und Feldanlage 2 zur Identifizierung des Einflusses der statischen Höhe der Anlage wird durch die Besonderheiten (Rohrdurchmesser des Spiral-Wärmeübertragers) im Bereich 1 der Feldanlage 1 erschwert. Dieser macht anteilig nur einen geringen Teil des Anlagenvolumens aus, ist aber zumindest für die Befüllvarianten SS30 und LS\_S30 für den Großteil der Gasbeladung verantwortlich. Wenn man dies auf die besonderen geometrischen Verhältnisse des Heizwendelwärmeübertragers zurückführt, lässt sich unter Vernachlässigung des Bereichs 1 qualitativ der Höheneinfluss darstellen (siehe Abbildung 7.13). Feldanlage 2 mit der 2,5-fachen statischen Höhe und dem doppelten Anlagenvolumen (ohne VSG und MAG) weist unabhängig von der Befülltechnologie

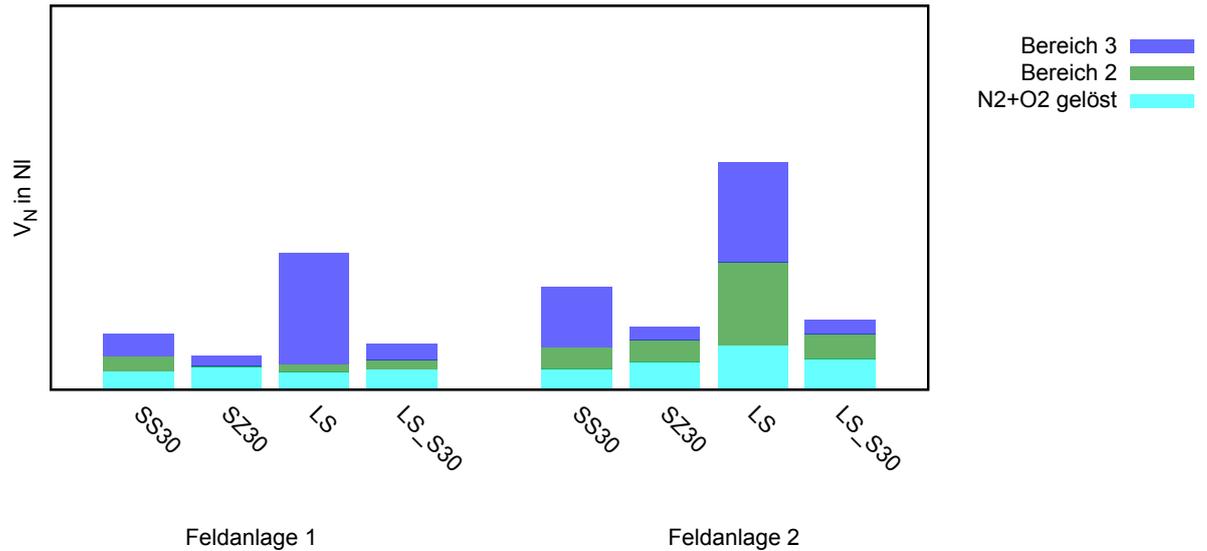


Abbildung 7.13: Norm-Gasvolumen aus Befüllversuchen Feldanlagen 1 + 2, ohne Bereich 1, qualitativ

ungefähr die doppelte Gasbeladung auf, wobei der Anteil der gelösten Gase bei den Befüllungen mit erhöhter Strömungsgeschwindigkeit deutlich weniger ins Gewicht fällt (vgl. auch Tabelle C.6).

Um die Qualität einer Befüllung verschiedener Anlagen mit unterschiedlichem Anlagenvolumina beurteilen zu können bietet es sich an das Gasblasenvolumen unter Hochpunktbedingungen  $V_{GB,1^*}$  auf das Anlagenvolumen  $V_{ohne\ MAG+VSG}$  zu beziehen (siehe Abbildung 7.14).<sup>4</sup> In Abbildung 7.14 sind auch die Versuche M1\_SS10\_C und M1\_SS30\_C eingetragen um die Effektivität der schnell steigenden Befüllung mit den Strömungsgeschwindigkeiten in den Feldanlagen 1 und 2 zu beurteilen. Die Werte von M1\_SS10\_C und F2\_SS30 stimmen gut überein, was die Wichtigkeit der Strömungsgeschwindigkeit für die Beurteilung einer Befüllmethode unterstreicht. F1\_SS30 weist eine deutlich höhere Gasbeladung auf, wobei sich der Großteil in Bereich 1 der Anlage befindet.

Mit dem Einsatz der (abschnittswisen) Gasblasenkontrolle konnten Erfahrungen gesammelt werden, die zur Weiterentwicklung des Probenahmezweiges zu einer Armaturentafel mit der Möglichkeit zur Durchführung der Gasblasenkontrolle und zur Einbindung eines Entgasers dienen. Mit den in Abschnitt 4.3.3 beschriebenen Tests mit Hilfe eines Kontrollvolumens konnte die Funktion der Messmethode nachgewiesen werden.

### 7.3.5 Versuche zur Befüllung an Feldanlage 3

Bei Feldanlage 3 handelt es sich um eine Anlage die seit mehreren Jahren im regulären Betrieb arbeitet. Somit war es erforderlich, detailliert den Istzustand (IZ) in Hinblick auf den Anlagenzustand, die eingestellten Betriebsparameter und die Gasbeladung aufzunehmen. Die Anlage befand sich nicht im zulässigen Betriebsbereich. Der Anlagendruck lag vor Beginn der Messungen unterhalb des Vordruckes des MAG, d. h. die Druckhaltung war nicht aktiv. Die Beprobung und Gasblasenkontrolle konnten im Ausgangszustand eine Gasbeladung nachweisen,

<sup>4</sup>Um den potentiellen Einfluss der Gasbeladung auf den Anlagenertrag zu vergleichen, könnte man  $V_{GB,1^*}$  auch auf das Inhaltsvolumen der Kollektoren beziehen.

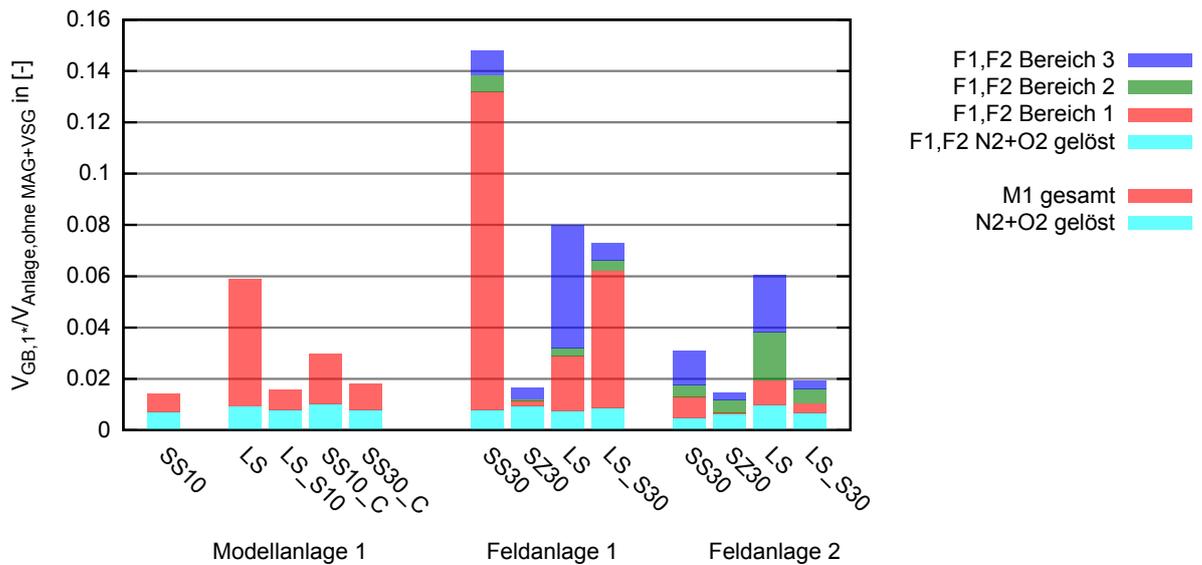


Abbildung 7.14: Gasblasenvolumen unter Hochpunktbedingungen bezogen auf das Anlagenvolumen  $V_{\text{ohne MAG+VSG}}$

die unter den Auslegungsanlagenndruck am Hochpunkt ein Volumen größer dem Kollektorinhalt eingenommen hätte.

Anschließend wurden zwei Befüllversuche entsprechend Tabelle 7.3 durchgeführt. Aufgrund der zu erwartenden sehr geringen Strömungsgeschwindigkeiten im Rohrleitungssystem während des Spülvorganges von ca. 0.04 m/s wurde auf eine Standard-Druckbefüllung verzichtet. Die Anlage wurde ausgehend vom Tiefpunkt des Systems jeweils „langsam steigend“ über den Vor- und Rücklauf aufgefüllt. Es schließt sich ein Spülvorgang über die Befüllstation (unterschiedliche Dauer und Vorgehensweise für Versuch 1 und 2) und eine Entlüftung der Anlage an. Die Gasbeladung der Anlage wurde nach den einzelnen Teilschritten jeweils mit einer Gasblasenkontrolle und der Entnahme einer Flüssigkeitsprobe ermittelt. Die Versuche weisen folgende Besonderheiten auf:

**Versuch 1:** Nach LS\_S wurde der lokale Hochpunkt noch nicht entlüftet. Der Spülvorgang findet über die am Tiefpunkt installierte Befüllstation statt. Dabei werden alle Kollektorteilfelder nacheinander abgesperrt und immer nur ein Teilfeld für 5 min gespült. Im Anschluss erfolgt ein 15-minütiges Spülen des Gesamtfeldes. Der lokale Hochpunkt wird über die KFE-Hähne E und F entlüftet (LS\_S\_Entl).

**Versuch 2** Direkt nach dem langsam steigenden Auffüllen erfolgt die Entlüftung des lokalen Hochpunktes (LS\_Entl) und erst anschließend der Spülvorgang (LS\_Entl\_S). Dabei wird die Befüllstation nacheinander direkt auf dem Flachdach an alle Kollektorteilfelder angeschlossen und für 5 min im Spülmodus betrieben. Ein erneutes Entlüften des lokalen Hochpunktes führt zu LS\_Entl\_S\_Entl.

Die Ergebnisse sind in Abbildung 7.15 als Balkendiagramm und in Tabelle C.9 und C.8 mit Absolutwerten dargestellt. Für das Gasblasenvolumen gibt es zwei relevante Bezugszustände. Für die Vergleichbarkeit verschiedener Anlagen mit unterschiedlichen Betriebsparametern wird das trockene Gasblasenvolumen unter Normbedingungen ( $p_N = 1 \text{ bar}$ ,  $t_N = 0^\circ \text{C}$ ) verwendet (linke Achse im Diagramm). Für die Bewertung des Einflusses der Gasblase auf den Betrieb der Anlage, wird das Gasblasenvolumen  $V_{GB,1^*}$  im Zustand  $1^*$  ( $p_{1^*} = 1,54 \text{ bar}$ ,  $t_{1^*} = 0^\circ \text{C}$ ), also unter Hochpunktbedingungen, bezogen auf das Kollektorvolumen bestimmt (rechte Achse

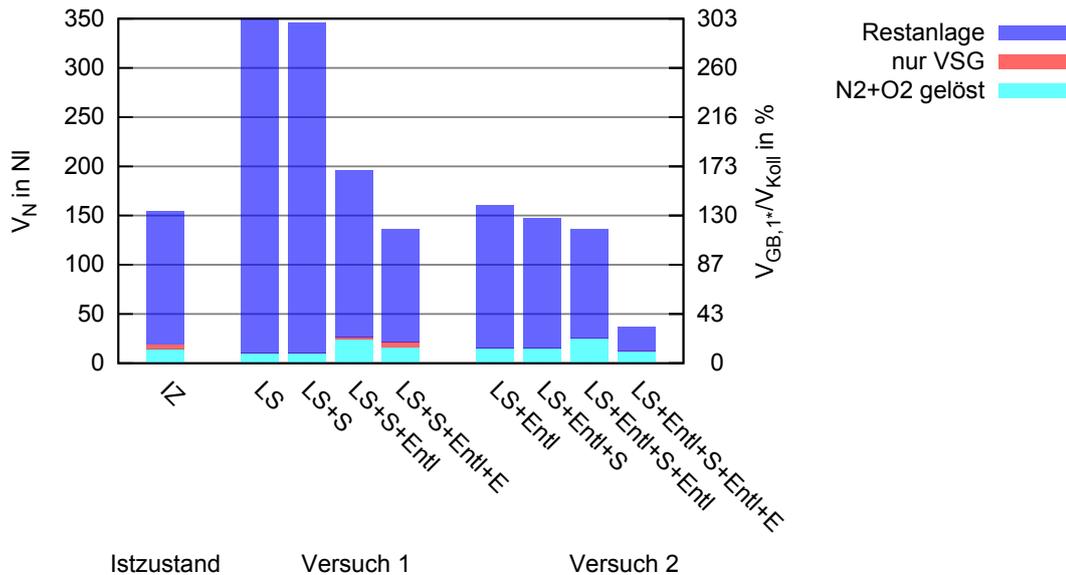


Abbildung 7.15: Gasblasenvolumen in Feldanlage 3 nach Befüllversuchen;  
 linke Achse: im Normzustand,  
 rechte Achse: Anteil am Kollektorvolumen unter Hochpunktbedingungen

im Diagramm, Abbildung 7.15). Die rechte Diagrammachse stellt also eine Skalierung der linken Achse dar. Es wird folgendes deutlich:

- Die Gasbeladung nach dem „langsam steigenden“ Auffüllen (*LS*) ist in Versuch 1 sehr hoch, was an großen Gasblasenvolumen im lokalen Hochpunkt der Sammler-/Verteilerleitung liegt. Daher wird im Versuch 2 eine Grundentlüftung bereits vor dem Spülvorgang durchgeführt.
- Das Spülen der Teilfelder mit der Solarstation am Anlagentiefpunkt (*LS\_S*) reduziert die Gasbeladung nicht merklich. Mit dem Anschluss der Befüllstation direkt an den Teilfeldern auf dem Flachdach im Versuch 2 kann der Spülvorgang (*LS\_Entl\_S\_Entl*) das Gasblasenvolumen leicht reduzieren. Der hohe Zeitaufwand lässt sich allerdings nicht rechtfertigen.
- Das Entlüften des lokalen Hochpunktes der Sammler-/Verteilerleitungen über die KFE-Hähne E und F bringt für beide Versuche mit geringem Aufwand eine deutliche Reduktion des Gasblasenvolumens.
- Der Endzustand nach der Befüllung liegt für Versuch 2 leicht unter dem ermittelten Istzustand. Im Endzustand von Befüllung 1 ist die Gasbeladung sogar höher als im Istzustand.
- Im Bereich 1 des Systems wurden nur minimale Gasvolumina nachgewiesen. Dies bedeutet, dass sich das Vorschaltgefäß sehr gut langsam steigend befüllen ließ.
- Der Betrieb des Entgasers (*LS\_S\_Entl\_E* bzw. *LS\_Entl\_S\_Entl\_E*) reduziert die Gasbeladung in Versuch 1 und 2 mit unterschiedlicher Geschwindigkeit deutlich.

In jedem Fall war für diese Solaranlage der Einsatz eines Vakuumentgasers notwendig, um einen sicheren Betrieb garantieren zu können. Mit der verwendeten Armaturentafel war die Durchführung der Gasblasenkontrolle nur mit geringem Aufwand verbunden und kann für den Einsatz in der Praxis empfohlen werden. Einzig die bei großen Gasblasenvolumina für die

Durchführung der GBK notwendige große Menge Solarfluids (bis zu 140 l) machen die Handhabung schwierig. Allerdings wird für die Gasblasenkontrolle keinesfalls mehr Solarflüssigkeit benötigt, als im komplett gasfreien Zustand in die Anlage passen würde. Das Solarfluid muss also nicht extra vorgehalten werden.

Bei der Befüllung der Feldanlage 3 und den durchgeführten Gasblasenkontrollen hat es sich als günstig erwiesen die Befüllstation direkt an die Verpackungseinheiten der Solarflüssigkeit (hier 200 l Fässer) anschließen zu können. Dabei wurde ein steifes Schlauchstück in die Fässer getaucht und direkt an die Saugseite der Befüllpumpe angeschlossen. Günstiger wären Anschlussmöglichkeiten am Tiefpunkt der Fässer, wobei die Gefahr des Aus- bzw. Leerlaufens beachtet werden muss. Für die Durchführung der Gasblasenkontrolle wäre eine gut ablesbare Skala an den Fässern sinnvoll, welche einfach durch einen schmalen Streifen mit durchsichtigem Kunststoff und eingepprägter Volumenangabe realisiert werden könnte.

### 7.3.6 Versuche zur Entgasung an Feldanlage 1 und 2

Ziel der Versuche zum Entgasereinsatz an den Feldanlagen 1 und 2 ist die Bestimmung der notwendigen Entgasungsdauer und der erreichten Gasgehalte gelöster und freier Gase. Zu dem soll überprüft werden, ob die Gasblasenkontrolle als Entscheidungshilfe dienen kann, inwiefern nach einer Befüllung ein Entgasereinsatz notwendig ist bzw. ob eine Entgasung erfolgreich war. Im Gegensatz zur Entnahme einer Flüssigkeitsprobe und deren Analyse mit einem Gaschromatografen ist die Gasblasenkontrolle in der Praxis einfach durchführbar und liefert sofort Ergebnisse.

Im Anschluss an ausgewählte Befüllversuche wurde ein Vakuumentgaser zur Reduktion der Gasbeladung des Solarsystems eingesetzt. Um unterschiedliche Ausgangsbedingungen untersuchen zu können, wurde jeweils nach einer langsam steigenden Befüllung (LS\_S30) und einer schnell steigenden Befüllung (SS30) entgast. Der Verlauf der Entgasung ist für Feldanlage 1 in den Abbildungen 7.16 und 7.17 und für Feldanlage 2 in den Abbildungen 7.18 und 7.19 dargestellt. Die zugehörigen Gasblasenkontrollen sind in Tabelle C.7 aufgelistet und mit einem „\_E“ in der Versuchsbezeichnung kenntlich gemacht.

Als blaue Linie ist das mittels abschnittsweiser Gasblasenkontrolle bestimmte Volumen der vorhandenen Gasblasen und -polster eingezeichnet. Gegenläufig zu dieser Kurve verläuft gelb (Kreuz) das vom Entgaser abgeschiedene Volumen, welches von der hydraulischen Wanne aufgefangen wurde. Der Verlauf dieser unabhängig voneinander bestimmten Messgrößen ist prinzipiell plausibel. Dass in einigen Versuchen scheinbar mehr Luft abgeschieden wird als in der Anlage selbst reduziert wurde, ist mit den Ungenauigkeiten der beiden Messmethoden erklärbar. Für die Gasblasenkontrolle ist dies die trotz der abschnittsweisen Durchführung nicht genau bekannte statische Höhe der Gaspolster. Für die hydraulische Wanne ist dies das langsame kontinuierliche Absinken der Wassersäule durch in den Zylinder diffundierte Umgebungsluft. Außerdem wird im Diagramm der Anteil gelöster Gase nicht berücksichtigt.

Die dünne gelbe Linie stellt die momentane Entgasungsleistung  $V_{\text{entgast,N}}/t_{\text{Entgasung}}$ , also das pro Zeitintervall abgeschiedene Gasvolumen dar. Diese schwankt im Versuchsverlauf und sinkt tendenziell stark ab. Für die Versuche SS30 und LS\_a4\_S30 an Feldanlage 1 werden zu Beginn ca. 600 Nml/h abgeschieden. Für die Feldanlage 2 und den Versuch SS30 liegt die Entgasungsleistung anfangs bei ca. 250 Nml/h für LS\_a4\_S30 bei nur 150 Nml/h. Die Unterschiede lassen sich auf die stark unterschiedlichen Ausgangsbeladungen mit freien Gasen und auf die verschiedenen Konzentrationen an gelösten Gasen zurückführen. Der

Unterdruck am Anlagenhochpunkt während des Befüllvorganges an Feldanlage 2 senkt die Gaskonzentration. Damit wird bei gleichem Volumenstrom weniger Gas zum Vakuumentgaser transportiert. Eine andere Erklärungsmöglichkeit ist das Vorhandensein von Mikroblasen in der Solarflüssigkeit und damit erhöhtem Gastransport bei den Versuchen an Feldanlage 1. Ergebnisse aus Abschnitt 7.3.7 deuten auch auf einen starken Einfluss der Temperatur auf die Entgasungsleistung hin.

Nach 30 bis 50 h sinkt in allen Versuchen (außer F2\_LS\_a4\_S30) die Entgasungsleistung auf nahezu Null ab. Es wird ein für das bestimmte Gasblasenvolumen ein deutliches Plateau erreicht. Die verbleibende Entgasungsleistung von ca. 25 Nml/h bei Versuch F2\_LS\_a4\_S30 ist wahrscheinlich auf Probleme mit der hydraulischen Wanne zurückzuführen.

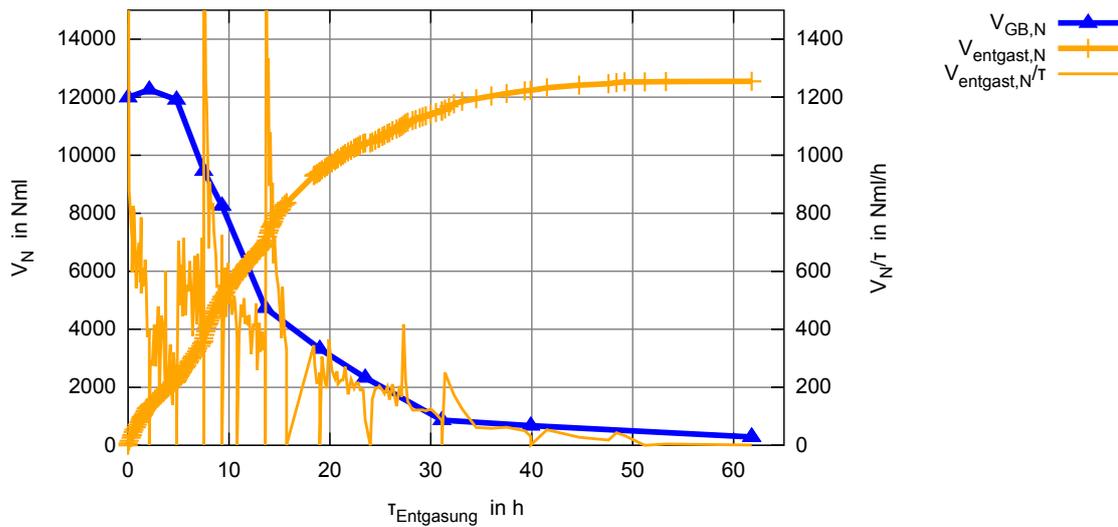


Abbildung 7.16: Feldanlage 1, Druckbefüllung (SS30) mit sich anschließender Entgasung

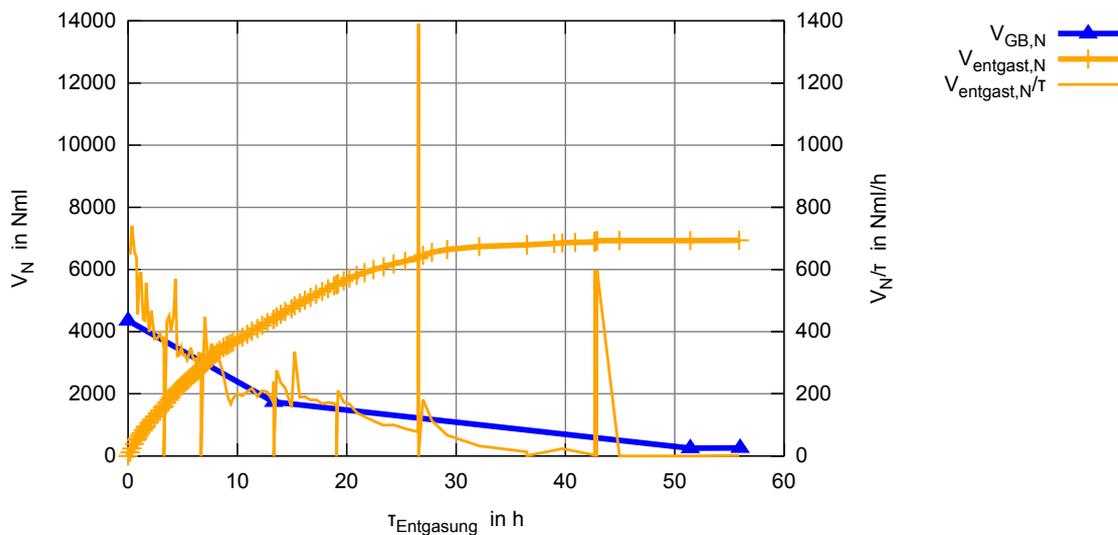


Abbildung 7.17: Feldanlage 1, langsam steigende Befüllung mit Spülen (LS\_a4\_S30) und sich anschließender Entgasung

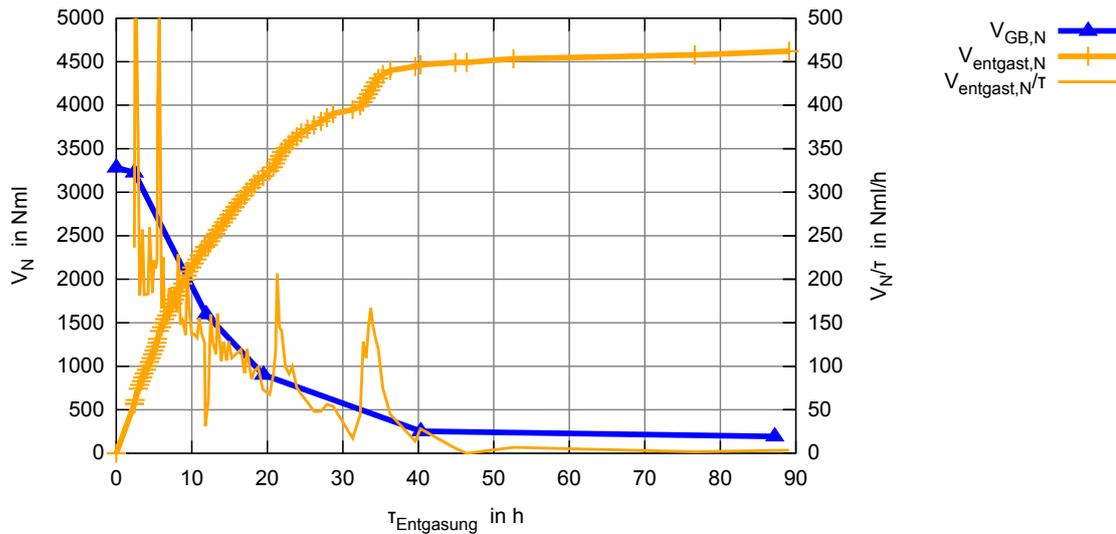


Abbildung 7.18: Feldanlage 2, Druckbefüllung (SS30) mit sich anschließender Entgasung

Die Entgasungsdauer  $\tau_{\text{Entgasung}}$  nach der kein Ausschub von Gas mehr nachweisbar ist wird mit  $\tau_{\text{Entgasung,End}}$  bezeichnet und  $V_{\text{GB,N,End}}$  ist der dazugehörige Wert für das Restvolumen an freien Gasblasen. Da hier theoretisch betrachtet eine asymptotische Annäherung an den Endwert  $V_{\text{GB,N,End}}$  vorliegt, ist es sinnvoll die Werte  $\tau_{\text{Entgasung,95}}$  für  $V_{\text{GB,N,95}}$  zu definieren.

$$\begin{aligned} V_{\text{GB,N,95}} &= V_{\text{GB,N,Start}} - 0,95 \cdot (V_{\text{GB,N,Start}} - V_{\text{GB,N,End}}) \\ \tau_{\text{Entgasung,95}} &= \tau_{\text{Entgasung}}(V_{\text{GB,N,95}}) \end{aligned} \quad (7.2)$$

Indem man die Entgasungsdauer  $\tau_{\text{Entgasung,95}}$  auf das in der Anlage enthaltene Fluid  $V_{\text{Anlage}}$  bezieht<sup>5</sup>, lässt sich die effektive Entgasungsdauer unter Umständen auf andere Anlagen übertragen. Es ergibt sich:

$$\tau_{\text{Entgasung,95,vol}} = \frac{\tau_{\text{Entgasung,95}}}{V_{\text{Anlage}}} \quad (7.3)$$

Die Werte für Feldanlage 1 und 2 sind in Tabelle 7.7 aufgelistet. Der Vakuumentgaser kann die Beladung mit freien Gasblasen je nach Ausgangsbeladung in ca. 30 bis 50 h auf  $V_{\text{GB,N,95}}$  reduzieren.

Inwiefern eine Verallgemeinerung dieser Größen praktikabel ist, muss durch weitere Versuche an unterschiedlichen Feldanlagen, mit unterschiedlichen Entgaser-Typen und bei unterschiedlichen Betriebsbedingungen untersucht werden. Kritisch ist die Verallgemeinerung, vor allem weil die Menge freier Gasblasen einen wesentlichen Einfluss auf die Entgasungsdauer hat und diese wie in Abschnitt 7.3.4 und 7.3.5 gezeigt stark von der individuellen Anlage und der gewählten Befülltechnologie abhängt.

<sup>5</sup>Es wird das Volumen der Solarflüssigkeit, also das reine Anlagenvolumen plus Vorschaltgefäß plus Flüssigkeitsvorlage im MAG verwendet. Bisher ist allerdings unklar inwieweit durch eine Vakuumentgasung auch das Solarfluid im MAG und VSG entgast wird.

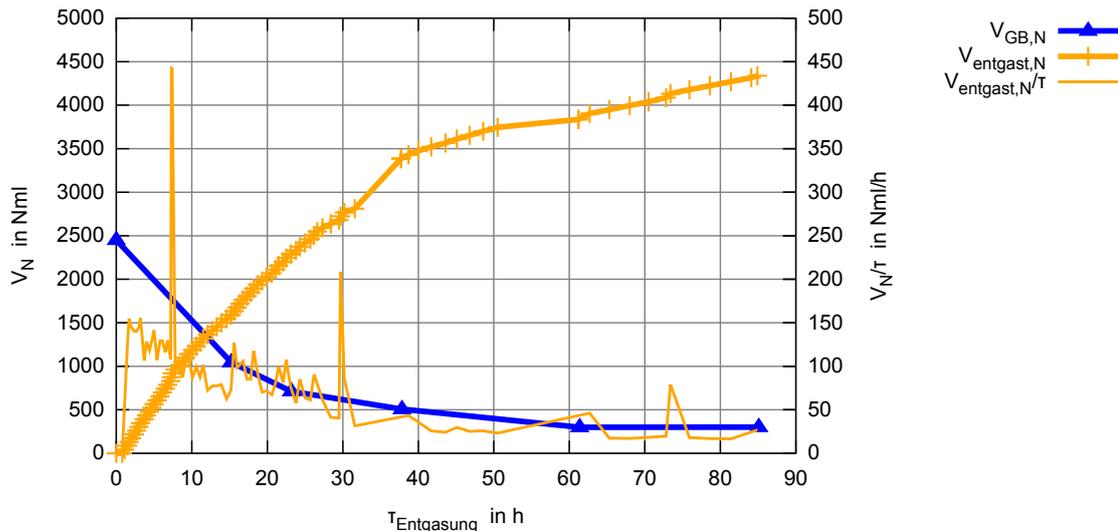


Abbildung 7.19: Feldanlage 2, langsam steigende Befüllung mit Spülen (LS\_a4\_S30) und sich anschließender Entgasung

Tabelle 7.7: (volumenspezifische) Entgasungsdauer für Feldanlage 1 und 2

Anlage	Befüllung	$V_{GB,N,Start}$ Nml	$V_{GB,N,End}$ Nml	$V_{GB,N,95}$ Nml	$\tau_{Entgasung,95}$ h	$\tau_{Entgasung,95,vol}$ h/l
F1	SS30	11990	260	881	31	0,41
F1	LS_S30	4353	296	465	46	0,61
F2	SS30	3283	184	348	37	0,17
F2	LS_S30	2451	300	408	50	0,23

Die Entscheidung einen Vakuumentgaser einzusetzen kann mit der Durchführung einer Gasblasenkontrolle direkt nach der Anlagenbefüllung unterstützt werden. Als Kriterium bietet sich ein Grenzwert für das im System befindliche Gasvolumen bezogen auf das Anlagenvolumen an:

$$v_{GB,1^*,max} = \frac{V_{GB,1^*}}{V_{Anlage,ohne\ MAG+VSG}} = 2\% \quad (7.4)$$

Für diesen spezifischen Wert werden maximal 2% empfohlen, was sich aus den Erfahrungen für eine optimal befüllte Solaranlage mittlerer Größe ableitet. Für die Modellanlage und Feldanlagen 1 und 2 ist diese Größe in Abbildung 7.14 dargestellt. Hier ist allerdings die Menge an gelösten Gasen mit berücksichtigt, was für die Praxis einen nicht handhabbaren Aufwand darstellt.

### 7.3.7 Versuche zur Entgasung an Feldanlage 3

In Anschluss an die Befüllversuche 1 und 2 wurde ein Vakuum-Entgaser betrieben. Die Saugseite des Entgasers ist an KFE-Hahn B, die Druckseite an KFE-Hahn A angeschlossen. Der Entgaser wurde nach der Inbetriebnahmevorschrift des Herstellers aktiviert. Die

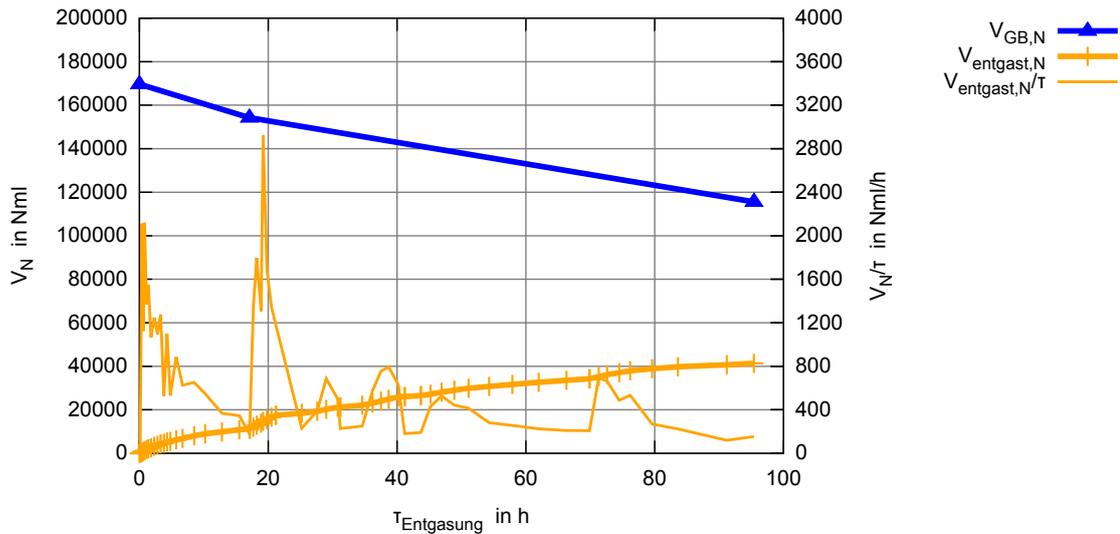


Abbildung 7.20: Ergebnisse des Entgaserversuchs 1;  $V_{\text{GB,N}}$  und  $V_{\text{entgast,N}}$  linke y-Achse,  $V_{\text{entgast,N}}/\tau$  rechte y-Achse

Umwälzpumpe des Solarsystems befindet sich im „Hand-EIN“ Betrieb, der Sekundärkreis im „Auto-Modus“.

Abbildung 7.20 zeigt den Verlauf der Entgasung von Versuch 1 und Abbildung 7.21 von Versuch 2 über der reinen Entgasungszeit. Aufgetragen sind das im System befindliche Gasblasenvolumen im Normzustand  $V_{\text{GB,N}}$  (GBK), das vom Entgaser abgeschiedene Volumen im Normzustand  $V_{\text{entgast,N}}$  (hydraulische Wanne) und die Entgasungsleistung  $V_{\text{entgast,N}}/\tau$ .

In Versuch 1 wird das Gasblasenvolumen um ca. 54 NI reduziert, die hydraulische Wanne kann ca. 42 NI auffangen. Da auch die Gaskonzentration zwischen Probenahme F3\_LS\_SE\_1 und F3\_LS\_SE\_E\_1 sinkt wird rein rechnerisch zu wenig Gas abgeschieden, was vor allem an den Messunsicherheiten der verwendeten Messverfahren liegt (GBK, hydraulische Wanne). Die Entgasungsleistung schwankt zwischen 200 und 2000 Nml/h und sinkt tendenziell im Laufe der Entgasung ab. Die Fluidtemperatur bewegt sich im Bereich zwischen 5 und 30 °C.

Für den Versuch 2 liegen zwischen 25 und 55 Betriebsstunden leider keine Messwerte für  $V_{\text{entgast,N}}$  vor, da die hydraulische Wanne überfüllt war. In dieser Zeitspanne wird der Verlauf von  $V_{\text{entgast,N}}$  anhand der Entgasungsleistung vor und nach dieser Periode abgeschätzt (Bereich ist rot markiert). Die Entgasungsleistung schwankt während dieses Versuchs zwischen 500 und 3000 Nml/h und steigt nach ca. 24 Betriebsstunden stark an. Dies ist mit den stark angestiegenen Fluidtemperaturen erklärbar, die zwischen 15 und 85 °C liegen. In der Vakuumkammer des Entgasers wird bei gleichem Unterdruck die Siedegrenze näher angefahren und damit pro Hub mehr Gasvolumen abgeschieden. Außerdem ändert sich Gaslöslichkeit und die Viskosität der Solarflüssigkeit, was den Gastransport im Solarsystem beeinflusst. In den insgesamt 69 Betriebsstunden werden mit der Unsicherheit der interpolierten Bereiche ca. 115 NI vom Entgaser abgeschieden. Das Gasblasenvolumen reduziert sich laut Gasblasenkontrolle um 86 NI auf 24 NI, wobei sich auch die Konzentration gelöster Gase zwischen den Proben F3\_LS\_SE\_2 und F3\_LS\_SE\_E\_2 deutlich reduziert. Im Gegensatz zu Versuch 1 sinkt die Sauerstoffkonzentration im Solarfluid während der Entgasung 2 überproportional, was auf die erhöhten Betriebstemperaturen zurückzuführen ist. Dieses Verhalten bestätigt bisherige Messergebnisse des Forschungsprojekts.

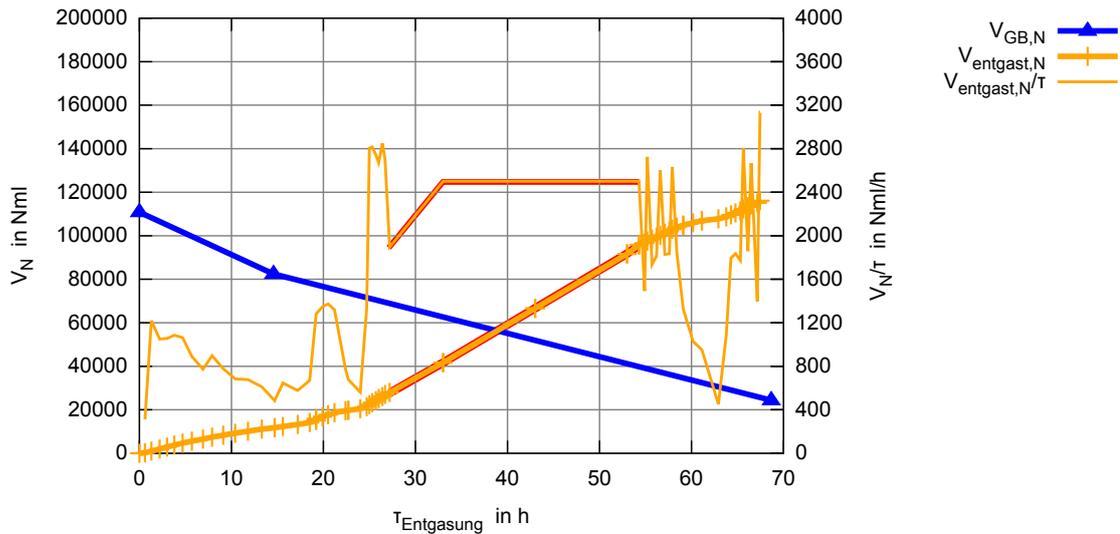


Abbildung 7.21: Ergebnisse des Entgaserversuchs 2;  $V_{GB,N}$  und  $V_{entgast,N}$  linke y-Achse,  $V_{entgast,N}/\tau$  rechte y-Achse

Der Entgaser führt zwischen 200 und 3000 Nml/h ab. Dieser Wert hängt von der vorherrschenden Betriebstemperatur und weiteren Einflussfaktoren ab, die mit dem Entgaser-Hersteller abgeklärt werden müssen. Aus den Ergebnissen lässt sich daher keine pauschale Einsatzdauer von Vakuum-Entgasern in Abhängigkeit von der Gasbeladung ableiten. Statt dessen ist eine Gasblasenkontrolle nach der Entgasung notwendig um den Erfolg bewerten zu können. Aufgrund der hohen Ausgangsgasbeladung des Solarsystems wird in beiden Versuchen während der Betriebszeit kein Plateau erreicht.

## 7.4 Schlussfolgerungen und Ausblick

Aus den bisherigen Ergebnissen lassen sich folgende Schlussfolgerungen ziehen:

- Die Ergebnisse der Befüllversuche hinsichtlich der Beladung mit freien und gelösten Gasen sind reproduzierbar. Die eingesetzten Messmethoden sind für die Auswertung geeignet.
- Die optimale Befülltechnologie für verschiedene Anlagentypen wurde ermittelt. Haupteinflussfaktor für die Wahl der Befülltechnologie ist die mit der Befüllpumpe erreichbare Strömungsgeschwindigkeit. Das Anlagenvolumen und die statische Höhe des Systems vergrößern die nach der Befüllung verbleibende Gasbeladung. Bei Anlagen mit großer statischer Höhendifferenz kann beim Spülen ein Unterdruck am Anlagenhochpunkt und eine damit einher gehende Entgasungswirkung nachgewiesen werden.
- Die Gasblasenkontrolle eignet sich für die Forschung zur Problematik freier Gasblasen in hydraulischen Systemen. Es konnte gezeigt werden, dass ein Einsatz in der Praxis möglich und sinnvoll ist. Zur Anwendung kommen kann die Gasblasenkontrolle sowohl bei der Inbetriebnahme einer solarthermischen Anlage als auch bei regelmäßigen Instandhaltungs- und Wartungsmaßnahmen. Es lässt sich entscheiden, ob eine Befüllung erfolgreich war und ob eine Entgasung notwendig ist. Auch der Effekt einer Entgasung lässt sich überprüfen.
- Die Entgasungsleistung einer Vakuumentgasung ist abhängig von der Fluidtemperatur, der Ausgangsgasbeladung und -konzentration sowie der hydraulischen Anbindung des

Entgasers. Quantitative Aussagen in Abhängigkeit dieser Faktoren lassen sich erst nach weiteren systematischen Untersuchungen zur Vakuumentgasung treffen. Damit sind auch keine allgemein gültigen Aussagen zur notwendigen Entgasungsdauer möglich. Es wird der Einsatz der Gasblasenkontrolle als Entscheidungshilfe empfohlen.

Für die Praxis lassen sich aus den Versuchen folgende Empfehlungen für die Wahl der Befülltechnologie ableiten:

- Kleinanlagen: Die Druckbefüllung liefert die besten Ergebnisse, es ist kein Entlüftereinbau notwendig. Eine Spüldauer von 10 min ist ausreichend. Es wird das mehrmalige Aufstauen während des Befüllvorganges empfohlen.
- Mittlere Anlagen: Die zweikreisige Druckbefüllung, oder eine langsam steigende Befüllung mit anschließendem Spülen ist am günstigsten, wobei das Spülen mittels einer Befüllstation vom Anlagentiefpunkt nur bei Erreichen der Selbstentlüftungsgeschwindigkeit sinnvoll ist.
- Große Anlagen: Das langsam steigende Auffüllen mit sich anschließendem separaten Spülen der Bereiche mit lokalen Hochpunkten wird empfohlen. Der Einsatz von Vakuumentgasern ist im allgemeinen notwendig.

Für die Anlagenkonzeptionierung ist Folgendes von besonderer Bedeutung:

- Die Druckhaltung muss richtig dimensioniert und betrieben werden!
- Für eine langsam steigende Anlagenbefüllung sind Lufttöpfe mit Schwimmer zu installieren, die über temperaturbeständige und verriegelbare Armaturen abgesperrt werden können.
- Lokale Hochpunkte sind zu vermeiden, bzw. entlüftbar zu machen.
- Die Verrohrung ist stetig steigend auszuführen, es sind die minimal möglichen Rohrdurchmesser zu verwenden.
- Anschlusspunkte für eine temporäre Vakuumentgasung und die Gasblasenkontrolle sind vorzusehen.

## 8 ZUSAMMENFASSUNG

Die aktuellen Ergebnisse des Projektes wurden in den Jahren 2011 bis 2013 auf den Symposien Thermische Solarenergie in Bad Staffelstein in Form von Vorträgen ([36], [38]) bzw. einem Poster ([34]) - jeweils mit ausführlichem Paper in den Tagungsdokumenten - der deutschsprachigen Fachwelt vorgestellt. Des Weiteren erschien im Jahr 2011 ein Beitrag in der Sonderveröffentlichung des AGFW „Aktuelle Beiträge zur Technischen Thermodynamik, Energietechnik und Fernwärmeversorgung“ [37]. International konnten die im Forschungsprojekt generierten Erkenntnisse zur Thematik „Entlüftung und Entgasung von Solarkreisläufen“ auf der International Conference on Solar Heating and Cooling 2012 als Vortrag präsentiert werden ([41]). Auch für die SHC 2013 in Freiburg ist ein Beitrag geplant. Im Branchenmagazin „SONNE WIND & WÄRME“ erschien in der Ausgabe 06/2013 ein Artikel [9] basierend auf [38], der ein breites interessiertes Publikum erreicht und zu der Problematik sensibilisiert.

Die vorangegangenen Kapitel 4 bis 8 stellen im jeweils letzten Abschnitt die Ergebnisse des Themenkomplexes ausführlich dar. Zusammenfassend kann das Vorhaben mithin folgende, substantiell neuen und wissenschaftlich-praktisch fundierten Resultate vorweisen:

1. Konzeption, Bau und weitgehende Automatisierung einer neuartigen Apparatur zur Bestimmung der technischen Löslichkeitskoeffizienten von Solarflüssigkeiten die durch vergleichende Versuche mit Wasser kalibriert wird.
2. Bestimmung der technischen Löslichkeitskoeffizienten für Stickstoff  $\lambda_{N_2}(t)$  sowohl für Tyfocor<sup>®</sup> LS als auch für zwei Konzentrationen von reinen Propylenglykol-Wasser-Gemischen sowie reinem Propylenglykol. Die temperaturabhängigen Löslichkeitskoeffizienten können für Tyfocor<sup>®</sup> LS und die Propylenglykol-Wasser-Gemische gemäß Gleichung (3.58) mit den bestimmten Koeffizienten  $a_0$ ,  $a_1$  und  $a_2$  aus den Tabellen 3.12 und 3.15 für technische Belange im Bereich 10 bis 110 °C hinreichend genau ermittelt werden.
3. Die Methode der Bestimmung der in einer entnommenen Flüssigkeitsprobe enthaltenen Gase konnte erfolgreich auf Wasser-Propylenglykol-Gemische adaptiert werden. Mit den nunmehr bekannten Löslichkeitskoeffizienten für Stickstoff war es möglich, die bei Wasser erzielte Genauigkeit des Verfahrens annähernd zu erreichen.
4. Das entwickelte Verfahren der Gasblasenkontrolle GBK erlaubt es zu diskreten Zeitpunkten  $\tau_i$  ohne bzw. mit sehr geringer solarer Einstrahlung und bei Fluidtemperaturen bis zu 50 °C das Volumen der ungelösten Gase (freie Gasblasen und -polster)  $V_{GB}(\tau_i)$  im System zu bestimmen. Aufwändige Technikums- und Feldversuche konnten nachweisen, dass die GBK hervorragend geeignet ist, den diskreten Verlauf  $V_{GB}(\tau)$  innerhalb einer Anlage vergleichsweise einfach zu verfolgen. Sie ist mithin eine Methodik die es erlaubt, die Güte von Befüll- und Spülprozessen sowie die Wirksamkeit von Entlüftungs- und Entgasungsverfahren zu beurteilen.
5. Die Genauigkeit des mit der Gasblasenkontrolle GBK bestimmten Absolutwertes ist jedoch von der Kenntnis der geodätischen Höhe der Gaspolster abhängig. Für wissenschaftliche Untersuchungen stellt die ebenfalls erprobte abschnittsweise Gasblasenkontrolle eine sehr gute Möglichkeit dar, die Genauigkeit zu erhöhen. In Kombination mit

der Entnahme von Flüssigkeitsproben kann ein System hinsichtlich des Gesamtgehalts an gelösten und ungelösten Gasen charakterisiert werden.

6. Die umfangreichen Versuche mit Entlüftern und Luftabscheidern haben gezeigt, dass deren Wirkung im Umwälzbetrieb sowohl im kalten Zustand als auch bei Betriebstemperaturen von 90 °C bei statischen Höhen bis 10 m gegen Null tendiert. Untersucht wurden Anlagenkonfigurationen, die typischen Kleinanlagen entsprechen. Diese wurden vor der Versuchsdurchführung sach- und fachgerecht nach der herstellerseitig vorgegebenen Strategie befüllt.
7. Alle getesteten Vakuumentgaser sind in der Lage im regulären Anlagenbetrieb die Bildung freier Gasblasen zu verhindern. Nach dem Befüllen können am Hochpunkt vorhandene Gaspolster im mittels Vakuumentgasung untersättigten Wärmeträgerfluid absorbiert, zum Entgaser transportiert und dort abgeschieden werden. Der Test erfolgte mit Entgasern, die für Solaranlagen bis ca. 150 m<sup>2</sup> überdimensioniert und damit zu teuer sind. Mithin kann der Einsatz nur im Sinne einer mobilen Entgasung in unmittelbarer zeitlicher Folge zu Erstbefüllungen bzw. Befüll- und Nachfüllprozessen nach größeren Instandhaltungsarbeiten empfohlen werden.
8. Anlagen des Bestandes mit statischen Höhen von 17 bis 23 Metern zeigten bis auf eine Anlage permanente Probleme mit Gaspolstern am Anlagenhochpunkt. Überlagert werden hier Effekte von bei der Befüllung eingeschlossenen Restgasen mit Problemen aus nicht den Regeln der Technik entsprechender Dimensionierung, Anordnung und Art der Druckhaltung sowie aus der Instandhaltung.
9. Über eine Vielzahl von Versuchen an einer Modellanlage und drei Feldanlagen konnten Befüll- und Spülprozesse vergleichend bewertet werden. Neben der statischen Höhe erweist sich dabei insbesondere die bei den Befüll- und Spülprozessen erreichbare Geschwindigkeit im Bauteil mit dem größten Strömungsquerschnitt als relevant. Werden Geschwindigkeiten über 1 m/s erreicht, so ist die heute etablierte Druckbefüllung (schnell steigend SS) bestens geeignet, die Anlagen mit niedrigen Gesamtgasgehalten zu befüllen. Liegen die Geschwindigkeiten deutlich unter 1 m/s so kann die zweikreisige Variante (schnell zweikreisige Befüllung SZ) für die Anlagen Abhilfe bedeuten, in denen der Spiralrohr-Wärmeübertrager des Speichers das Bauteil mit dem größten Strömungsquerschnitt darstellt. Bei Großanlagen mit großen statischen Höhen und Geschwindigkeiten unter 0,1 m/s ist das langsam steigende Auffüllen mit sich anschließendem separaten Spülen der Bereiche mit lokalen Hochpunkten zu empfehlen. Der Einsatz von Vakuumentgasern ist für diese Großanlagen im allgemeinen notwendig.
10. Die Entgasungsleistung einer Vakuumentgasung ist abhängig von der Fluidtemperatur, der Ausgangsgasbeladung und -konzentration sowie der hydraulischen Anbindung des Entgasers. Quantitative Aussagen in Abhängigkeit dieser Faktoren lassen sich erst nach weiteren systematischen Untersuchungen zur Vakuumentgasung treffen. Damit sind auch keine allgemein gültigen Aussagen zur notwendigen Entgasungsdauer möglich. Es kann jedoch schon jetzt für konkrete Anlagen die Gasblasenkontrolle als Entscheidungshilfe angewendet und der optimale Endzeitpunkt des Entgasereinsatzes bestimmt werden.

Weiterer Forschungsbedarf besteht u. a. hinsichtlich der temperaturabhängigen Löslichkeitskoeffizienten der Solarflüssigkeiten für Sauerstoff  $\lambda_{O_2, SF}(t)$  und Luft  $\lambda_{Luft, SF}(t)$  sowie des dynamischen Ab- und Desorptionsverhaltens. Verlässliche Angaben zur Selbstentlüftungsgeschwindigkeit fehlen bislang für Wasser-Glykol-Gemische, sind aber die Voraussetzung für die Wahl einer passenden Befülltechnologie und für das Verständnis der Funktionsweise von Entlüftungsprozessen. Die Forschungsgruppe strebt in einem separaten Projekt an, anhand

von experimentellen Untersuchungen z. B. an der vorhandenen Modellsolaranlage die Auswirkungen von Lufteinschlüssen unter Berücksichtigung des durch Desorption von Gasen in Stagnationsphasen verursachten Anteils auf den Ertrag zu quantifizieren und die Ergebnisse auf andere Konfigurationen solarthermischer Anlagen zu übertragen. In Zusammenarbeit mit der Industrie sollten Befüllstationen so weiterentwickelt werden, dass sie sich zur einfachen Durchführung der Gasblasenkontrolle in der Praxis eignen. Auch die Optimierung der Einsatzzeiten von Vakuumentgasern bzw. die Entwicklung neuer wirksamer Entgasungstechnologien mit deutlich reduzierten Preisen sollte zeitnah untersucht werden. Diese Themenkreise sind essentiell für die stabile Funktion insbesondere großer Solarthermieanlagen und deren Langlebigkeit.

## LITERATURVERZEICHNIS

- [1] *DIN V ENV 13005 Leitfaden zur Angabe der Unsicherheit beim Messen.* 1999
- [2] *Tydocor LS, Technische Information.* Oktober 2001. – Metasol Chemie GmbH
- [3] *Anforderungen an das Kreislaufwasser von Industrie- und Fernwärmeheizanlagen sowie Hinweise für deren Betrieb.* November 2003
- [4] *Guideline on the Henry's Constant and Vapor-Liquid Distribution Constant for Gases in H<sub>2</sub>O and D<sub>2</sub>O at High Temperatures.* IAPWS (International Association for the Properties of Water and Steam), 2004
- [5] *ISO/IEC Guide 98-3:2008 - Uncertainty of measurement – Part 3: Guide to the expression of uncertainty in measurement (GUM:1995).* Genf, 2008
- [6] *Guidelines on the Calibration of Non-Automatic Weighing Instruments.* 2009
- [7] *VDI 4708 - Druckhaltung, Entlüftung, Entgasung.* Januar 2011
- [8] *Audykowski: Über die Löslichkeit und Lösungsgeschwindigkeit des Sauerstoffes in Flüssigkeiten,* Eidgenössische technische Hochschule Zürich, Diss., 1949
- [9] *Augsten, Eva: Solarthermie - Praxistipp Entlüftung: Ohne Luft.* In: *Sonne, Wind & Wärme* 06 (2013), S. 48 f.. – ISSN 1861–2741 H 2607
- [10] *Battino, R.: Nitrogen and Air.* In: *IUPAC Solubility Data Series (Pergamon Press)* 10 (1982)
- [11] [http://www.cvt.uni-bayreuth.de/forschung/223magnetschwebe\\_de.php](http://www.cvt.uni-bayreuth.de/forschung/223magnetschwebe_de.php)
- [12] *Bernhardt, D.: Quantifizierung des überkritischen Bereiches für die Hydrierung von Cyclohexen zu Cyclohexan mit CO<sub>2</sub> als Lösungsmittel,* TU Dresden, Diplomarbeit, 2007
- [13] *Bräuer, Felix: Entwicklung von Entlüftungsstrategien für große thermische Solaranlagen.,* TU Bergakademie Freiberg, Institut für Wärmetechnik und Thermodynamik, Bachelorarbeit, März 2011
- [14] *D'Ans, J. ; Lax, E.: Taschenbuch für Chemiker und Physiker: Band 3: Elemente, anorganische Verbindungen und Materialien, Minerale (German Edition).* Springer, 1997. – ISBN 3540600353
- [15] *Dohrn, R.: Phasengleichgewichte in Mehrkomponentensystemen aus Wasserstoff, Wasser und Kohlenwasserstoffen bei erhöhten Temperaturen und Drücken.* VDI-Verlag GmbH, 1986
- [16] *Eismann, R. ; Rühling, K.: Strategien zur Vermeidung von Luftproblemen und der Einfluss von inhomogener Durchströmung auf das Betriebsverhalten von Solaranlagen.* In: *17. Symposium thermische Solarenergie.* Staffelstein : OTTI e.V., 2007. – ISBN 978–3–934681–55–2
- [17] *Fogg, W. P.G.T.; G. P.G.T.; Gerrard: Solubility of Gases in Liquids.* John Wiley & Sons Ltd, 1991

- [18] Friedrich, A. ; Warnecke, H.-J. ; Langemann, H.: Simultane Bestimmung von Reaktionsgeschwindigkeitskonstante und Gaslöslichkeit bei Gas/Flüssigkeits-Absorption im kinetischen Bereich der chemischen Reaktion. In: *Chemie Ingenieur Technik* 53 (1981), S. 453–454
- [19] Grabe, M.: Gedanken zur Revision der Gauß'schen Fehlerrechnung. In: *tm Technisches Messen* 6 6 (2000), S. 283–288
- [20] Grabe, M.: *Generalized Gaussian Error Calculus*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2010
- [21] Grenner, A.: *Thermodynamische Untersuchungen von Phasengleichgewichten in komplexen Systemen mit assoziierenden Komponenten*, TU Dresden, Diss., 2006
- [22] Heymann, M. ; Rühling, K.: Pilotanwendung des Kennzeichensystems RDS-PP an der komplexen Anlagentechnik des Technikums „Zentrum für Energietechnik“ (ZET) der TU Dresden / TU Dresden, Institut für Energietechnik. Version: 2012. [https://www.vgb.org/vgbmultimedia/Forschung/324\\_Abschlussbericht-p-6764.pdf](https://www.vgb.org/vgbmultimedia/Forschung/324_Abschlussbericht-p-6764.pdf). 2012. – Endbericht
- [23] Hillerns: *E-Mail vom 13.06.2013 Reinheit der Propylenglykollgemische*. 06 2013
- [24] Horstmann, S. ; Grybat, A. ; Kato, R.: Experimental determination and prediction of gas solubility data for oxygen in acetonitrile. In: *Journal of Chemical Thermodynamics* 36 (2004), S. 1015–1018
- [25] Japas, M. ; Kao, C.-P. C. ; Paulaitis, M.: Determination of H<sub>2</sub> Solubilities in Liquid Fluorocarbons. In: *J. Chem. Eng. Data* 37 (1992), S. 423–426
- [26] Just, G.: *Löslichkeit von Gasen in organischen Lösungsmitteln*, Universität Leipzig, Diss., 1901
- [27] Kretschmar, H.-J.: FluidLAB - Property Software - LibHuGas and LibIF97 / Hochschule Zittau/Görlitz. 2010. – Forschungsbericht
- [28] Melzer, W.-M.: Ein Beitrag zur experimentellen Untersuchung von Gas-Flüssigkeits-Phasengleichgewichten. (1990)
- [29] Meyer, E.: *Untersuchungen zur Thermodynamik der Absorption von CO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub> und NH<sub>3</sub> in wässrigen, elektrolythaltigen Lösungen*, Universität Kaiserslautern, Diss., 2002
- [30] Paul, H.-I.: *Experimentelle Untersuchung der Flüssigkeits-Dampf-Phasengleichgewichte und volumetrischen Eigenschaften binärer und ternärer Mischungen.*, TU Berlin, Dissertation, 1987
- [31] Putignano, J. ; Casartelli, E. ; Staubli, T.: Förderfähigkeit von Luft in Wasser-(Glykol) Gemischen in Rohrströmungen / Hochschule für Technik und Architektur HTA Luzern. 2005. – Semesterarbeit
- [32] Raal, J. D. ; Ramjugernath, D.: 5 Vapour-liquid equilibrium at low pressure. Version: 2005. [http://dx.doi.org/DOI:10.1016/S1874-5644\(05\)80007-4](http://dx.doi.org/DOI:10.1016/S1874-5644(05)80007-4). In: Weir, R.D. (Hrsg.) ; Loos, TH.W. D. (Hrsg.): *Measurement of the Thermodynamic Properties of Multiple Phases* Bd. 7. Elsevier, 2005. – DOI DOI: 10.1016/S1874-5644(05)80007-4. – ISSN 1874-5644, 71 - 87
- [33] Rühling, K.: Gase in kleinen und mittleren Wasserheiznetzen und Kältekreisläufen. Schlussbericht zum AiF-Forschungsvorhaben 12086 B / TU Dresden, Institut für Energietechnik. 2002. – Forschungsbericht

- [34] Rühling, K. ; Heymann, M. ; Panitz, F.: Entgasung von Solarkreisläufen und Bestimmung der zur Auslegung erforderlichen Stoffdaten. In: *22. Symposium Thermische Solarenergie*. Staffelstein : OTTI e.V., Mai 2012. – ISBN 978-3-941785-89-2. – Posterpräsentation
- [35] Rühling, K. ; Heymann, M. ; Panitz, F.: Kurzbericht Feldanlage 3 - Entgasung von Solarkreisläufen und Bestimmung der zur Auslegung erforderlichen Stoffdaten / TU Dresden, Institut für Energietechnik. 2013. – Forschungsbericht
- [36] Rühling, K. ; Heymann, M. ; Panitz, F. ; Eismann, R.: Entlüftung und Entgasung von Solaranlagen. In: *21. Symposium Thermische Solarenergie*. Staffelstein : OTTI e.V., Mai 2011. – ISBN 978-3-941785-57-1
- [37] Rühling, K. ; Heymann, M. ; Panitz, F. ; Eismann, R.: Entlüftung und Entgasung von Solaranlagen. (2011), Mai. – Sonderveröffentlichung der AGFW
- [38] Rühling, K. ; Heymann, M. ; Panitz, F. ; Rosemann, T.: Vergleich von Befülltechnologien und Entgasungsszenarien für Solaranlagen. In: *23. Symposium Thermische Solarenergie*. Staffelstein : OTTI e.V., April 2013. – ISBN 978-3-943891-10-2
- [39] Rühling, K. ; Heymann, M. ; Panitz, F. ; Wagner, M.: Zwischenbericht Solarthermie2000plus - Entgasung von Solarkreisläufen und Bestimmung der zur Auslegung erforderlichen Stoffdaten / TU Dresden, Institut für Energietechnik. 2008. – Forschungsbericht
- [40] Rühling, K. ; Uhlmann, D.: Gase in kleinen und mittleren Wasserheiznetzen. Schlussbericht zum AiF-Forschungsvorhaben 11103-B / TU Dresden, Institut für Energietechnik. 1998. – Forschungsbericht
- [41] Rühling, Karin ; Heymann, Martin ; Panitz, Felix: Venting and degasification of solar circuits. In: *Energy Procedia* 30 (2012), Nr. 0, 815 - 823. <http://dx.doi.org/10.1016/j.egypro.2012.11.092>. – DOI 10.1016/j.egypro.2012.11.092. – ISSN 1876-6102. – 1st International Conference on Solar Heating and Cooling for Buildings and Industry (SHC 2012)
- [42] Rosemann, T.: Experimentelle Untersuchungen zum Einfluss der Befülltechnologie auf den Gasgehalt in Solarkreisläufen / TU Dresden, Fakultät Maschinenwesen, Institut für Energietechnik. 2012. – Großer Beleg
- [43] Rumpf, Bernd: *Untersuchungen zur Löslichkeit reagierender Gase in Wasser und salzhaltigen wäßrigen Lösungen*, Universität Kaiserslautern, Diss., 1992
- [44] Tanaka, M. ; Girard, G. ; Davis, R. ; Peuto, A. ; Bignell, N.: Recommended table for the density of water between 0 °C and 40 °C based on recent experimental reports. In: *Metrologica* 38 (2001), S. 301–309
- [45] Tokunaga, J.: Solubilities of oxygen, nitrogen, and carbon dioxide in aqueous alcohol solutions. In: *J. Chem. Eng. Data* 20 (1) (1975), S. 41–46
- [46] Wagner, M.: *Aufbau einer Apparatur zur Bestimmung technischer Löslichkeitskoeffizienten für Wasser-Glykol-Gemische*, TU Dresden, Institut für Energietechnik, Diplomarbeit, 2010
- [47] Walther, G. ; Günthert, F. W.: Neue Untersuchungen zur Selbstentlüftungsgeschwindigkeit in Trinkwasserleitungen. In: *Wasser Abwasser* 08 (1998), S. 475–481
- [48] Wang, L.-K. et a.: Experimental study on the solubility of natural gas components in water with or without hydrate inhibitor. In: *Fluid Phase Equilibria* 207 (2003), S. 143–154

- [49] Xia, J.: Messung und Korrelation der Löslichkeit saurer Gase in wässrigen Elektrolytlösungen. In: *Chemie Ingenieur Technik* 3 (2000), S. 239–243
- [50] Yamamoto, H. ; Kamei, H. ; Tokunaga, J.: Solubilities of Argon, Oxygen and Nitrogen in 1,2- Propanediol+water mixed solvent at 298.15 K and 101.33 kPa. In: *Journal of chemical engineering of Japan* 27 (1994), Nr. 4, S. 455–459
- [51] Zheng, Da-Qing ; Ma, Wen-Dong ; Wei, Rei ; Guo, Tian-Min: Solubility study of methane, carbon dioxide and nitrogen in ethylene glycol at elevated temperatures and pressures. In: *Fluid Phase Equilibria* 155 (1999), Nr. 2, 277 - 286. [http://dx.doi.org/DOI:10.1016/S0378-3812\(98\)00469-5](http://dx.doi.org/DOI:10.1016/S0378-3812(98)00469-5). – DOI DOI: 10.1016/S0378-3812(98)00469-5. – ISSN 0378-3812

# **A ANHANG - STOFFWERTBESTIMMUNG**

## **A.1 Experimentelle Verfahren zur Löslichkeitsbestimmung - Literaturrecherche**

### **A.1.1 Allgemeines**

Für die Bestimmung von Löslichkeitskoeffizienten ist die Herstellung von Phasengleichgewichten notwendig. Um ein Gleichgewicht zu erhalten, sind viele konstruktive Varianten in der Literatur zu finden. So können einzelne Phasen umgewälzt, gerührt oder z.B. auch die komplette Zelle durch eine Rüttelvorrichtung zur Durchmischung angeregt werden. Weitere Fragestellungen sind z.B. die Art, mit der die flüssige und die gasförmige Phase in die Gleichgewichtszelle eingebracht werden, aber auch, wie isotherme Bedingungen im System geschaffen werden. Dazu sind verschiedene Möglichkeiten der Temperierung der Gleichgewichtszelle möglich. Diese und weitere konstruktive Fragestellungen sollen in der Literaturrecherche untersucht werden.

Neben der Fragestellung, wie ein stabiles Gleichgewicht erzeugt wird, muss eine geeignete Möglichkeit für die Bestimmung der Phasenzusammensetzung gefunden werden. So sind verschiedene messtechnische Verfahren zur Bestimmung der Zusammensetzung möglich. Je nach verwendeter Messtechnik ist z.B. eine Ermittlung der Löslichkeit direkt an der Gleichgewichtsapparatur möglich. Aber es gibt auch Versuchsstände, die eine Bestimmung der Zusammensetzung erst durch eine Probenahme ermöglichen.

### **A.1.2 Arten von Apparaturen zur Einstellung von Phasengleichgewichten**

#### **A.1.2.1 Unterteilung nach der Methode der Gleichgewichtseinstellung**

Für die Ermittlung von Phasengleichgewichten gibt es verschiedene Methoden. Eine mögliche Variante der Einteilung zeigt Abb. A.1, die in ähnlicher Weise in [28, 32] zu finden ist.

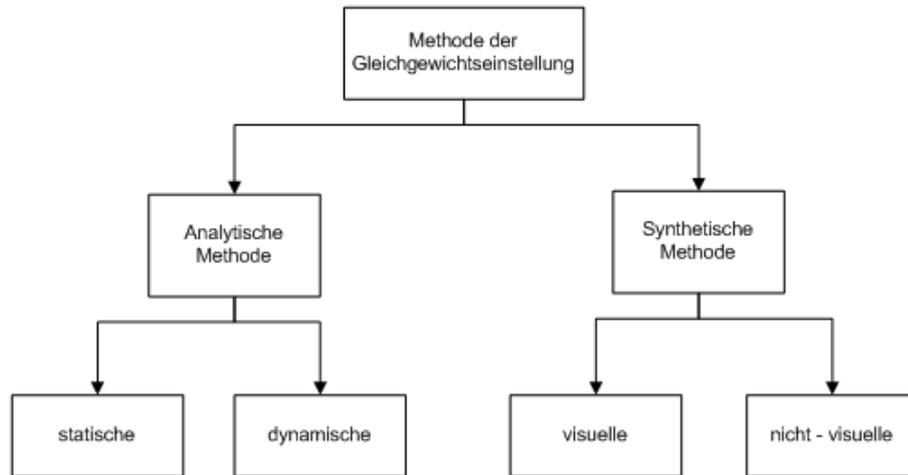


Abbildung A.1: Unterteilung nach Funktionsweise der Apparatur [15]

Grundsätzlich kann bei Apparaturen zur Gleichgewichtseinstellung zwischen analytischen und synthetischen Methoden unterschieden werden.

### A.1.2.2 Die analytischen Methoden

Bei den analytischen Methoden wird die Zusammensetzung des Gemischs nachträglich bestimmt. Die analytischen Verfahren können in zwei Untergruppen gegliedert werden. Der Vorteil dieser Verfahren ist, dass beliebig viele Komponenten im System vermessen werden können. Nachteile sind zum einen ein höherer Zeitaufwand zur Einstellung des Gleichgewichtszustandes als es bei der synthetischen Methode der Fall ist. Und zum Anderen sind größere Druckbehälter nötig. Will man auch Messungen in höheren Druckbereichen realisieren, steigt dadurch der apparative Aufwand erheblich.

**Analytisch-statische Methode** Die analytisch statische Methode arbeitet z.B. mit Dreh- oder Hubrührern, um einen intensiven Stoffübergang zu erreichen. Eine weitere Möglichkeit ist das Schütteln des gesamten Druckbehälters, wodurch auf die Verwendung von Rührern verzichtet werden kann.

Vorteile:

- relativ geringer Aufwand der Versuchsapparatur
- geringer Verbrauch an zu untersuchenden Stoffen
- beliebige Verlängerung der Zeit zur Einstellung der Phasengleichgewichte

Nachteile:

- Probennahme beeinträchtigt das Gleichgewicht  $\Rightarrow$  Probenmengen müssen im Verhältnis zum Gesamtvolumen der Phase klein sein

**Analytisch-dynamische Methode** Bei der dynamischen Methode wird mindestens eine Phase kontinuierlich einmal durch die Gleichgewichtszelle hindurchgeführt. Durch ausreichende Kontaktzeit stellt sich dann das Gleichgewicht ein. Bei dieser Methode wird zwar kein Rührwerk benötigt, aber es kommt doch zu einigen Nachteilen, die berücksichtigt werden müssen.

Nachteile:

- Für den Umlauf der Phasen werden Pumpen oder Verdichter benötigt.
- Um ein Phasengleichgewicht einstellen zu können, darf die Temperatur des Stoffes in den Umlaufleitungen und –pumpen nicht abfallen: ⇒ Dies erfordert einen höheren Regelungsaufwand.
- Die genaue Messung von Druck und Temperatur ist anspruchsvoller.

### A.1.2.3 Die synthetische Methode

Im Unterschied zur analytischen Methode beruht die synthetische Methode darauf, eine Probe mit bekannter Zusammensetzung in die Gleichgewichtszelle zu geben. Als nächstes wird der Druck oder die Temperatur bestimmt, bei der eine Phase verschwindet oder eine zusätzliche entsteht. Bei der visuellen Methode wird, wie der Name schon sagt, der Phasenwechsel optisch beobachtet. Bei der nicht-visuellen Variante wird anhand des Verlaufes einer Zustandsgröße z.B. durch Messung des Druckes auf den Phasenübergang geschlossen.

Vorteile:

- die Apparatur ist für große Drücke geeignet.
- die Versuchsdurchführung ist relativ einfach.

Nachteile:

- nicht geeignet für Mehrstoffsysteme
- Gesamtfehler hängt stark von der Zumischung der Komponenten in die Zelle ab
- oft ist es schwierig, den genauen Punkt des Verschwindens bzw. Erzeugens einer Phase zu ermitteln

## A.1.3 Unterteilung nach dem messtechnischen Verfahren

### A.1.3.1 Messtechnische Methoden

Bei den im Kapitel A.1.2 aufgezeigten Methoden, eine Anlage zu konzipieren, wurde eine Unterteilung danach gewählt, wie ein Gleichgewicht zwischen den Stoffen eingestellt werden kann. In diesem Kapitel sollen nun Methoden vorgestellt werden, wie die Zusammensetzung des Gemisches in den so eingestellten Gleichgewichtszuständen ermittelt werden kann.

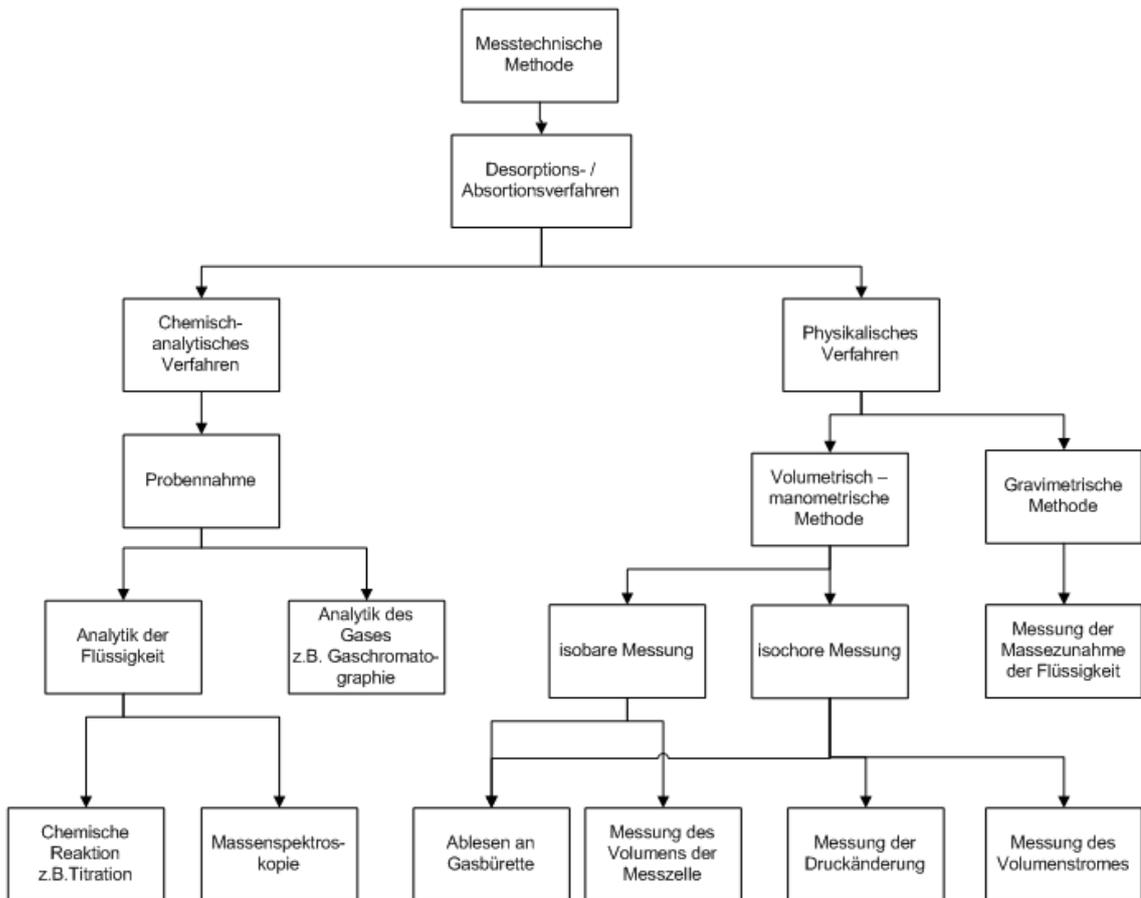


Abbildung A.2: Unterteilung nach messtechnischen Verfahren

Für die Funktionsweise der Messungen ist im ersten Schritt der Ausgangszustand der Flüssigkeit wichtig. So kann die Flüssigkeit im entgasten oder gesättigten Zustand in die Messapparatur eingebracht werden. Kommt es nun zur Absorption wird die zuvor entgaste Flüssigkeit mit dem zu lösenden Gas versetzt und die gelöste Gasmenge wird gemessen. Bei der Desorption wird dagegen eine gesättigte Lösung entgast und diese Gasmenge dann ermittelt.

Die weitere Unterteilung erfolgt danach, mit welcher Methode die gelöste Gasmenge bestimmt wird. Da wären die chemisch-analytischen Methoden, die immer mit einer Probenahme verbunden sind und die als physikalische Verfahren bezeichneten Varianten.

### A.1.3.2 Chemisch analytische Verfahren

Je nach Methode der Ermittlung der Zusammensetzung können die chemischen Verfahren noch unterschieden werden in:

- Analyse der Flüssigkeit durch sekundäre chemische Reaktionen,
- Massenspektrometrie
- Analyse der Gaszusammensetzung mittels Gaschromatographie.

Die chemisch-analytischen Verfahren sollen in dieser Arbeit nicht weiter erläutert werden, da derartig aufwändige Gerätschaften und Labormöglichkeiten für eine permanente Nutzung

an der Professur nicht zur Verfügung stehen sowie aufgrund des finanziellen Limits des Forschungsvorhabens nicht beschafft werden konnten. Diese Aussage bezieht sich insbesondere auf die Anschaffung eines geeigneten Gaschromatographen oder eines Massenspektrometers.

Die Möglichkeit der Ermittlung über chemische Reaktion scheidet zwar nicht an den finanziellen Möglichkeiten, aber definitiv an der Genauigkeit der Messmethode. So werden der Flüssigkeit bei der Titration bestimmte Reagenzien hinzugefügt. Diese reagieren mit dem gelösten Gas. Das Problem bei dem Verfahren besteht nun darin, dass die Reagenzien genau auf das zu messende Gas abgestimmt sein müssen. Handelt es sich nun um Gasgemische, die untersucht werden sollen, kann es zu Wechselwirkungen zwischen den Reagenzien und den Reaktionsprodukten kommen. Eine weitere Möglichkeit ist zudem noch die Reaktion der Reagenzien mit der Flüssigkeit. Bei den ersten Tests mit reinem Wasser kann dies noch kontrolliert werden. Da die zukünftigen Arbeiten mit der konzipierten Apparatur aber auch mit Stoffgemischen unbekannter Zusammensetzung erfolgen sollen, stellt die Möglichkeit der Ermittlung über chemische Reaktionen doch eine zu große Fehlerquelle dar.

In der Literatur findet sich bei [8] zumindest eine Liste möglicher chemischer Verfahren für Sauerstoff. Interessanter ist aber an dieser Literaturstelle, die bereits angesprochene Überschneidung möglicher Messverfahren. So wurde im Zuge dieser Arbeit sowohl eine Apparatur zur Titration als auch eine Apparatur zur volumetrischen Messung aufgebaut. Auf eine entsprechende Apparatur wird später noch näher eingegangen. Aus der Literatur ist ersichtlich, dass das chemisch-analytische Verfahren oft noch als Kontrollmessung verwendet wird. So sind die meisten Apparaturen nach dem physikalischen Verfahren aufgebaut und in die entsprechende Versuchsdurchführung wird eine Probenahme zur chemischen Analyse integriert. In vielen Fällen erfolgt die Analyse der Zusammensetzung der Proben gaschromatographisch. Dies führt dazu, dass z.B. schwerflüchtige Komponenten ausfallen können, wodurch falsche Analysenergebnisse erzielt werden [12].

### A.1.3.3 Physikalische Verfahren

**Gravimetrische Methode** Für die gravimetrische Variante konnte in der Literatur nur ein Beispiel gefunden werden. Die betreffende Anlage befindet sich an der Universität Bayreuth und wurde unter anderem von (Kern et al. 2004) beschrieben.

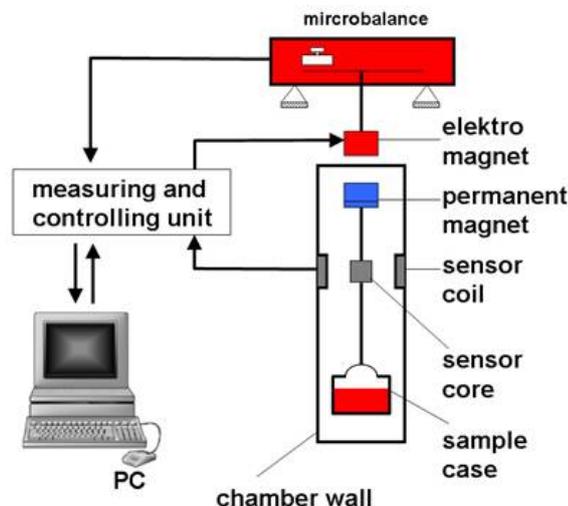


Abbildung A.3: Aufbau einer Magnetschwebewaage [11]

Abb. A.3 zeigt eine Prinzipskizze der entsprechenden Apparatur. Bei dieser Apparatur bleibt der Gasraum, in der Abbildung als „chamber wall“ bezeichnet, konstant. Es handelt sich um eine isochore Messmethode, bei der die aufgenommene Gasmasse direkt durch die Wägung der Massezunahme der Flüssigkeit bestimmt wird. Im Gasraum wird eine bestimmte Atmosphäre durch äußere Temperierung der gesamten Messzelle und entsprechender Gasbeladung zur Druckeinstellung einreguliert. Die von der Flüssigkeit aufgenommene Gasmenge wird mit Hilfe der Magnetschwebewaage gemessen. Die Messprozedur läuft folgendermaßen ab:

1. Befüllung des Behälters mit bestimmter Menge an Flüssigkeit im Ausgangszustand.
2. Befestigung des Behälters im Gasraum am Aufhängemagnet.
3. Spülung und Befüllung des Gasraumes mit Gas bestimmter Zusammensetzung bei definiertem Druck und Temperatur.
4. Die Flüssigkeit nimmt Gas auf und wird dadurch schwerer, diese Massezunahme wird gemessen.

*Vorteil dieser Apparatur:*

Präzisionswaagen müssen für genaue Werterfassungen unter konstanten Druck- und Temperaturbedingungen arbeiten. Daher ist die Waage von der eigentlichen Messzelle zu entkoppeln. Durch die Verwendung der Magnetschwebewaage wird mit diesem Messaufbau dieses Ziel erreicht.

*Nachteile dieser Apparatur:*

- Ein Verdunsten der Flüssigkeit kann nicht unterbunden werden und muss bei der Wägung mit berücksichtigt werden. Dies ist für Stoffgemische unbekannter Zusammensetzung schwierig.
- Der Auftrieb der Flüssigkeit im Gasraum ändert sich und beeinflusst die Messungen.
- Hoher Aufwand für den Bau der Versuchsapparatur

Die angeführten Nachteile und die Tatsache, dass keine weiteren Erfahrungen mit dieser Bauart in der Literatur zu finden sind, lassen von dieser Variante Abstand nehmen.

**Die volumetrisch-manometrische Methode** Die am häufigsten in der Literatur zu findenden Apparaturen sind mit der volumetrisch-manometrischen Methode realisiert worden. Diese Verfahren lassen sich mittels isochoren oder isobaren Messmethoden ausführen. Weitere Unterteilungsmöglichkeiten sind dann das Ablesen an der Gasbürette und die Messung des Volumens, die sowohl für die isochoren als auch die isobaren Messmethoden möglich sind. Für das isochore Messverfahren kommen noch die Messung der Druckänderung und die Messung des Volumenstromes als Varianten hinzu.

**Ablesen an der Gasbürette** Die grundlegende Arbeitsweise soll mit der folgenden Prinzipskizze in Anlehnung an die Apparatur von [17] erläutert werden.

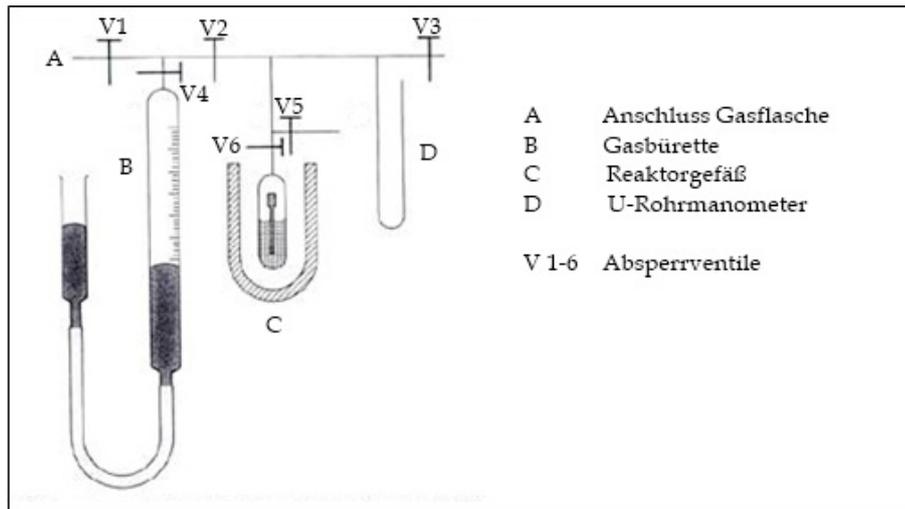


Abbildung A.4: Gasbüretten-Apparatur nach [17]

Die kalibrierte Gasbürette (B) ist mit Quecksilber gefüllt. Das Quecksilber wird über einen angeschlossenen Vorhaltebehälter, der mit der Umgebung in Verbindung steht, nachgespeist. Im Ausgangszustand wird die Gasbürette komplett mit Quecksilber gefüllt und das Ventil V4 im geschlossenen Zustand an das Rohrsystem angeschlossen.

Die entgaste Flüssigkeit wird mit dem Ventil V6 im Temperierbad platziert und an die Anlage montiert. Auf welche Weise das entgaste Fluid erzeugt wird, beschreibt [17] aber nicht. Über das Ventil V5 wird der Rest des Leitungssystems evakuiert und wieder geschlossen. Die Ventile V3 bis V6 sind zur Inbetriebnahme der Apparatur geschlossen. An der Stelle A in der Skizze wird die Gasflasche angeschlossen, das Rohrsystem wird mit dem Gas beladen und V1 geschlossen. Ventil V4 wird geöffnet. Es stellt sich eine Gassäule in der Bürette ein. Über die Höhendifferenz zum Vorhaltebehälter ist es noch möglich einen gewissen Überdruck im System zu realisieren. Sowohl in der Gasbürette B als auch im U-Rohrmanometer D wird der Anlagendruck gemessen. Im nächsten Schritt wird V6 geöffnet und das Gas kann sich im Fluid lösen. Ist das Gleichgewicht eingestellt, kann an der Gasbürette die Änderung der Gasmenge abgelesen werden.

[28] beschreibt eine isobare Messmethode gekoppelt mit dem Ablesen an der Gasbürette (s.a. Abb. A.5). Bezugnehmend auf die Einteilung der Apparatur nach Abb. A.1 kann gesagt werden, dass es sich um eine analytisch-statische Anlage handelt.

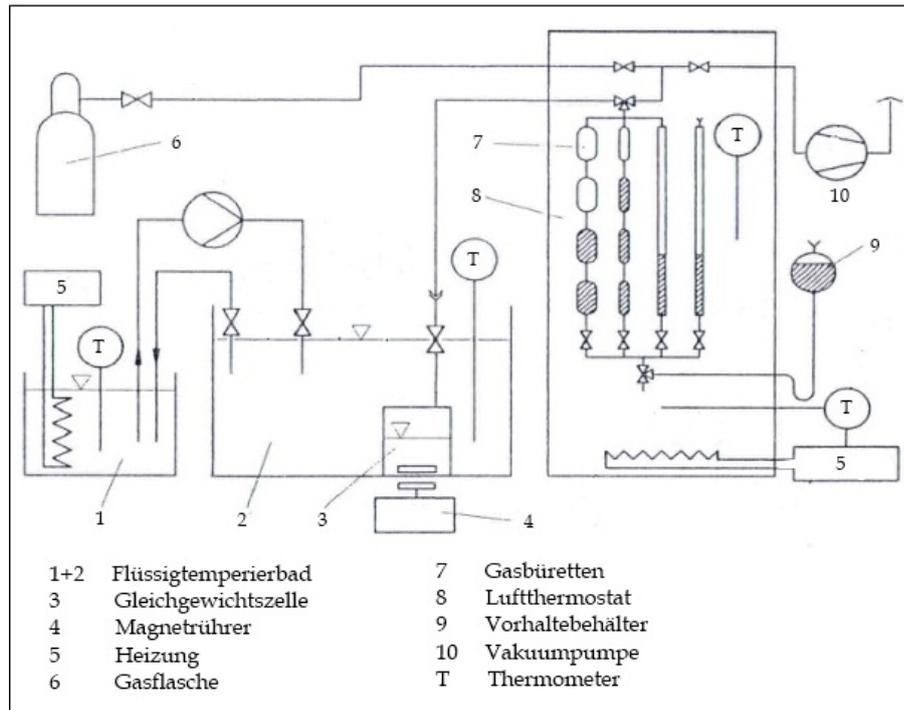


Abbildung A.5: Isobare Messeinrichtung nach [28]

Wie auf dem Schaltschema der Anlage zu erkennen, wird die Gleichgewichtszelle (3) in einem Flüssigtemperierbad (Nr. 1 u. 2) und die volumetrische Messung mit der Gasbürette (7) in einem Luftthermostaten (8) untergebracht. Dadurch kann im gesamten System für isotherme Bedingungen gesorgt werden. Eine Weiterentwicklung gegenüber [17] stellt die Verwendung mehrerer Gasbüretten zur Fehlerminimierung dar. Dabei werden die einzelnen Büretten durch die entsprechenden Ventile zugeschaltet.

Weitere Apparaturen sind z.B. bei [45], [26] oder [8] zu finden. Die gezeigten Beispiele der Messung mit der Gasbürette sind für eigene Anwendungen aber ungeeignet, da die Apparaturen nur für Umgebungsdruck bzw. geringe Überdrücke konzipiert sind. In der Literatur finden sich aber noch Beispiele für die Messung mit Gasbüretten an Apparaturen mit hohen Anlagendrücken. Zur Beschreibung einer solchen Apparatur dient wieder [17]. Ein erster entscheidender Unterschied des Messverfahrens besteht darin, dass nicht mehr die Absorption des Gases sondern die Desorption aus der Flüssigkeit heraus als Messverfahren genutzt wird.

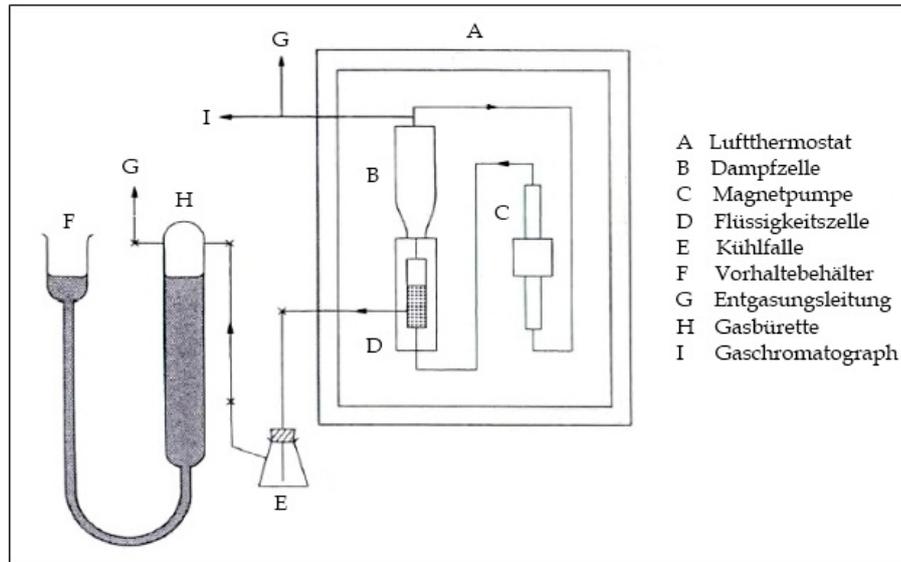


Abbildung A.6: Hochdruckapparatur mit Gasbürettenmessung [17]

Bei der Konzeption der Gleichgewichtszelle handelt es sich um eine Anlage, die nach dem Prinzip der analytischen Umlaufmethode arbeitet. So wurde in den Luftthermostaten (A) die Dampfzelle (B), die Flüssigkeitszelle (D) und die Magnetpumpe (C) installiert. Die Apparatur funktioniert nun so, dass das Gas aus der Dampfzelle in das Fluid zum erhöhten Stoffübergang eingeblasen wird. An der Dampfzelle ist mit dem Abzweig (I) noch die Messung mit dem Gaschromatographen möglich.

Die weitere Probennahme erfolgt in der Flüssigkeitszelle. Die Kühlfalle (E) scheidet das Fluid ab und das Gasvolumen kann gemessen werden. Eine über diese schematische Prinzipskizze hinausgehende Erläuterung war der Literatur nicht zu entnehmen.

Aussagekräftiger sind die Beschreibungen der Probenahme bei [15]. Abb. A.7 zeigt die entsprechende Analyseapparatur und Abb. A.8 den Gesamtaufbau. Bei der Literaturrecherche ergaben sich nur selten Beschreibungen von Versuchsständen mit solcher Genauigkeit wie von [15]. Daher soll im Zuge der Beschreibung zunächst die Analyseapparatur erklärt werden. Es handelt sich dabei aber nur um eine Funktionsbeschreibung, für genauere Informationen wird auf die entsprechende Arbeit verwiesen.

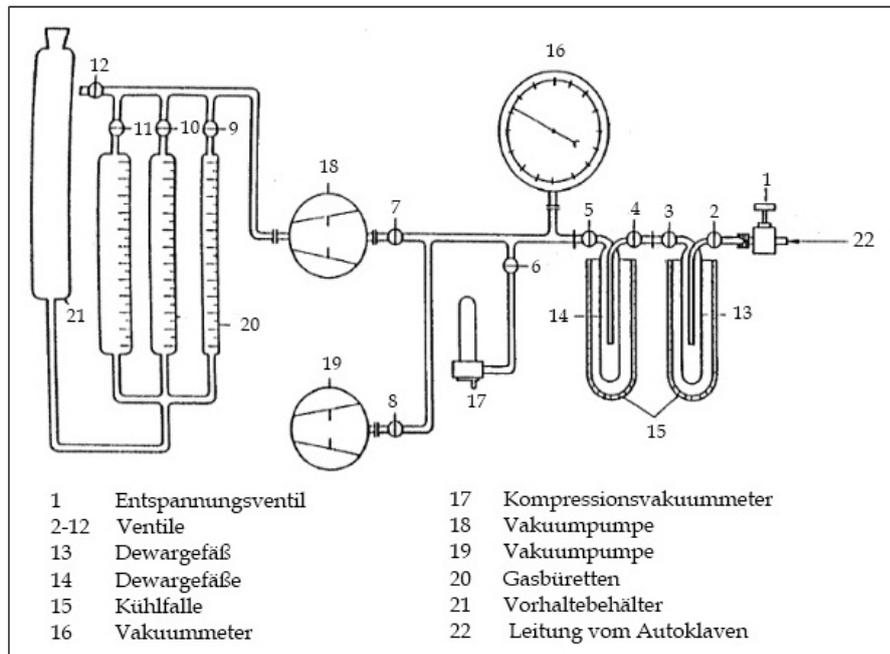


Abbildung A.7: Analyseapparatur nach [15]

In der Abb. A.7 ist das letzte Entspannungsventil (1) vom Autoklaven kommend dargestellt. Die Prozedur der Probennahme, mit dem vorherigen Spülen mit Aceton und Evakuieren wird bei [15] ausführlich dargelegt. Interessant dabei ist, dass das Entspannungsventil (1) so vorsichtig geöffnet wird, dass der Druck nur maximal auf 50 mbar ansteigt. Die Ventile 7 und 8 sind dabei geschlossen. Die nachgeschalteten Kühlfallen (15) mit den integrierten Dewargefäßen (13, 14) kondensieren die flüssigen Bestandteile heraus. Dabei wurde das erste (13) mit Eiswasser und das zweite (14) mit einer Aceton-Trockeneismischung befüllt. Erste Versuche mit Trockeneis in beiden Kühlfallen bewirkten ein Einfrieren der Leitung. Bei der eigentlichen Gasmessung werden wie bei [28] Büretten (20) unterschiedlicher Genauigkeit verwendet. In die verwendete Sperrflüssigkeit der Büretten wurde noch ein Netzmittel gegeben, um die Oberflächenspannung zu verringern und die Ablesegenauigkeit zu erhöhen. Zur Gasmessung wird dann Ventil 7 geöffnet und die nachgeschaltete Vakuumpumpe (18) entgast die Leitungen bis zum Ventil 1. Zur Funktionsweise der Gleichgewichtszelle (Thermostatischer Teil der Apparatur in Abb. A.8) ist grundlegend zu sagen, dass es sich dabei um ein Beispiel für die analytisch-statische Messmethode handelt. Da Stoffsysteme aus Wasser, Wasserstoff und Kohlenwasserstoffen mit dieser Anlage untersucht werden sollten, eigneten sich auch nur analytische Messverfahren. Andere Varianten entfielen aufgrund des hohen Aufwandes für die Realisierung der Messapparatur. Mit der konfigurierten Anlage können Temperaturen von 25 bis 500°C und Drücke bis 350 bar untersucht werden. Die Abbildung zeigt die entsprechende Phasengleichgewichtsapparatur.

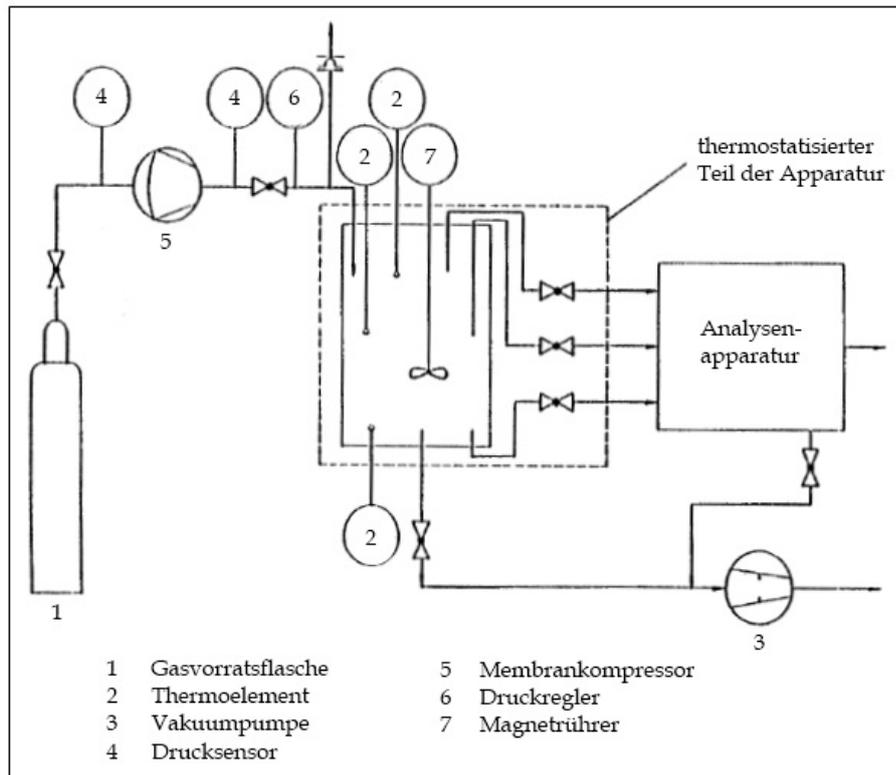


Abbildung A.8: Prinzipskizze des Versuchsstands nach [15]

Der Autoklav als Kernstück des thermostatischen Teils (Werkstoff-Nr: 1.4981) stellt eine Eigenkonstruktion der TU Hamburg-Harburg dar. Zeichnungen der Konstruktion sind ebenfalls in der Arbeit von [15] zu finden. Die Durchmischung erfolgt mit Hilfe eines Magnetrührers (7) der Fa. Hofer Hochdrucktechnik GmbH, Mühlheim. Genauere Beschreibungen finden sich in der entsprechenden Arbeit [15]. Im Folgenden sollen nur die für die eigene Entwicklung relevanten Informationen mit aufgeführt werden. So erfolgt die Befüllung z.B. in den evakuierten Autoklaven durch Einsaugen der Flüssigkeit mit der entsprechenden Zusammensetzung. Der konstruierte Autoklav besitzt ein Volumen von  $1000 \text{ cm}^3$  und wird über Heizmanschetten beheizt. Nach Aussage von [15] wird mit den drei Ni-Cr-Ni Thermoelementen (2) im Autoklaven eine Temperaturdifferenz kleiner als 1 K erreicht. Die Probenahme zur bereits beschriebenen Analyseapparatur kann auf drei Ebenen erfolgen. Weitere Informationen finden sich bei [15]. Eine weitere isobare Methode zur Messung des Gasgehaltes wird von [51] und [48] vorgestellt. Obwohl bei diesem Beispiel nicht explizit angegeben, kann man davon ausgehen, dass zur Messung des Volumens eine Gasbürette verwendet wird. Daher wird dieses Beispiel mit in diese Kategorie eingeordnet.

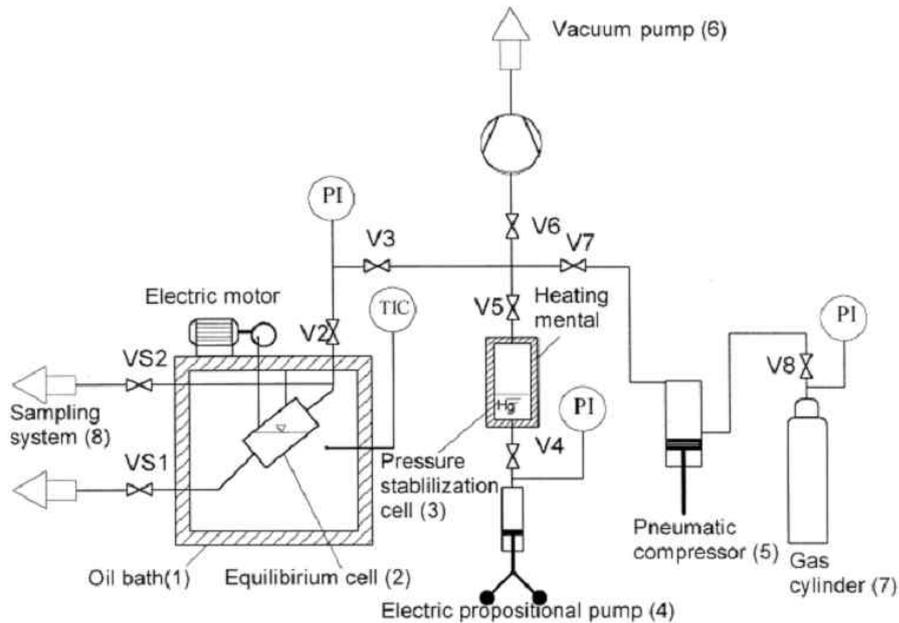


Abbildung A.9: Prinzipskizze vom Versuchsstand [51]

Die Gleichgewichtszelle (2) wird in einem Temperierbad (1) mit Hilfe einer Rüttelvorrichtung betrieben. Diese Form des verbesserten Stoffübergangs ist neu. Weitere Neuheiten ergeben sich bei der Versuchsdurchführung. Die Messzelle wird ebenfalls evakuiert und befüllt. Die Gasbeladung erfolgt aus der Gasflasche (7) in die Druck stabilisierende Zelle (3). Dieses Gefäß hat ein Volumen von  $1500 \text{ cm}^3$  und wird zusätzlich beheizt. Das Entscheidende ist die Probenahme, die entweder durch VS1 oder VS2 abläuft. Dabei regelt der Druckstabilisator nach und hält den Druck konstant. Bei der Probenahme wird, wie in Abb. A.10 zu sehen, ebenfalls eine Kühlfalle mit Eiswasser vorgeschaltet. Die abgeschiedene Flüssigkeit wird gewogen. Der nachgeschaltete Volumenmesser hat einen Messbereich von 2 Litern bei einer Genauigkeit von  $1 \text{ cm}^3$ .

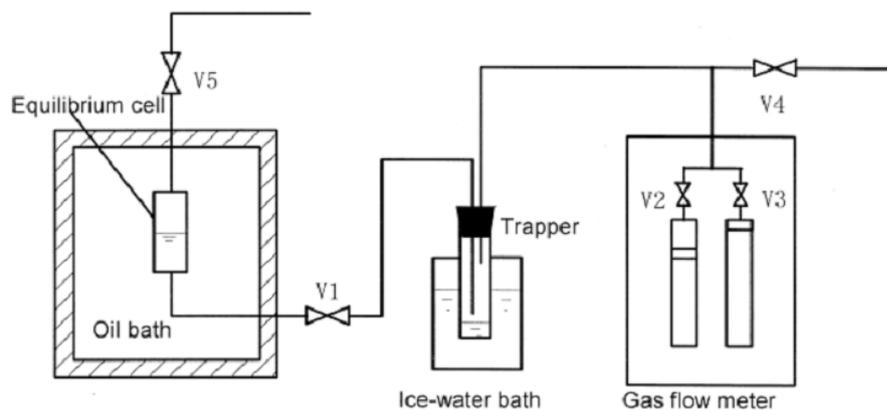


Abbildung A.10: Prinzipskizze der Analyseapparatur [51]

Weitere Angaben über die verwendete Messtechnik sind derzeit jedoch nicht bekannt.

**Messung des Volumenstromes** Eine Möglichkeit zum Messen der Löslichkeit besteht über den Volumenstrom. Abb. A.11 zeigt eine Prinzipskizze eines möglichen Messaufbaus von (Friedrich et al. 1981).

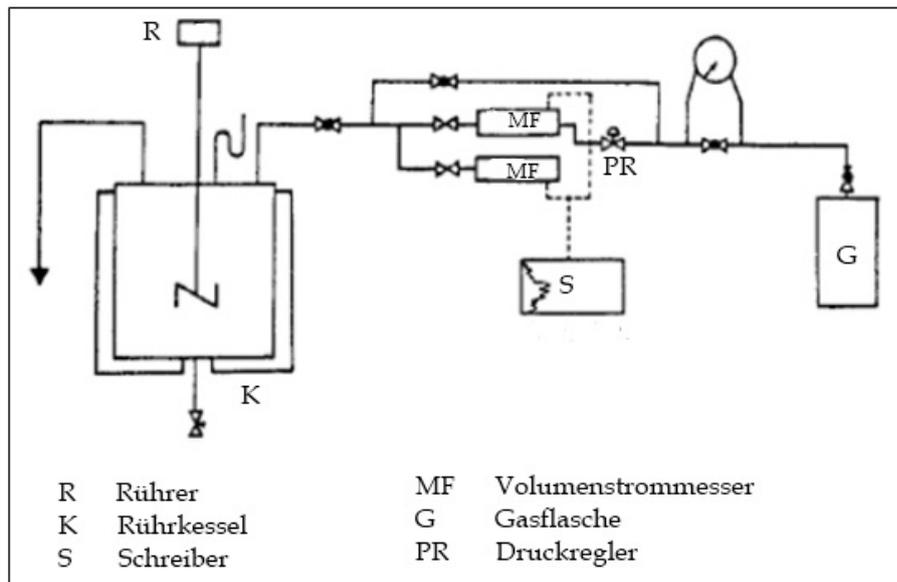


Abbildung A.11: Prinzipskizze des Versuchsaufbaus nach [18]

Bezüglich der Gleichgewichtseinstellung kann dieser Versuchsaufbau der analytisch-dynamischen Methode zugeordnet werden. Messtechnisch wird das Absorptionsverhalten genutzt. Mittels der Volumenstrommessers (MF, je nach Messbereich) wird der zeitliche Verlauf des im Rührkessel (K) von der Flüssigkeit aufgenommenen Gasvolumenstromes bestimmt. Der Druckregler (PR) regelt den Durchfluss so, dass der Druck im Rührkessel konstant bleibt. Durch Integration des Gasvolumenstromes bei bekannter Gaszusammensetzung kann auf die während des Zeitraums aufgenommene Gasmasse geschlossen werden. Wie die Flüssigkeitsmenge im Rührkessel dosiert wurde und das Gas in die Gasflasche vorgelegt wurde, ist aus der Literaturquelle nicht ersichtlich, ebenso wenig, wie die Temperierung des Rührkessels erfolgte. Vorteilhaft ist bei diesem Messverfahren, dass der Druck über den Druckregler voreingestellt werden kann, so dass im Rührkessel der Druck während des gesamten Messzeitraumes konstant definiert ist. Jedoch sind vor allem die Volumenstrommessgeräte als problematische Messtechnik zu sehen. Bei Beginn des Gleichgewichtes werden zwar noch messbare Werte aufzuzeichnen sein. Als Grenzwertbetrachtung stellt sich eine gesättigte Flüssigkeit ein und dadurch läuft der Volumenstrom gegen Null. Die Problematik der Diffusion in der Messapparatur ist auch nicht geklärt, da theoretisch betrachtet über die komplette Zeit der Messung der Austausch zwischen Rührkessel und Gasflasche möglich wäre. Es konnte in der Literatur kein weiteres Beispiel für diese Messvariante gefunden werden. Bedingt durch die aufgeführten Nachteile wird diese Variante verworfen.

**Messung des Volumens der Messzelle** Aussagekräftige Beschreibungen dieses Messverfahrens liefern [29], [43] und [49].

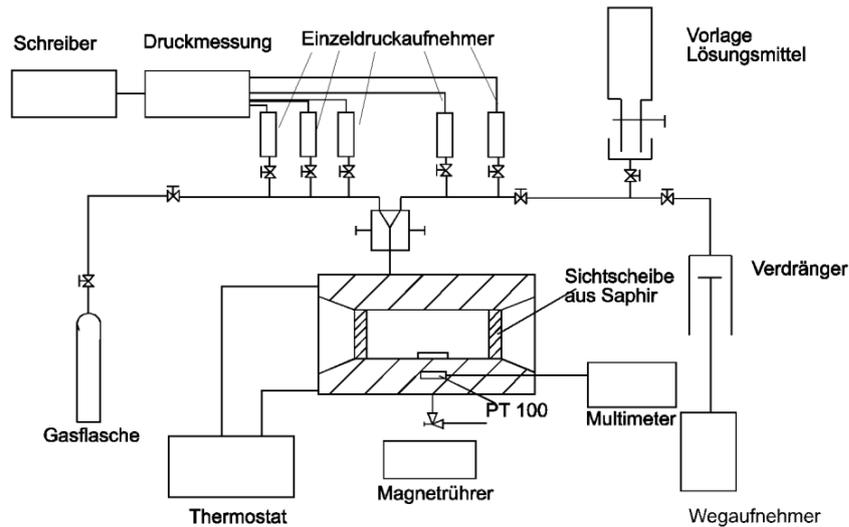


Abbildung A.12: Phasengleichgewichtsapparatur nach [29]

Diese Variante kann sowohl die Desorption als auch die Absorption nutzen. Wie der weiteren Beschreibung zu entnehmen ist, handelt es sich um eine visuelle synthetische Methode. Die Messzelle besteht aus einem etwa  $30 \text{ cm}^3$  großes Edelstahlgehäuse (Werkstoff-Nr. 1.4571) mit Saphir - Sichtscheiben. Ausführliche Beschreibungen und Detailzeichnungen finden sich in [49]. Nach Evakuierung wird die Anlage ohne den Verdränger komplett mit Gas befüllt und der Druck sowie die Temperatur gemessen. Aus der Zustandsgleichung für das Gas kann dann die Gasmasse bestimmt werden. Bei dem Verdränger handelt es sich um einen Kolbenverdichter mit Spindelantrieb, dessen Position mit Hilfe eines induktiven Wegaufnehmers gemessen wird. Über den Verdränger wird die zu untersuchende Flüssigkeit in das System eingeführt und so weit komprimiert, bis sich das gesamte Gas in der Flüssigkeit gelöst hat. Nachdem sich der stationäre Zustand eingestellt hat, wird der Druck durch Entspannen des Verdrängers wieder langsam abgesenkt. Wenn sich die erste Gasblase gebildet hat, ist der Gleichgewichtsdruck bei entsprechender Temperatur ermittelt. Von besonderem Interesse an diesem Versuchsstand ist nicht unbedingt die Variante der Gleichgewichtseinstellung, sondern die Art der installierten Messtechnik. So werden, wie in Abb. A.12 zu sehen, mehrere Einzeldruckaufnehmer genutzt. Verwendet werden dabei Druckaufnehmer der Firma WIKA. Sie können, je nach gewünschtem Messbereich, variabel mit Hilfe von Absperrventilen zugeschaltet werden.

Weitere synthetische visuelle Apparaturen sind z.B. bei [12] oder [25] zu finden. Diese Anlagen verfahren nach dem gleichen Prinzip, unterscheiden sich nur durch etwas abgeänderte Einbauten. So benutzt [25] zwei Verdränger, um auch das Gas gesondert in die Messzelle einbringen zu können. So wie bereits im Kapitel A.1.2.3 beschrieben, sind diese Anlagen besonders für überkritische Systeme konzipiert worden. Da dies nicht der gewünschte Messbereich sein wird und außerdem Schwierigkeiten mit Mehrkomponenten-Systemen zu erwarten sind, wird diese Apparatur in der Gesamtlösung nicht weiter verfolgt werden.

**Messung der Druckänderung im Reservoir** Unter der Leitung von Prof. Jürgen Gmehling wird schon seit vielen Jahren eine Gleichgewichtsapparatur betrieben. Diese Anlage wird z.B. bei [32] zitiert. Aber auch in einigen weiteren Artikeln in Fachzeitschriften aufgeführt, so unter anderem bei [24].

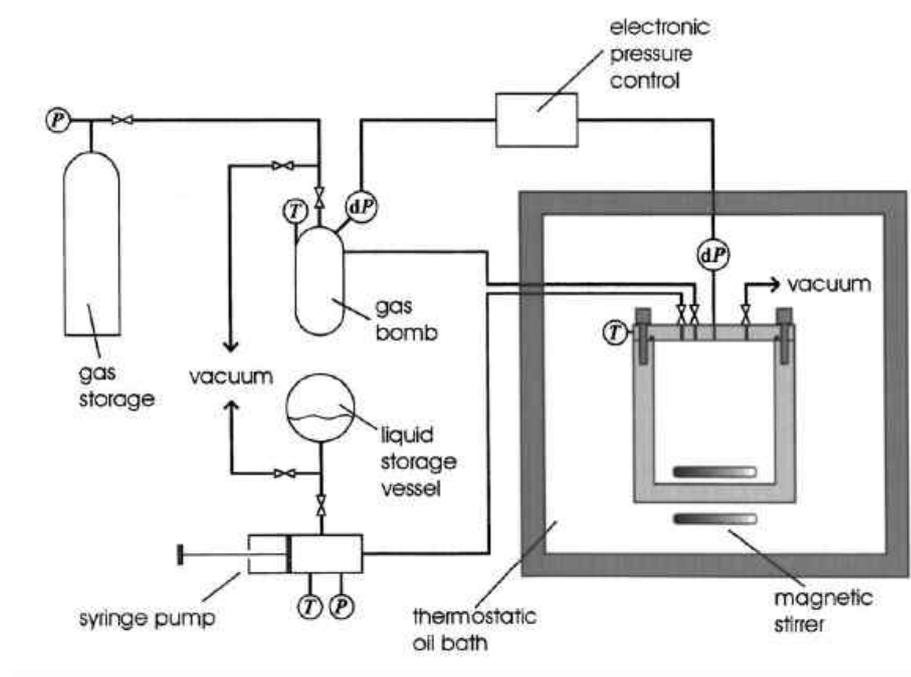


Abbildung A.13: Phasengleichgewichtsapparatur nach [24]

Bei der Anlage handelt es sich um eine analytisch-statische Apparatur, die nach der isochoren Messmethode arbeitet. Drücke bis 5 MPa und Temperaturen bis 125 °C können mit dieser Anlage realisiert werden.

Die Gleichgewichtszelle befindet sich in einem Ölbad und wird im ersten Schritt evakuiert. Die Befüllung erfolgt über eine Pumpe der Firma Isco Modell 260D oder dem Modell 2200-801 der Firma Ruska. Beim Modell der Firma Isco wird laut Angabe im Internet (<http://www.isco.com/products>) eine Genauigkeit von 0,5 % angegeben. Parallel dazu wird im Gasreservoir (gas bomb) das Messgas abgefüllt. Durch das bekannte Volumen und die gemessenen Parameter Druck und Temperatur kann die beladene Masse berechnet werden. Anschließend wird das Reservoir mit der Messzelle verbunden, es kommt zum Druckausgleich und das Verbindungsventil wird wieder geschlossen. Nach Einstellen des stationären Zustandes kann über Zustandsgleichungen die übertragene Masse aus dem Gasreservoir in die Messzelle ermittelt werden. Nach Schließung des Ventils kommt es so lange zur Druckabsenkung in der Messzelle bis die Flüssigkeit gesättigt ist. Anhand der gemessenen Druckabsenkung kann die Masse berechnet werden, die in Lösung gegangen ist.

Vorteil dieses Messverfahrens ist das einfache Messprinzip für die zugeführte Gasmenge bestehend aus Reservoir mit Druck- und Temperaturmessung und ein dadurch verwendbarer Druckbehälter als Messzelle. Problematisch ist an dieser Apparatur die Konditionierung der Flüssigkeit. So scheint eine Genauigkeit von 0,5 % nicht wirklich ausreichend. Ein weiteres Problem, welches nicht weiter beschrieben wird, ist die Temperierung des Flüssigkeits- und Gasreservoirs. Dazu werden keine Aussagen gemacht. Und für den Druckbehälter wurde wahrscheinlich eine Sonderfertigung benötigt, da noch ein Magnetrührer integriert werden musste. Ein weiteres Beispiel wird durch eine zweite Anlage in [28] beschrieben.

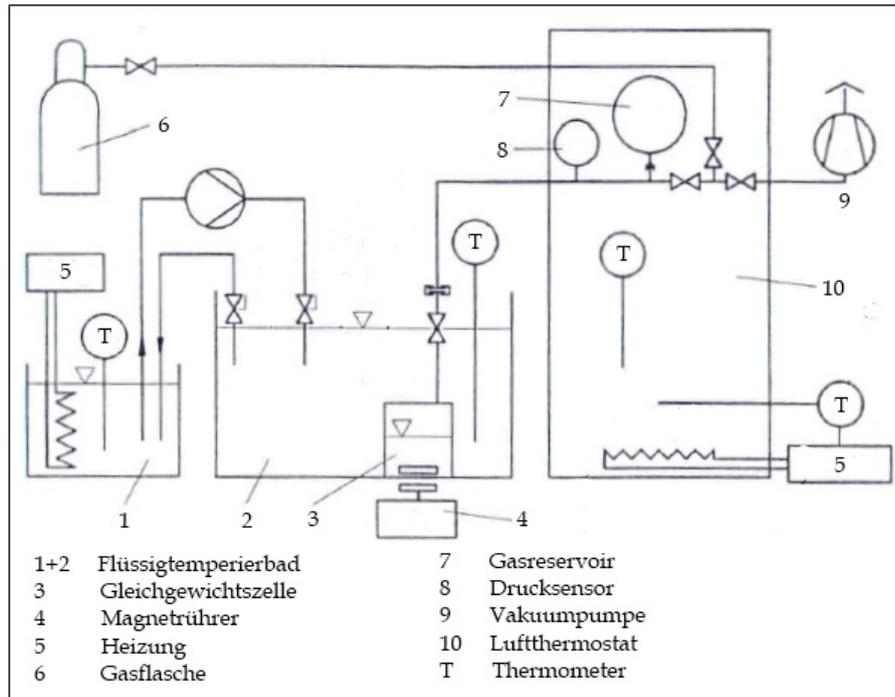


Abbildung A.14: Isochore Messeinrichtung nach [28]

Die Arbeitsweise ist mit der eben beschriebenen Anlage identisch. Es handelt sich ebenfalls um eine isochore Messeinrichtung. Die einzelnen Komponenten der Anlage sind weitestgehend identisch mit der bereits aus [28] beschriebenen isobaren Anlage. Die vorher installierte Gasbürette wird im Prinzip nur mit dem Gasreservoir (7) getauscht. So können höhere Parameter von Druck und Temperatur realisiert werden.

**Apparaturen der analytisch-dynamischen Methode** Da mit der Literaturrecherche auch versucht werden soll, einen Gesamtüberblick über mögliche Apparaturen zu geben, dürfen folgende Beispiele nicht fehlen. Da wäre z.B. die Apparatur von Benson und Krause (Abb. A.15), beschrieben bei [17].

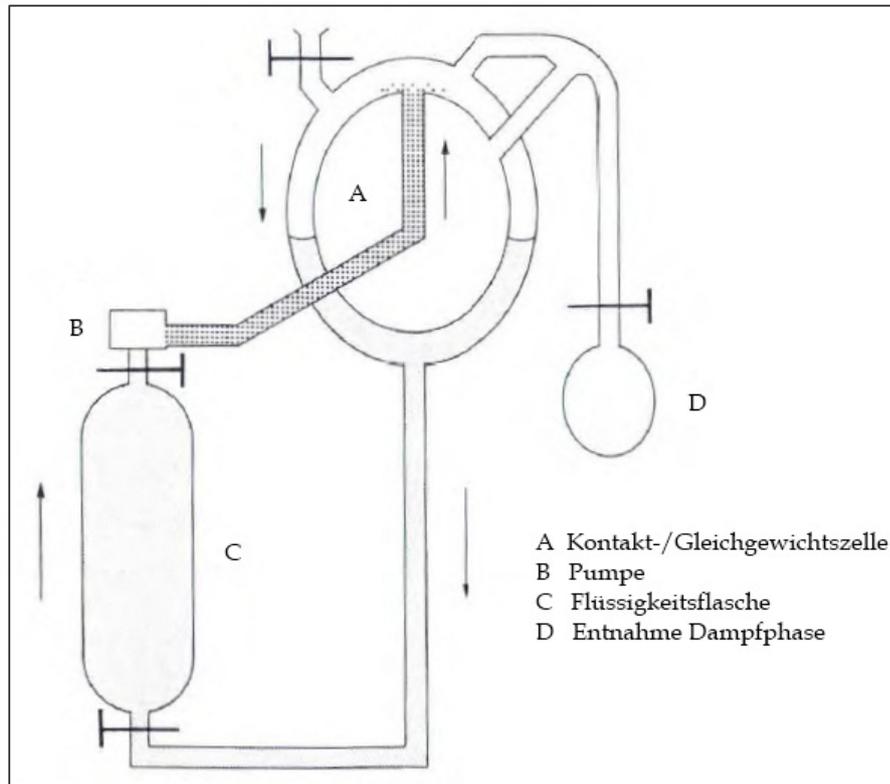


Abbildung A.15: Apparatur nach Benson und Krause [17]

Bei der eigentlichen Kontakt- und Gleichgewichtszelle handelt es sich um die Position A im Bild. B ist die Pumpe, die die Flüssigkeit in A pumpt. Bei C handelt es sich um die Flüssigkeitsflasche, die mit zwei Ventilen abgesperrt und zur weiteren Analyse entnommen werden kann. So wie eine Entnahme der Flüssigkeit möglich ist, kann mit D auch die Dampfphase entnommen werden. Bei dieser Apparatur wird die Flüssigkeit gepumpt. Bei anderen Varianten wird der thermische Naturumlauf genutzt, so z.B. mit der Röck und Sieg Umlaufapparatur, die bei [21] beschrieben wird. Zu nennen ist auch die von [30] benutzte Stage und Müller Gleichgewichtszelle. Weitere Beispiele sind z.B. bei [32] oder aber bei [10] dargestellt.

Auch wenn diese Beispiele als typische Apparate in jedem Labor anzusehen sind und somit beträchtliche Erfahrungen vorhanden sein müssten, stellt sich doch die Frage der Tauglichkeit für hohe Drücke. Meistens bestehen sie komplett aus Glas. Selbst die Ventile werden mit Glasschliffen gedichtet. Ein weiteres Problem, dass in der ersten Analyse nicht ausgeräumt werden konnte, ist die Temperierung bzw. die Realisierung isothermer Bedingungen in der kompletten Anlage. Diese Fragestellungen müssen bei der weiteren eigenen Versuchsstandsplanung berücksichtigt werden.

## A.2 Theorie der Kalibrierkurven, zugehörige Fehler und Integration in die Berechnungsformel

### A.2.1 Bestimmung der Koeffizienten

Die Bestimmung der Kalibrierkurve bzw. des Korrekturpolynoms

$$K(x_{\text{Anz}}) = a_1 + a_2 \cdot x_{\text{Anz}} + a_3 \cdot x_{\text{Anz}}^2 \quad (\text{A.1})$$

erfolgt aus Tupeln  $l=1..m$  der Kalibrierung  $(x_{\text{Anz},k}, K_k)$ . Der Korrekturwert bestimmt sich jeweils zu

$$K_l = x_{\text{ref},l} - x_{\text{Anz},l} \quad (\text{A.2})$$

mit den Werten des Referenzsensors  $x_{\text{ref},l}$ .

Aus den Tupeln  $(x_{\text{Anz},l}, K)$ , im Folgenden nur noch  $(x_l, y_l)$  genannt, wird mittels „Methode der kleinsten Abweichungsquadrate“ das Polynom bestimmt. In [20] wird dazu die orthogonale Projektion benutzt.

Definiert man folgende Größen

$$\mathbf{A} = \begin{pmatrix} 1 & x_1 & x_1^2 \\ 1 & x_2 & x_2^2 \\ \dots & \dots & \dots \\ 1 & x_m & x_m^2 \end{pmatrix}, \quad \mathbf{a} = \begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \\ a_3 \end{pmatrix}, \quad \mathbf{y} = \begin{pmatrix} y_1 \\ y_2 \\ \dots \\ y_m \end{pmatrix} \quad (\text{A.3})$$

und

$$\mathbf{B} = \mathbf{A} (\mathbf{A}^T \mathbf{A})^{-1} = (b_{lk}) \quad (\text{A.4})$$

erhält man die Koeffizienten durch

$$\mathbf{a} = \mathbf{B}^T \mathbf{y} \quad a_k = \sum_{l=1}^m b_{lk} y_l \quad (\text{A.5})$$

### A.2.2 Fehler der Koeffizienten

In dem hier vorliegenden Fall ist  $y_l$  fehlerbehaftet. Für die folgende Rechnung werden alle Fehler als systematisch betrachtet und mit der Größtfehlerabschätzung abgeschätzt. Diese Vereinfachung liefert eine etwas gröbere Abschätzung und wird hier durch das wesentlich komplexere Formelwerk für zufällige Fehler und den geringen Anteil an zufälligen Fehlern im Fehlerbudget von  $y_l$  begründet.

Für den wahren systematischen Fehler ergibt sich aus A.5

$$\tilde{\Delta}_{\text{sys}} a_k = \sum_{l=1}^m b_{lk} \tilde{\Delta} y_l \quad (\text{A.6})$$

mit

$$-\Delta y_l \leq \tilde{\Delta} y_l \leq \Delta y_l \quad (\text{A.7})$$

bzw. als worst-case-Abschätzung

$$\Delta_{\text{sys}} a_k = \sum_{l=1}^m |b_{lk}| \Delta y_l \quad (\text{A.8})$$

Mit der worst-case-Abschätzung geht hier allerdings verloren, dass die Fehler  $\tilde{\Delta}_{\text{sys}} a_k$  ein Polyeder aufspannen, d.h. die möglichen Kombinationen eingeschränkt sind. Um diese Information nicht zu verlieren, muss daher die worst-case-Abschätzung erst nach Bildung der Fehlersumme aller drei Koeffizienten erfolgen, wie im folgenden Abschnitt vertieft wird.

### A.2.3 Integration in Berechnungsformel

In dem hiesigen Anwendungsfall sind die Koeffizienten  $a_k$  durch die Kalibrierfunktion indirekt in der Gesamtformel  $f$  enthalten. Für den wahren Fehler  $\tilde{\Delta} f|_a$  durch die Koeffizienten  $a_k$  in der Funktion  $f$  gilt in erster Näherung (Verallgemeinerung der Aussagen aus [20, Seite 208-209])

$$\tilde{\Delta} f|_a = \frac{\partial f}{\partial a_1} \tilde{\Delta} a_1 + \frac{\partial f}{\partial a_2} \tilde{\Delta} a_2 + \frac{\partial f}{\partial a_3} \tilde{\Delta} a_3 \quad (\text{A.9})$$

und die einzelnen Koeffizientenfehler eingesetzt ergibt sich

$$\tilde{\Delta} f|_a = \frac{\partial f}{\partial a_1} \left( \sum_{l=1}^m b_{l1} \tilde{\Delta} y_l \right) + \frac{\partial f}{\partial a_2} \left( \sum_{l=1}^m b_{l2} \tilde{\Delta} y_l \right) + \frac{\partial f}{\partial a_3} \sum_{l=1}^m (b_{l3} \tilde{\Delta} y_l) \quad (\text{A.10})$$

$$= \sum_{l=1}^m \left[ \left( \frac{\partial f}{\partial a_1} \cdot b_{l1} + \frac{\partial f}{\partial a_2} \cdot b_{l2} + \frac{\partial f}{\partial a_3} \cdot b_{l3} \right) \cdot \tilde{\Delta} y_l \right] \quad (\text{A.11})$$

mit

$$-\Delta y_l \leq \tilde{\Delta} y_l \leq \Delta y_l \quad (\text{A.12})$$

Für die jetzt anzusetzende Abschätzung (worst-case) ergibt sich der maximale Fehler  $\Delta f|_a$  zu

$$\Delta f|_a = \sum_{l=1}^m \left[ \left| \frac{\partial f}{\partial a_1} \cdot b_{l1} + \frac{\partial f}{\partial a_2} \cdot b_{l2} + \frac{\partial f}{\partial a_3} \cdot b_{l3} \right| \cdot \Delta y_l \right] \quad (\text{A.13})$$

und in Vektorschreibweise<sup>1</sup>

$$\Delta f|_a = \text{abs} \left( \left( \frac{\partial f}{\partial a_1} \quad \frac{\partial f}{\partial a_2} \quad \frac{\partial f}{\partial a_3} \right) \mathbf{B}^T \right) \Delta \mathbf{y} \quad (\text{A.14})$$

mit den systematischen Fehlern

$$\Delta \mathbf{y} = \begin{pmatrix} \Delta y_1 \\ \Delta y_2 \\ \dots \\ \Delta y_m \end{pmatrix} \quad (\text{A.15})$$

## A.3 Kalibrierung

### A.3.1 Temperaturkalibrierung

Bemerkung: Eine Kalibrierung der T.RHzg1/2/3 ist nicht notwendig, da die Fehlerbandbreite aufgrund der zu erwartenden Differenz zur Gastemperatur ausreichend hoch gewählt. Eine Kalibrierung von T.PR2 und T.PR3 ist nicht notwendig, da für Kalibrierung gleiche Sensoren genutzt werden, daher nur der Relativwert (und vor allem die Einstellung der Konstanz) notwendig.

#### A.3.1.1 Kalibrierung T.G, T.R1 und T.R2

Die Kalibrierung lehnt sich an DKD-R 5-1 an. Als Normal wurde ein Präzisionsthermometer Typ F250 MKII der Firma ASL verwendet, welches bei 0/50/95/100/150 °C vom Kalibrierlabor kalibriert wurde.

Für die Fehlerbetrachtung der Kalibrierung wird der systematische Fehler auch als solcher betrachtet und nicht nach GUM integriert. Da der systematische Fehler der Messpunkte insgesamt deutlich überwiegt, werden zur vereinfachten Berechnung der Kalibrierkurven mit zugehörigen Fehlern zufällige Fehler der Messpunkte im Weiteren auch als systematische betrachtet.

---

<sup>1</sup>abs() ist als elementweise Betragsbildung zu verstehen, z.B.  $\text{abs} \begin{bmatrix} a & b \\ c & d \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} |a| & |b| \\ |c| & |d| \end{bmatrix}$

Tabelle A.1: Fehlerbudget der Messpunkte der Temperaturkalibrierung

Größe	Kurzbezeichnung	Verteilung	max. Abweichung
$t_{ref}$	Streuung der Messwerte des Normals	t-Verteilung	-
$\delta t_{sys}$	Systematischer Fehler des Normals (Kalibrierfehler und Kurvenfehler)	systematischer Fehler	0,13K
$t_{Anz}$	Streuung der Messwerte des Kalibriergegenstands	t-Verteilung	-
$\delta t_{Anz}$	Auflösung der Messwerte des Kalibriergegenstands	Rechteck	0,005K

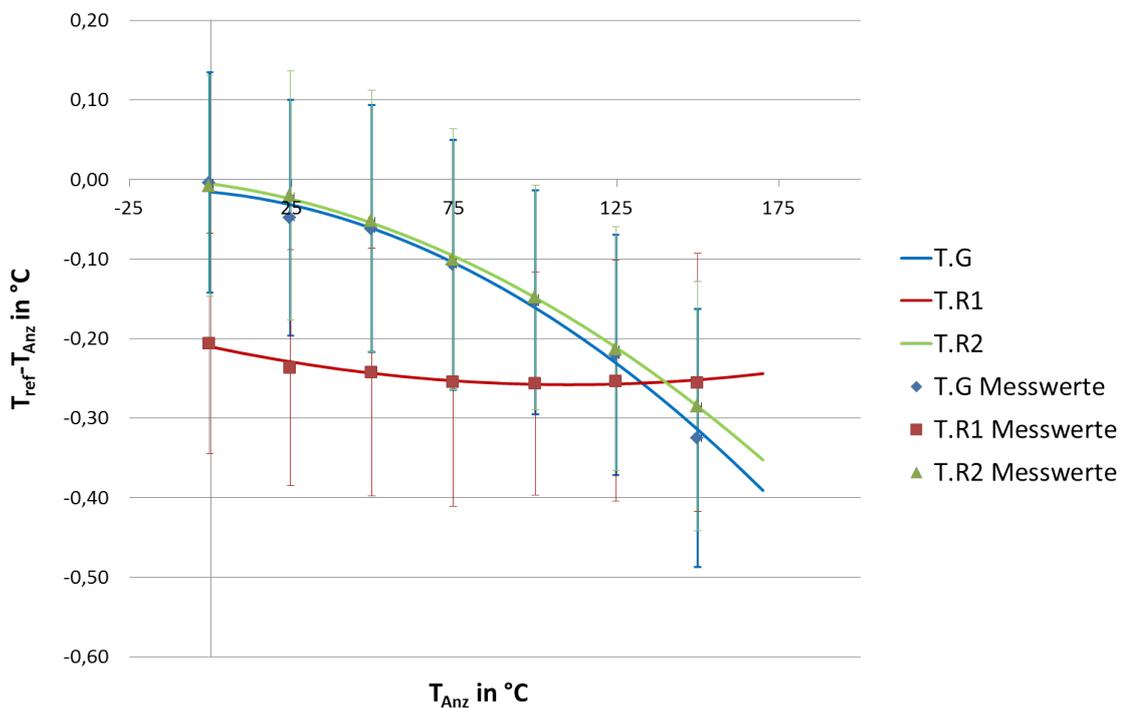


Abbildung A.16: Kalibrierkurven für T.G, T.R1, T.R2 und Messpunkte mit Fehlerbändern

### A.3.2 Drucksensorkalibrierung

Aufgrund der Überprüfung Temperaturabhängigkeit der Drucksensoren in der realen Einbaulage und unter versuchsähnlichen Bedingungen, ist eine relativ aufwendige Kalibrierung auf unterschiedlichen Temperaturniveaus notwendig. Eine erste Kalibrierung musste aufgrund der nicht ausreichenden Beachtung der relativ langen Einstellzeiten für stationäre Zustände verworfen werden. Die nachträglich installierten Sensoren T.PR2/T.PR3 sollen hier eine bessere Kontrolle ermöglichen.

Dass eine Kalibrierung der Drucksensoren durchaus sinnvoll ist, zeigt Abb. A.17. Bei einer Druckerhöhung von 1,5 bar auf 4,5 bar ist immerhin ein Fehler der Differenz von über 7 mbar zu verzeichnen. Vorerst wird für alle Drucksensoren die Kalibrierkurve (inklusive Kalibrierkurvenge-nauigkeit nach Abschnitt A.2.2) aus Abb. A.17 genutzt. Dies liegt zumindest aufgrund der Bau-gleichheit und den Erfahrungen erster Kalibrierergebnisse nahe.

Eine getrennte, temperaturabhängige Kalibrierung aller Drucksensoren muss hier noch erfolgen!

Zur Kalibrierung der Drucksensoren wird ein an der Professur vorhandener Druckkalibrator Typ CPH 6400 der Firma Wika verwendet. Die zum Druckkalibrator erworbenen Referenzzellen (1 Stück: 0 bis 6 bar bzw. 0 bis 16 bar) besitzen eine Genauigkeit von 0,025 % vom Messbereich bzw. 0,1 % vom Messwert. Die Drucksensorkalibrierung erfolgt angelehnt an DKD-R 6-1.

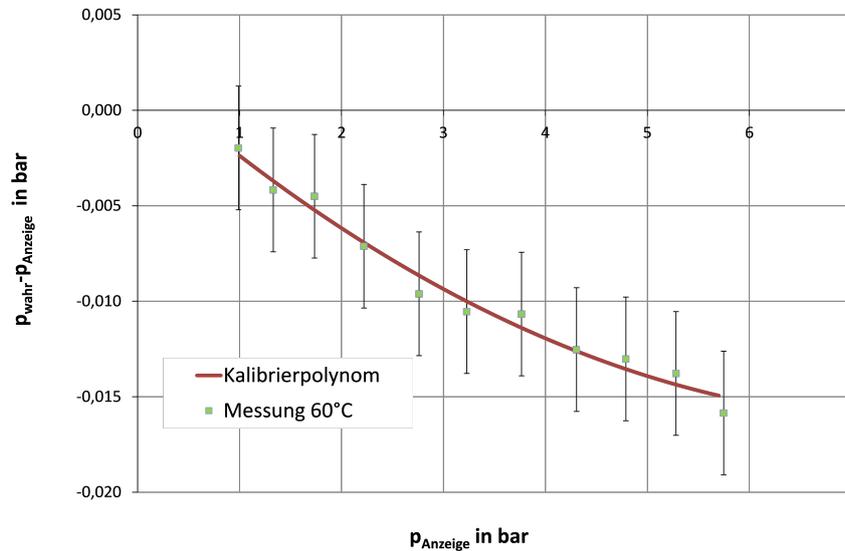


Abbildung A.17: Vorläufige Kalibrierung P.R2 bei  $t_{\text{soll}} = 60\text{ °C}$  mit Kalibrierpolynom

### A.3.3 Kalibrierung der Waage

#### A.3.3.1 Reaktor I

Zur Abschätzung des Fehlers wurde mit relativ ungenauen Wägestücken (aber mit bekannten Fehlerbandbreiten) eine lineare Kalibrierung der Waage vorgenommen und der Fehler (relativ grob) abgeschätzt.

Die Kalibrierung der Waage erfolgte durch Normale, die durch Wiegen auf einer (durch ein zertifiziertes Labor) kalibrierten Waage (im gleichem Raum und damit annähernd gleichem Luftauftrieb) hergestellt wurden. Für die als linear angenommenen Kalibrierkurve  $m_{\text{korrigiert}} = a \cdot m_{\text{Anzeige}} + b$  ergibt sich ein Anstieg von  $a = 1,000098234$ . Der Fehler der Kalibrierkurve wird hier allgemein mit  $\Delta m_{\text{Kalibrierkurve}} = 0,04\text{ g}$  abgeschätzt.

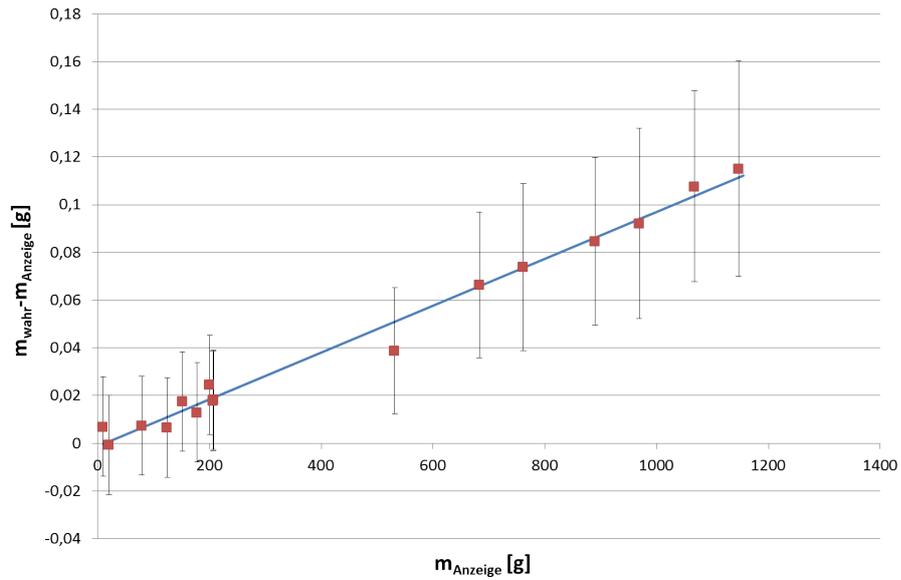


Abbildung A.18: Kalibrierung der Waage Sartorius LC4800P mit Fehlerbandbreiten der Kalibrierpunkte und mit Kalibriergerade

### A.3.3.2 Reaktor II

Nach einer Kalibrierung der Waage und Einsatz von präziseren Wägestücken (1 mg Genauigkeit), konnte der systematische Fehler reduziert werden auf  $\Delta m_{\text{koriert}} = 0,02 \text{ g}$ .

## A.4 Leckage

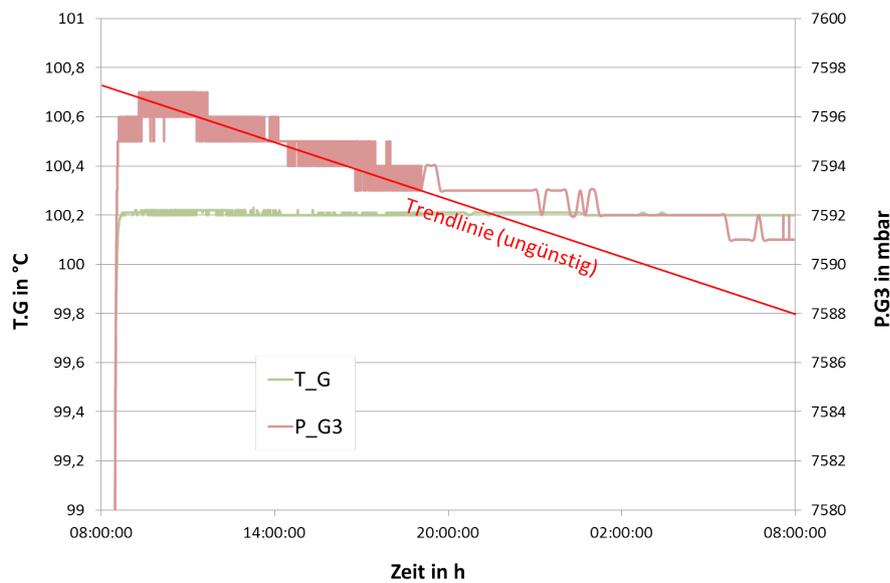


Abbildung A.19: Leckageversuch Gasreservoir

## A.5 Herleitung der Skalierungsformel

Im Folgenden wird die Löslichkeit  $\lambda$  ersetzt durch das allgemeinere

$$y = f(\vec{x}) \quad (\text{A.16})$$

wobei  $\vec{x}$  den Vektor der Eingangsgrößen der Berechnung der Löslichkeit darstellt. Jede Messung der Löslichkeit ist durch die Fehler der Eingangsgrößen selbst fehlerbehaftet. Die fehlerbehafteten Größen  $x$  bzw.  $y$  setzen sich aus wahren Größen  $\tilde{x}$  bzw.  $\tilde{y}$  und den wahren Fehlern  $\tilde{\Delta}x$  bzw.  $\tilde{\Delta}y$  zusammen:

$$x = \tilde{x} + \tilde{\Delta}x \quad (\text{A.17})$$

Die Löslichkeiten von Solarflüssigkeit (Versuch I) und Wasser (Versuch II) werden in getrennten Versuchen bestimmt. Stellt man diese Versuche gegenüber, so gibt es in den Berechnungen

- sich unterscheidende, variable (var) Eingangsgrößen  $x_{\text{var},I}(i)$  bzw.  $x_{\text{var},II}(i)$  (z.B. Druckanzeige, Dichte), im Folgenden zusammengefasst in den Vektoren  $\vec{x}_{\text{var},I}$  und  $\vec{x}_{\text{var},II}$  und
- gleiche, konstante (con) Eingangsgrößen  $x_{\text{con}}(i)$  mit gleichem Fehler (z.B. Volumina  $V_0^G$  und  $V_0^{Rj}$ ), im Folgenden zusammengefasst im Vektor  $\vec{x}_{\text{con}}$ .

Versuch I ergibt für die Löslichkeit in linearer Näherung

$$y_I = f(\vec{x}_{\text{var},I}, \vec{x}_{\text{con}}) = f(\vec{\tilde{x}}_{\text{var},I}, \vec{\tilde{x}}_{\text{con}}) + \tilde{\Delta}y_{I,var} + \sum_{j=1}^n \left. \frac{\partial f}{\partial x_{\text{con},j}} \right|_{\vec{\tilde{x}}_I} \tilde{\Delta}x_{\text{con},j} \quad (\text{A.18})$$

Der Fehler für die Eingangsgrößen  $x_{\text{var},I}(i)$  wird hier direkt gleich zusammengefasst zu  $\tilde{\Delta}y_{I,var}$ .

Analog ergibt Versuch II

$$y_{II} = f(\vec{x}_{\text{var},II}, \vec{x}_{\text{con}}) = f(\vec{\tilde{x}}_{\text{var},II}, \vec{\tilde{x}}_{\text{con}}) + \tilde{\Delta}y_{II,var} + \sum_{j=1}^n \left. \frac{\partial f}{\partial x_{\text{con},j}} \right|_{\vec{\tilde{x}}_{II}} \tilde{\Delta}x_{\text{con},j} \quad (\text{A.19})$$

und unter der Annahme, dass der tabellierte Wert für Wasser  $y_{II,Tabelle}$  annähernd fehlerfrei ist, gilt

$$y_{II} = f(\vec{x}_{\text{var},II}, \vec{x}_{\text{con}}) = y_{II,Tabelle} + \tilde{\Delta}y_{II,var} + \sum_{j=1}^n \left. \frac{\partial f}{\partial x_{\text{con},j}} \right|_{\vec{\tilde{x}}_{II}} \tilde{\Delta}x_{\text{con},j} \quad (\text{A.20})$$

Diese Gleichung kann interpretiert werden als zusätzliche Nebenbedingung für Gleichung A.18, die den maximalen Fehler, verursacht durch  $\vec{x}_{con}$  einschränkt. Zum Einsetzen in obige Gleichung (A.18) wird diese umgestellt nach

$$\tilde{\Delta}x_{con,n} = \frac{y_{II} - y_{II, Tabelle} - \tilde{\Delta}y_{II, var} - \sum_{j=1}^{n-1} \left. \frac{\partial f}{\partial x_{con,j}} \right|_{\vec{x}_{II}} \tilde{\Delta}x_{con,j}}{\left. \frac{\partial f}{\partial x_{con,n}} \right|_{\vec{x}_{II}}} \quad (A.21)$$

und eingesetzt ergibt sich

$$y_I = f(\vec{x}_{var,1}, \vec{x}_{con}) = f(\vec{x}_{var,1}, \vec{x}_{con}) + \tilde{\Delta}y_{I, var} \quad (A.22)$$

$$+ \left. \frac{\partial f}{\partial x_{con,n}} \right|_{\vec{x}_I} (y_{II} - y_{II, Tabelle} - \tilde{\Delta}y_{II, var}) \quad (A.23)$$

$$+ \sum_{j=1}^{n-1} \left( \left. \frac{\partial f}{\partial x_{con,j}} \right|_{\vec{x}_I} - \left. \frac{\partial f}{\partial x_{con,n}} \right|_{\vec{x}_I} \left. \frac{\partial f}{\partial x_{con,j}} \right|_{\vec{x}_{II}} \right) \tilde{\Delta}x_{con,j} \quad (A.24)$$

Diese Formel könnte jetzt bereits für eine Skalierung genutzt werden. Jedoch wird für die weitere Vereinfachung der Formel angenommen, dass es in der Berechnung eine unbekannte aber konstante Eingangsgröße  $x_{con}(n)$  gibt, die wie folgt in die Formel eingeht:

$$y = f(\vec{x}_{var}, \vec{x}_{con}) = f^*(\vec{x}_{var}, x_{con}(1), \dots, x_{con}(n-1)) + x_{con}(n) \quad (A.25)$$

Diese kann interpretiert werden als zusätzlicher unbekannter, konstanter, additiver Einfluss, der neben den  $n-1$  bekannten Einflüssen berücksichtigt wird. Im Folgenden wird gezeigt, dass dieser Einfluss bei skalierten Berechnung keine Rolle mehr spielt.

Für den jetzt vorliegenden Spezialfall

$$\left. \frac{\partial f}{\partial x_{con,n}} \right|_{\vec{x}_I} = \left. \frac{\partial f}{\partial x_{con,n}} \right|_{\vec{x}_{II}} \quad (A.26)$$

folgt durch Umstellung nach dem wahren Wert  $\tilde{y}_I$

$$\tilde{y}_I = f(\vec{x}_{var,1}, \vec{x}_{con}) = y_I - y_{II} + y_{II, Tabelle} - \tilde{\Delta}y_{I, var} + \tilde{\Delta}y_{II, var} - \sum_{j=1}^{n-1} \left( \left. \frac{\partial f}{\partial x_{con,j}} \right|_{\vec{x}_I} - \left. \frac{\partial f}{\partial x_{con,j}} \right|_{\vec{x}_{II}} \right) \tilde{\Delta}x_{con,j}. \quad (A.27)$$

Zusammengefasst ergibt sich

$$\tilde{y}_I = y_I - y_{II} + y_{II, Tabelle} - \tilde{\Delta} y_I + \tilde{\Delta} y_{II} \quad (\text{A.28})$$

$$= y_I - y_{II} + y_{II, Tabelle} - \tilde{\Delta} (y_I - y_{II}) \quad (\text{A.29})$$

im Gegensatz zu (ohne Skalierung):

$$\tilde{y}_I = y_I - \tilde{\Delta} y_I \quad (\text{A.30})$$

Der skalierte Wert ergibt sich also aus

$$y_{I, skal} = y_I - y_{II} + y_{II, Tabelle} \quad (\text{A.31})$$

Für eine Sinnhaftigkeit der Skalierung muss  $\tilde{\Delta} (y_I - y_{II})$  kleiner abgeschätzt werden können als  $\tilde{\Delta} y_I$ .

Es gilt

$$|\tilde{\Delta} y_I| \leq \Delta y_{I, var} + \sum_{j=1}^n \left| \frac{\partial f}{\partial x_{con, j}} \right|_{\bar{x}_i} \Delta x_{con, j} \quad (\text{A.32})$$

und für den skalierten Wert (aus A.27)

$$|\tilde{\Delta} (y_I - y_{II})| \leq \Delta y_{I, var} + \Delta y_{II, var} + \sum_{j=1}^{n-1} \left( \left. \frac{\partial f}{\partial x_{con, j}} \right|_{\bar{x}_i} - \left. \frac{\partial f}{\partial x_{con, j}} \right|_{\bar{x}_{II}} \right) \Delta x_{con, j} \quad (\text{A.33})$$

Zwar kommt als Fehler  $\Delta y_{II, var}$  hinzu, jedoch kann bei günstiger Beschaffenheit der Formeln, der Einfluss der  $\Delta x_{con, j}$  deutlich minimiert werden. Dies ist der Fall, wenn sowohl der Versuchsablauf als auch die eingesetzten Stoffe sich ähnlich sind, da sich dann auch die Eingangsgrößen  $\bar{x}_{var}$  (und damit  $\bar{x}_I$  und  $\bar{x}_{II}$ ) und damit die partiellen Ableitungen  $\left. \frac{\partial f}{\partial x_{con, j}} \right|_{\bar{x}}$  ähnlich sind. Daher ist der Einsatz von Wasser als Referenzflüssigkeit hier durchaus sinnvoll. Außerdem kann die Einflussgröße  $x_{con, n}$  gänzlich eliminiert werden.

Die Formel für die Skalierung lautet also

$$y_{I, skal} = f^* (\bar{x}_{var, I}, \bar{x}_{con}^*) - f (\bar{x}_{var, II}, \bar{x}_{con}^*) + y_{II, Tabelle} \quad (\text{A.34})$$

mit

$$\bar{x}_{con}^* = (x_i) \quad , \quad i = 1..n - 1 \quad (\text{A.35})$$

und dem zugehörigen Fehler

$$\Delta y_{l,skal} = \Delta y_{l,skal}|_{\Delta \bar{x}_{var,I}} + \Delta y_{l,skal}|_{\Delta \bar{x}_{var,II}} + \Delta y_{l,skal}|_{\Delta \bar{x}_{con}^*} \quad (A.36)$$

## A.6 Auswertung

### A.6.1 Drucksprungdiagramme

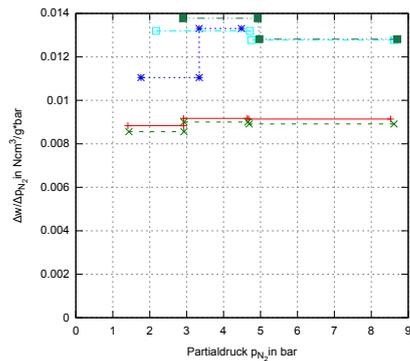


Abbildung A.20: Tyfocor LS - Charge 1 (skaliert)

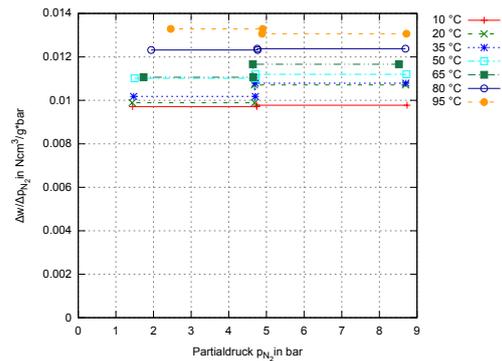


Abbildung A.21: Tyfocor LS - Charge 2 (skaliert)

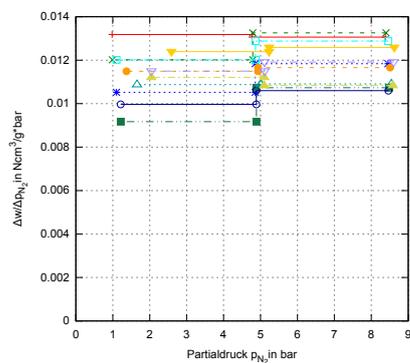


Abbildung A.22: Glykol 25 Gew.-% (skaliert)

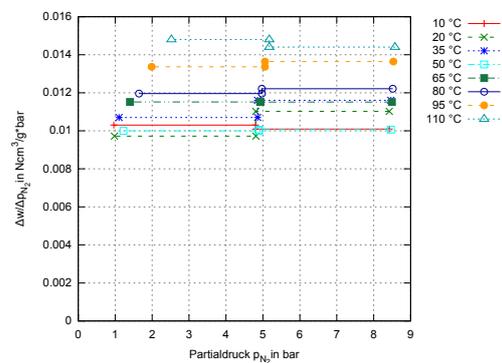


Abbildung A.23: Glykol 41,84 Gew.-% (skaliert)

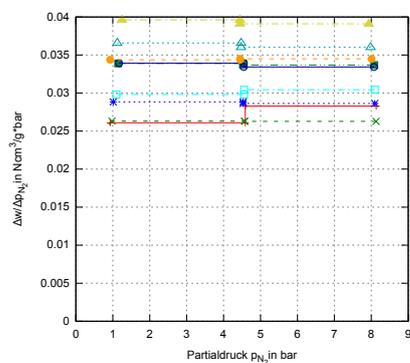


Abbildung A.24: Glykol 100 % (skaliert)

**A.6.2 Gemessene Löslichkeiten**

Bemerkung: Aus der Anzahl der angegebenen Stellen der Zahlen lässt sich nicht auf die Messunsicherheit schließen!

Tabelle A.2: Messwerte Tyfocor LS1

DS	Versuch	$t'$ [°C]	$\lambda_{\text{unskaliert}}$	$\frac{N_{\text{cm}^3}}{g \cdot \text{bar}}$	$\Delta \lambda_{\text{unskaliert}}^{\text{GUM}}$	$\lambda_{\text{skaliert}}$	$\frac{N_{\text{cm}^3}}{g \cdot \text{bar}}$	$\Delta \lambda_{\text{skaliert}}^{\text{GUM}}$	$\frac{N_{\text{cm}^3}}{g \cdot \text{bar}}$
1+3	LS10_700g_10bar_2011-02-23	11.0904	0.0090353	0.0056627	0.0090082	0.0090082	0.0023052	0.0023052	
1+3	LS30_700g_10bar_2011-02-03	30.197	0.0096011	0.0053363	0.0087798	0.0087798	0.0021643	0.0021643	
1+3	LS60_700g_6bar_2011-01-20	59.1721	0.012079	0.0050847	0.012159	0.012159	0.0020742	0.0020742	
1+3	LS90_700g_10bar_2011-02-17	88.1139	0.013851	0.0043961	0.013197	0.013197	0.0019347	0.0019347	
1+3	LS110_700g_10bar_2011-03-08	107.412	0.013667	0.0041818	0.013777	0.013777	0.001947	0.001947	
3+4	LS10_700g_10bar_2011-02-23	11.0104	0.0090658	0.0048128	0.0091423	0.0091423	0.0023748	0.0023748	
3+4	LS30_700g_10bar_2011-02-03	30.147	0.00922	0.0045267	0.0089166	0.0089166	0.0022165	0.0022165	
3+4	LS90_700g_10bar_2011-02-17	88.0539	0.012319	0.003665	0.012777	0.012777	0.0018987	0.0018987	
3+4	LS110_700g_10bar_2011-03-08	107.472	0.012589	0.0034117	0.012818	0.012818	0.0018327	0.0018327	

Tabelle A.3: Messwerte Tyfocor LS2

DS	Versuch	$t'$ [°C]	$\lambda_{\text{unskaliert}}$	$\frac{N_{\text{cm}^3}}{g \cdot \text{bar}}$	$\Delta \lambda_{\text{unskaliert}}^{\text{GUM}}$	$\lambda_{\text{skaliert}}$	$\frac{N_{\text{cm}^3}}{g \cdot \text{bar}}$	$\Delta \lambda_{\text{skaliert}}^{\text{GUM}}$	$\frac{N_{\text{cm}^3}}{g \cdot \text{bar}}$
1+3	LS10_680g_10bar_2011-11-09	11.3402	0.0079204	0.0036026	0.0097129	0.0097129	0.0014789	0.0014789	
1+3	LS20_675g_10bar_2011-12-05	20.8132	0.0077682	0.0035754	0.0098892	0.0098892	0.0014341	0.0014341	
1+3	LS35_675g_10bar_2011-12-08	35.184	0.0080149	0.0034027	0.010183	0.010183	0.0013847	0.0013847	
1+3	LS50_675g_10bar_2011-12-12	49.6763	0.0083912	0.0032321	0.011014	0.011014	0.0013155	0.0013155	
1+3	LS65_675g_10bar_2011-12-14	64.1003	0.0086726	0.003071	0.011064	0.011064	0.0013128	0.0013128	
1+3	LS80_675g_10bar_2011-12-16	78.4259	0.0099833	0.0029142	0.012318	0.012318	0.001292	0.001292	

DS	Versuch	$t'$ [°C]	$\lambda_{\text{unskaliert}}$	$\frac{N_{\text{cm}^3}}{g \cdot \text{bar}}$	$\Delta\lambda_{\text{unskaliert}}$	$\frac{N_{\text{cm}^3}}{g \cdot \text{bar}}$	$\lambda_{\text{skaliert}}$	$\frac{N_{\text{cm}^3}}{g \cdot \text{bar}}$	$\Delta\lambda_{\text{skaliert}}$	$\frac{N_{\text{cm}^3}}{g \cdot \text{bar}}$
1+3	LS95_675g_10bar_2012-01-09	92.8331	0.011562	0.0027758	0.013287	0.0013508				
3+4	LS10_680g_10bar_2011-11-09	11.3402	0.0080432	0.0042507	0.009777	0.0013737				
3+4	LS20_675g_10bar_2011-12-05	20.8032	0.0087854	0.0042212	0.010708	0.0013254				
3+4	LS35_675g_10bar_2011-12-08	35.174	0.0086179	0.0040124	0.010788	0.0012539				
3+4	LS50_675g_10bar_2011-12-12	49.6963	0.0092756	0.003802	0.011198	0.0011997				
3+4	LS65_675g_10bar_2011-12-14	64.0903	0.0097483	0.003595	0.011663	0.0011166				
3+4	LS80_675g_10bar_2011-12-16	78.4459	0.010735	0.0034006	0.012377	0.0011121				
3+4	LS95_675g_10bar_2012-01-09	92.8631	0.012542	0.0032239	0.013068	0.0010911				

Tabelle A.4: Tyfocor 25 Gew.-% Glykol-Wasser-Gemisch

DS	Versuch	$t'$ [°C]	$\lambda_{\text{unskaliert}}$	$\frac{N_{\text{cm}^3}}{g \cdot \text{bar}}$	$\Delta\lambda_{\text{unskaliert}}$	$\frac{N_{\text{cm}^3}}{g \cdot \text{bar}}$	$\lambda_{\text{skaliert}}$	$\frac{N_{\text{cm}^3}}{g \cdot \text{bar}}$	$\Delta\lambda_{\text{skaliert}}$	$\frac{N_{\text{cm}^3}}{g \cdot \text{bar}}$
1+3 A	25G10_670g_2012-12-12	11.2303	0.014479	0.0038844	0.013182	0.0014023				
1+3 A	25G20_670g_2012-11-28	20.6833	0.01293	0.0037488	0.012018	0.0013544				
1+3 A	25G35_670g_2013-03-22	35.3539	0.0085462	0.003539	0.010523	0.0012976				
1+3 A	25G35_670g_2013-02-14	35.2339	0.011349	0.003543	0.012014	0.0012955				
1+3 A	25G50_670g_2013-03-27	49.6763	0.0079128	0.0033451	0.0091711	0.001253				
1+3 A	25G50_670g_2012-12-14	49.5763	0.011168	0.003355	0.009967	0.0012556				
1+3 A	25G65_670g_2013-02-22	63.7704	0.010847	0.0031748	0.01149	0.0012201				
1+3 A	25G80_670g_2013-01-08	77.7361	0.011721	0.0030149	0.010878	0.0012079				
1+3 A	25G95_670g_2013-01-24	92.5932	0.011783	0.0028535	0.011211	0.0012181				
1+3 A	25G95_670g_2013-01-17	92.8331	0.012073	0.0028646	0.011499	0.0012461				
1+3 A	25G110_670g_2013-01-23	107.062	0.013393	0.0027274	0.012394	0.0012746				
3+4 A	25G10_670g_2012-12-12	11.2303	0.015486	0.004616	0.013062	0.0014389				
3+4 A	25G20_670g_2012-11-28	20.6933	0.014366	0.00445	0.013259	0.0013896				
3+4 A	25G35_670g_2013-03-22	35.3639	0.009479	0.004201	0.011839	0.0013235				

DS	Versuch	t' [°C]	$\lambda_{\text{unskaliert}}$	$\frac{Ncm^3}{g \cdot bar}$	$\Delta\lambda_{\text{unskaliert}}$	$\frac{Ncm^3}{g \cdot bar}$	$\lambda_{\text{skaliert}}$	$\frac{Ncm^3}{g \cdot bar}$	$\Delta\lambda_{\text{skaliert}}$	$\frac{Ncm^3}{g \cdot bar}$
3+4 A	25G35_670g_2013-02-14	35.2339	0.011737	0.0042015	0.0042015	0.012879	0.012879	0.0013245	0.0013245	0.0013245
3+4 A	25G50_670g_2013-03-27	49.6763	0.0087255	0.0039626	0.0039626	0.010732	0.010732	0.0012678	0.0012678	0.0012678
3+4 A	25G50_670g_2012-12-14	49.5763	0.011854	0.0039649	0.0039649	0.0106	0.0106	0.0012709	0.0012709	0.0012709
3+4 A	25G65_670g_2013-02-22	63.7604	0.011278	0.0037514	0.0037514	0.011658	0.011658	0.0012206	0.0012206	0.0012206
3+4 A	25G80_670g_2013-01-08	77.7461	0.01223	0.0035603	0.0035603	0.010907	0.010907	0.0011825	0.0011825	0.0011825
3+4 A	25G95_670g_2013-01-24	92.5832	0.011478	0.0033484	0.0033484	0.010835	0.010835	0.0011513	0.0011513	0.0011513
3+4 A	25G95_670g_2013-01-17	92.8731	0.012551	0.0033505	0.0033505	0.011913	0.011913	0.0011498	0.0011498	0.0011498
3+4 A	25G110_670g_2013-01-23	107.052	0.013973	0.0031827	0.0031827	0.012589	0.012589	0.0011345	0.0011345	0.0011345

Tabelle A.5: Tyfocor 41,84 Gew.-% Glykol-Wasser-Gemisch

DS	Versuch	t' [°C]	$\lambda_{\text{unskaliert}}$	$\frac{Ncm^3}{g \cdot bar}$	$\Delta\lambda_{\text{unskaliert}}$	$\frac{Ncm^3}{g \cdot bar}$	$\lambda_{\text{skaliert}}$	$\frac{Ncm^3}{g \cdot bar}$	$\Delta\lambda_{\text{skaliert}}$	$\frac{Ncm^3}{g \cdot bar}$
1+3 A	41G10_670g_2012-12-06	11.3002	0.011622	0.0037975	0.0037975	0.010302	0.010302	0.0013942	0.0013942	0.0013942
1+3 A	41G20_670g_2012-11-29	20.7532	0.01065	0.003679	0.003679	0.0097199	0.0097199	0.0013464	0.0013464	0.0013464
1+3 A	41G35_670g_2013-02-20	35.3539	0.010051	0.0034942	0.0034942	0.0107	0.0107	0.0012888	0.0012888	0.0012888
1+3 A	41G50_670g_2012-12-13	49.6963	0.011202	0.0033286	0.0033286	0.0099967	0.0099967	0.0012487	0.0012487	0.0012487
1+3 A	41G65_670g_2013-02-25	63.9003	0.010877	0.0031526	0.0031526	0.011516	0.011516	0.0012162	0.0012162	0.0012162
1+3 A	41G80_670g_2012-12-20	77.986	0.012804	0.0030066	0.0030066	0.011958	0.011958	0.0012119	0.0012119	0.0012119
1+3 A	41G95_670g_2013-01-15	92.0333	0.01395	0.0028603	0.0028603	0.013368	0.013368	0.0012128	0.0012128	0.0012128
1+3 A	41G110_670g_2013-01-22	107.012	0.015806	0.0027341	0.0027341	0.014801	0.014801	0.0012746	0.0012746	0.0012746
3+4 A	41G10_670g_2012-12-06	11.3002	0.012541	0.0045082	0.0045082	0.010094	0.010094	0.0014385	0.0014385	0.0014385
3+4 A	41G20_670g_2012-11-29	20.7433	0.012149	0.0043642	0.0043642	0.011025	0.011025	0.0013856	0.0013856	0.0013856
3+4 A	41G35_670g_2013-02-20	35.3239	0.010478	0.004141	0.004141	0.011604	0.011604	0.0013171	0.0013171	0.0013171
3+4 A	41G50_670g_2012-12-13	49.6963	0.011322	0.0039302	0.0039302	0.01006	0.01006	0.001265	0.001265	0.001265
3+4 A	41G65_670g_2013-02-25	63.8903	0.011137	0.0037248	0.0037248	0.011513	0.011513	0.0012159	0.0012159	0.0012159
3+4 A	41G80_670g_2012-12-20	77.946	0.013538	0.0035508	0.0035508	0.012213	0.012213	0.0011766	0.0011766	0.0011766

DS	Versuch	$t'$ [°C]	$\lambda_{\text{unskaliert}}$	$\frac{Ncm^3}{g \cdot bar}$	$\Delta\lambda_{\text{unskaliert}}^{\text{GUM}}$	$\frac{Ncm^3}{g \cdot bar}$	$\lambda_{\text{skaliert}}$	$\frac{Ncm^3}{g \cdot bar}$	$\Delta\lambda_{\text{skaliert}}^{\text{GUM}}$	$\frac{Ncm^3}{g \cdot bar}$
3+4 A	41G95_670g_2013-01-15	92.0233	0.014295		0.0033636		0.013643		0.0011476	
3+4 A	41G110_670g_2013-01-22	107.012	0.015791		0.0031845		0.014405		0.0011285	

Tabelle A.6: Tyfocor 100 Gew.-% Glykol-Wasser-Gemisch

DS	Versuch	$t'$ [°C]	$\lambda_{\text{unskaliert}}$	$\frac{Ncm^3}{g \cdot bar}$	$\Delta\lambda_{\text{unskaliert}}^{\text{GUM}}$	$\frac{Ncm^3}{g \cdot bar}$	$\lambda_{\text{skaliert}}$	$\frac{Ncm^3}{g \cdot bar}$	$\Delta\lambda_{\text{skaliert}}^{\text{GUM}}$	$\frac{Ncm^3}{g \cdot bar}$
1+3 A	100G10_670g_2013-04-16	11.8998	0.024378		0.003928		0.026093		0.0013885	
1+3 A	100G20_670g_2013-03-06	21.1829	0.027336		0.0038874		0.026308		0.0013588	
1+3 A	100G35_670g_2013-03-19	35.8935	0.026941		0.0037156		0.028841		0.0013165	
1+3 A	100G50_670g_2013-03-26	50.0361	0.028577		0.0035804		0.029809		0.0012889	
1+3 A	100G65_670g_2013-04-18	64.4901	0.03202		0.0034002		0.033903		0.0012639	
1+3 A	100G65_670g_2013-03-05	64.3102	0.033294		0.0034123		0.033918		0.0012703	
1+3 A	100G80_670g_2013-04-02	78.7258	0.032612		0.0032806		0.034377		0.0012623	
1+3 A	100G95_670g_2013-04-04	93.1831	0.035138		0.0031238		0.036592		0.0012612	
1+3 A	100G110_670g_2013-04-05	107.282	0.038259		0.0029942		0.039631		0.0013217	
3+4 A	100G10_670g_2013-04-16	11.8798	0.0267		0.0046802		0.028291		0.0014215	
3+4 A	100G20_670g_2013-03-06	21.1829	0.027502		0.0046038		0.02628		0.001382	
3+4 A	100G35_670g_2013-03-19	35.8636	0.026336		0.0043786		0.028626		0.0013279	
3+4 A	100G50_670g_2013-03-26	50.0061	0.02846		0.004232		0.030441		0.0012985	
3+4 A	100G65_670g_2013-04-18	64.4601	0.030929		0.0040002		0.03368		0.0012535	
3+4 A	100G65_670g_2013-03-05	64.2902	0.03307		0.0040253		0.033432		0.0012642	
3+4 A	100G80_670g_2013-04-02	78.6858	0.032666		0.0038572		0.034502		0.0012423	
3+4 A	100G95_670g_2013-04-04	93.1331	0.034872		0.0036677		0.036023		0.0012234	
3+4 A	100G110_670g_2013-04-05	107.282	0.037743		0.0034994		0.039102		0.0012351	



## A.7 Anlagen (Bilder, Tabellen etc.)

Tabelle A.7: Relevante Volumina

Volumen	$t_0/^\circ\text{C}$	Volumen	Wert	Fehler	Messart
GM Variante I $V_0^{\text{GM}}$	23	$V.G4=V.M1=V.R4=0$ ; $V.M2=V.M3=1$ ; Blindstopfen statt P.M	90,69 ml	0,5 ml	Auswiegen mit Wasserfüllung
GM Variante 2 $V_0^{\text{GM}}$	23	$V.G4=V.M1=V.R4=0$ ; $V.M2=V.M3=1$ ; mit P.M	92,55 ml	0,5 ml	Auswiegen mit Wasserfüllung
Gasreservoir $V_0^{\text{G}}$	22	$V.Z2=V.G1=V.G4=V.G5=0$ ; $V.G2=1$	991,9 ml	10 ml	Gaszustandsgleichung
Reaktorgefäß I $V_0^{\text{R}}$	20	$V.G5=V.R1=V.R4=0$ ; $V.R2=1$	901,6 ml	2,6 ml	Gaszustandsgleichung + Wassermenge
Reaktorgefäß II $V_0^{\text{R}}$	20	$V.G5=V.R1=V.R4=0$ ; $V.R2=1$	867,96 ml	1,3 ml	Gaszustandsgleichung + Wassermenge
Reaktorgefäß III $V_0^{\text{R}}$	20	$V.G5=V.R1=V.R4=V.R5=0$ ; $V.R2=1$	870,36 ml	1,3 ml	Gaszustandsgleichung + Wassermenge
$V_0^{\text{R1}}$	20	Verbindungsleitung zwischen $V.G5=0$ und Reaktor	10 ml	1 ml	Geometrische Vermessung
$V_0^{\text{R2}}$	20	Leitungsvolumen zwischen $V.R4=0$ und Reaktor; $V.R1=0$	7 ml	1 ml	Geometrische Vermessung

Tabelle A.8: Relevante Längenausdehnungskoeffizienten

Volumen	Werkstoffnr.	$\bar{\alpha}$ (20..100°C)	$\bar{\alpha}$ (20..200°C)	$\Delta\bar{\alpha}$ (geschätzt)	Quelle
Gasmaus	1.4307	$16 \cdot 10^{-6} \frac{1}{K}$	$16,5 \cdot 10^{-6} \frac{1}{K}$	$0,25 \cdot 10^{-6} \frac{1}{K}$	DIN EN 10088-1
Gasreservoir	1.4307	$16 \cdot 10^{-6} \frac{1}{K}$	$16,5 \cdot 10^{-6} \frac{1}{K}$	$0,25 \cdot 10^{-6} \frac{1}{K}$	DIN EN 10088-1
Leitungen	1.4571	$16,5 \cdot 10^{-6} \frac{1}{K}$	$17,5 \cdot 10^{-6} \frac{1}{K}$	$0,25 \cdot 10^{-6} \frac{1}{K}$	DIN EN 10088-1
Reaktorgefäß	Borosilicatglas 3.3	$3,2 \cdot 10^{-6} \frac{1}{K}$	-	$0,05 \cdot 10^{-6} \frac{1}{K}$	Hersteller Buechi

Tabelle A.9: Dichte der eingesetzten Tyfocor LS-Abfüllungen

Tyfocor LS			Tyfocor LS2		
Temperatur	TUD <sup>1</sup>	Referenz	Temperatur	TUD <sup>2</sup>	Referenz <sup>3</sup>
[°C]	[kg/m <sup>3</sup> ]	[kg/m <sup>3</sup> ]	[°C]	[kg/m <sup>3</sup> ]	[kg/m <sup>3</sup> ]
14,88	1037,0453	-	10	1039,90	-
19,92	1034,3243	-	20	1034,15	1034,26
35,01	1025,1029	-	30	1028,85	-
49,87	1015,1869	-	40	1021,70	-
65,2	1004,6854	-	50	1014,90	-
79,77	993,72923	-	60	1007,80	-
94,62	981,68126	-	70	1000,45	-
			80	992,60	-
			85	-	-
			90	984,40	-
1) Messungen mit Pyknometer; geschätzte Genauigkeit 2 kg/m <sup>3</sup>					
2) Messungen mit Mettler Toledo DE40; Genauigkeit 0,1 kg/m <sup>3</sup>					
3) Messungen bei Tyforop Chemie AG					

Tabelle A.10: Dichte der Propandiol-Wasser-Gemische

Temperatur	Propandiol-Wasser (25 gew.-%)		Propandiol-Wasser (41,84 gew.-%)		Propandiol (100%)	
	TUD <sup>1</sup>	Referenz <sup>2</sup>	TUD <sup>1</sup>	Referenz <sup>2</sup>	TUD <sup>1</sup>	Referenz <sup>3</sup>
[°C]	[kg/m <sup>3</sup> ]	[kg/m <sup>3</sup> ]	[kg/m <sup>3</sup> ]	[kg/m <sup>3</sup> ]	[kg/m <sup>3</sup> ]	[kg/m <sup>3</sup> ]
10	1022,7	-	1038,3	-	1043,25	1043,26
20	1019,0	1019,1	1033,0	1033	1036,00	1035,94
30	1015,4	-	1027,6	-	1028,95	1028,50
40	1009,7	-	1020,6	-	1020,50	1020,95
50	1004,2	-	1013,9	-	1012,80	1013,27
60	998,1	-	1006,9	-	1004,95	1005,49
70	991,7	-	999,6	-	997,00	997,56
80	984,7	984,8	991,8	991,9	988,80	989,56
85	981,2	-	987,5	-	-	-
90	-	-	-	983,9	980,30	-
1) Messungen mit Mettler Toledo DE40; Genauigkeit 0,1 kg/m <sup>3</sup>						
2) Messungen bei SGS Germany GmbH nach EN ISO 12185						
3) <i>Variation of volumic properties with temperature and composition of 2-butanone + 1,2-propanediol binary mixtures</i> , Journal of Molecular Liquids, Volume 88, Issues 2-3, November 2000, Pages 183-195, ISSN 0167-7322						

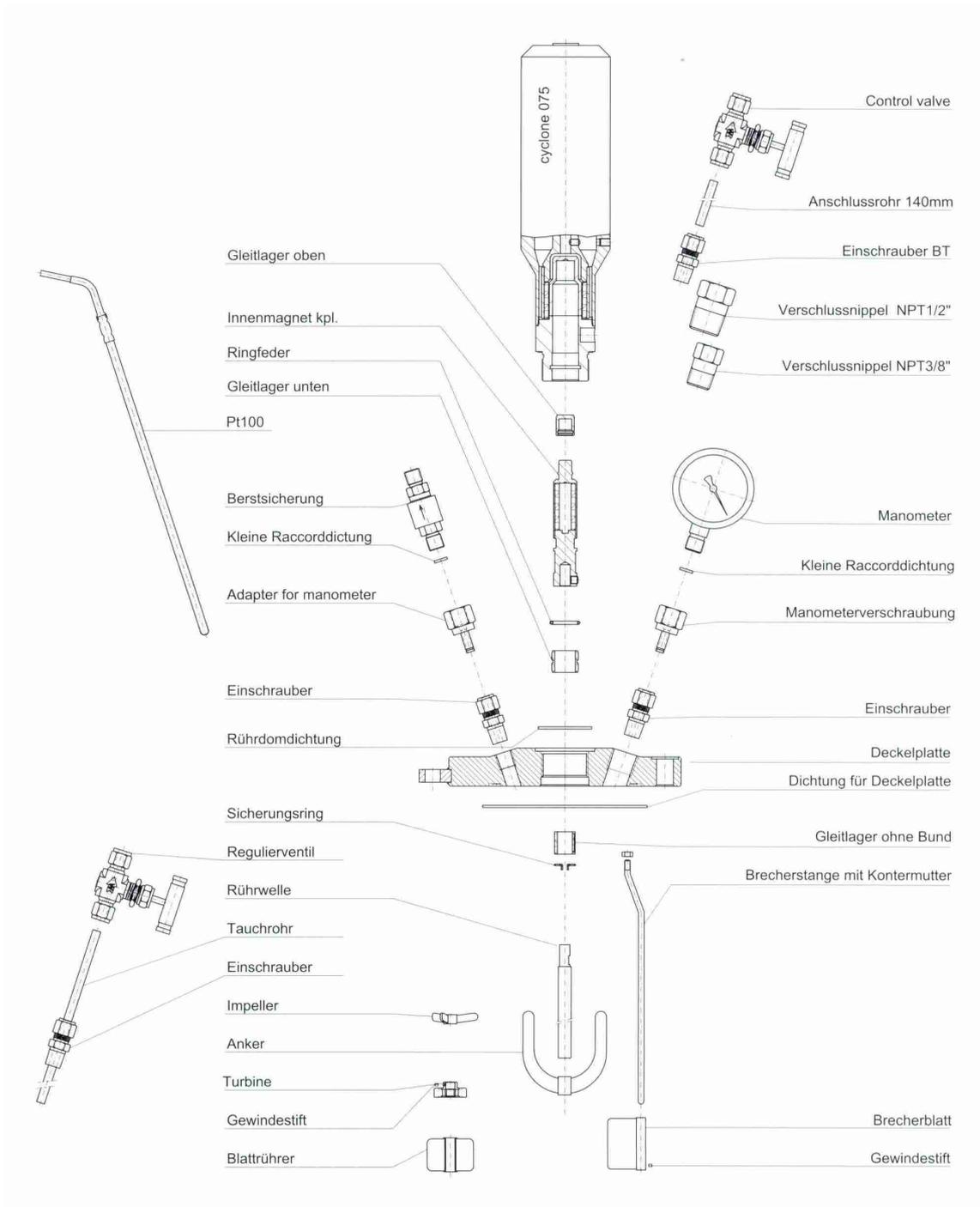


Abbildung A.25: Explosionszeichnung Reaktordeckel mit Rührer

# **B ANHANG - TECHNIKUMSVERSUCHE ZUM VERGLEICH VON ENTLÜFTUNG UND ENTGASUNG**

## **B.1 Henry-Diagramme**

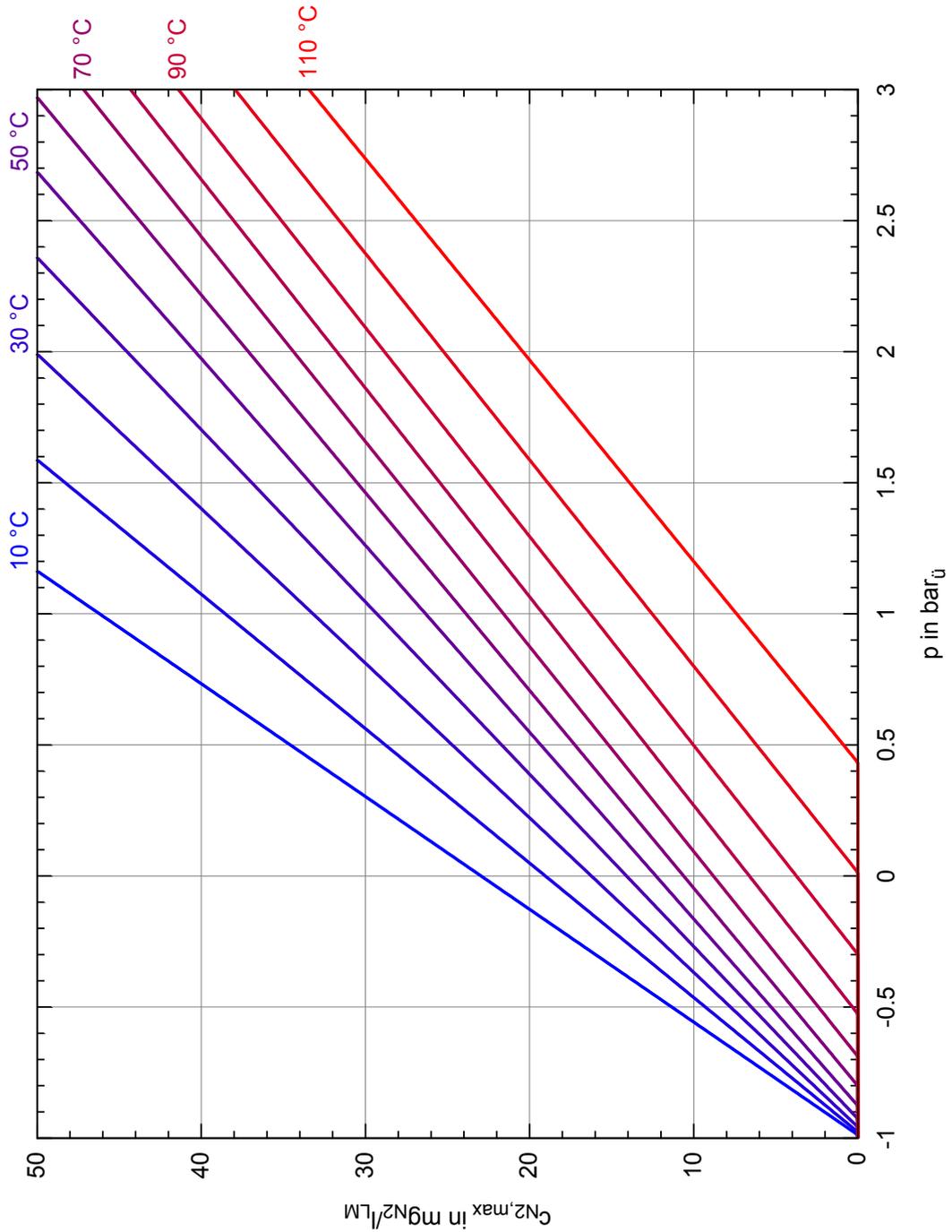


Abbildung B.1: Henry-Diagramm für die maximale Löslichkeit von Stickstoff in VE-Wasser (Annahme:  $y_{tr,N_2} = 1$ , reine Stickstoffatmosphäre)

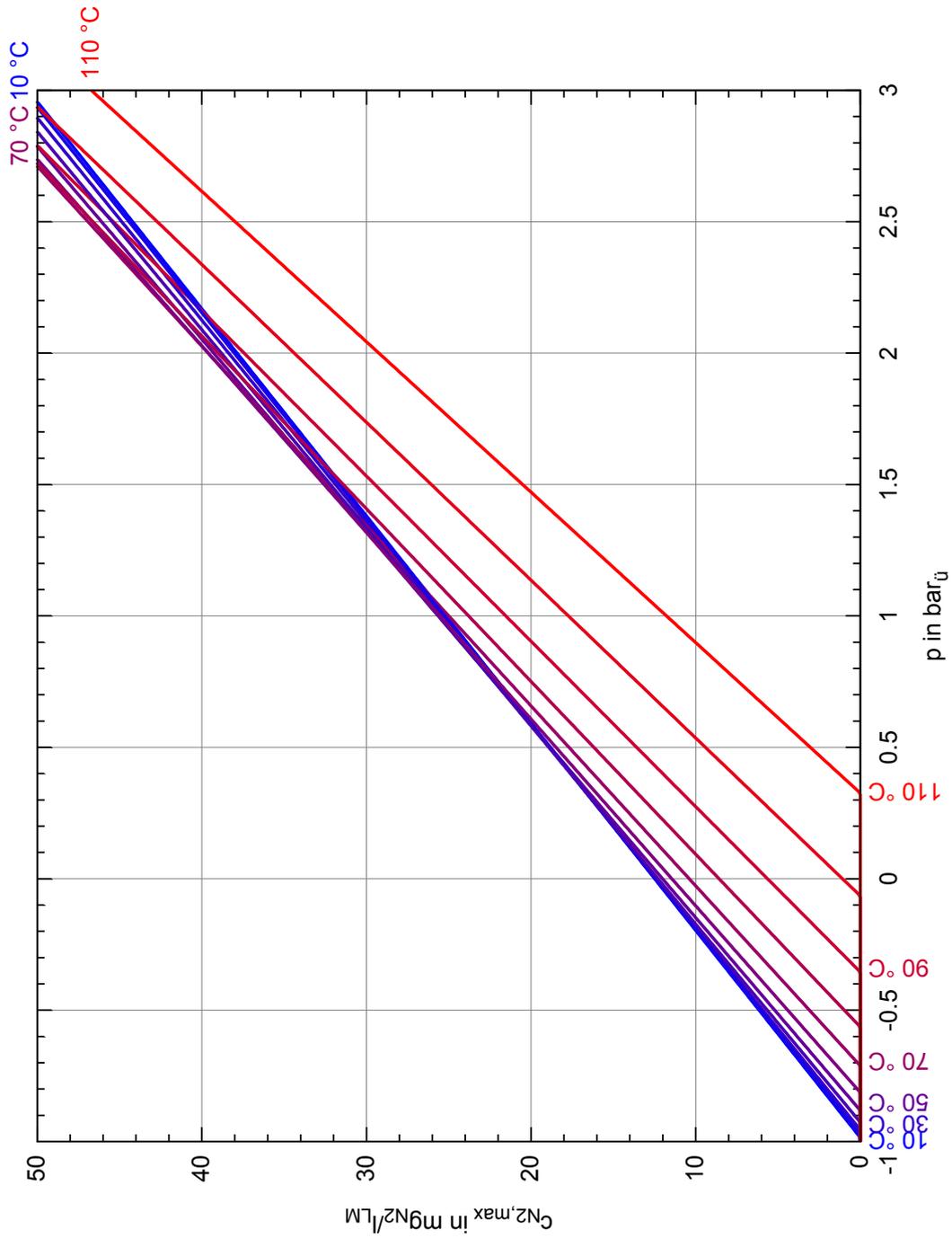


Abbildung B.2: Henry-Diagramm für die maximale Löslichkeit von Stickstoff in Tyfocor® LS  
 (Annahme:  $y_{tr,N_2} = 1$ , reine Stickstoffatmosphäre; technischer Löslichkeitskoeffizient  $\lambda_{Tyfocor\ LS}$  nach Gleichung (3.58))

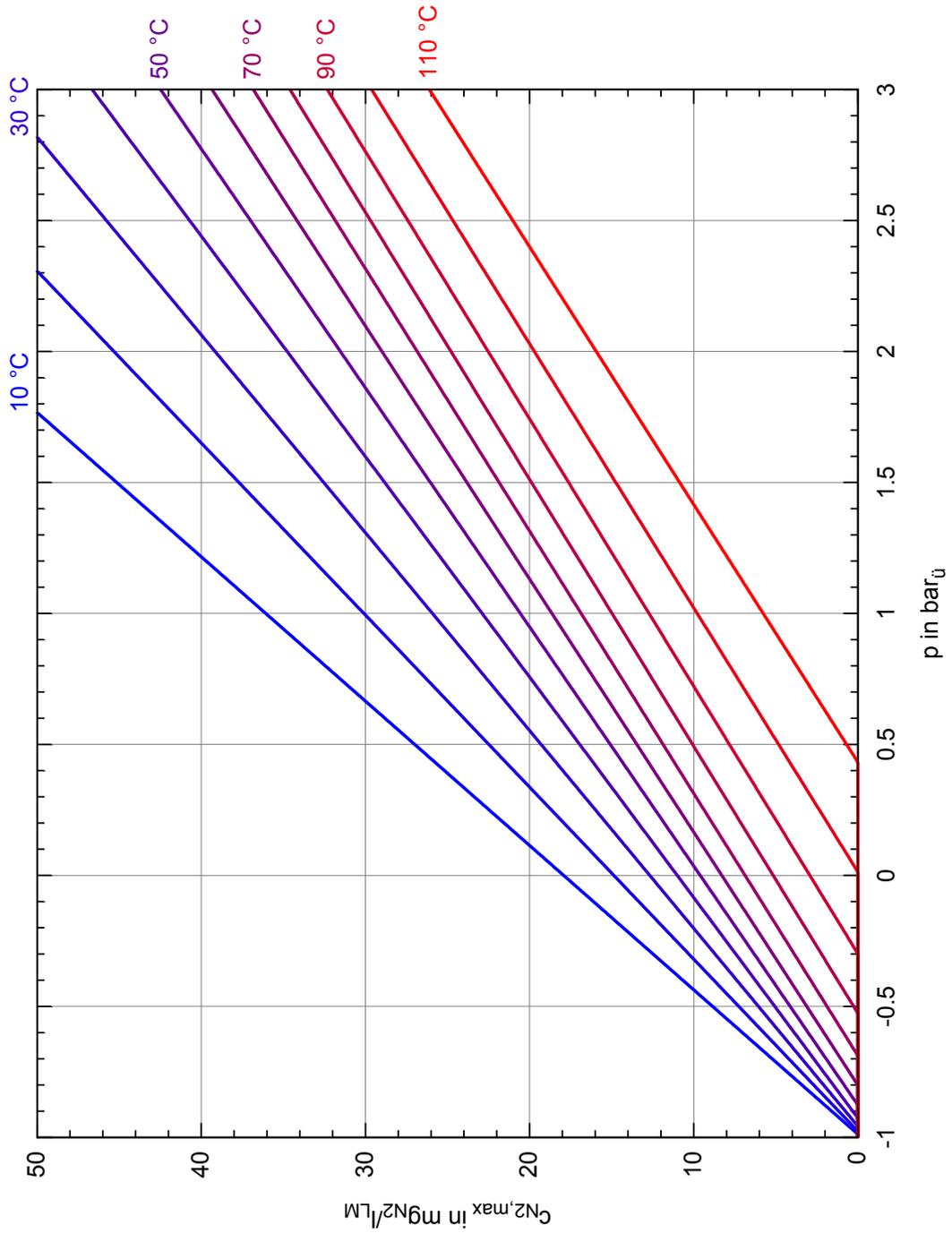


Abbildung B.3: Henry-Diagramm für die maximale Löslichkeit von Stickstoff in VE-Wasser (Annahme:  $y_{tr,N_2} = 0,7808$ , Luftatmosphäre)

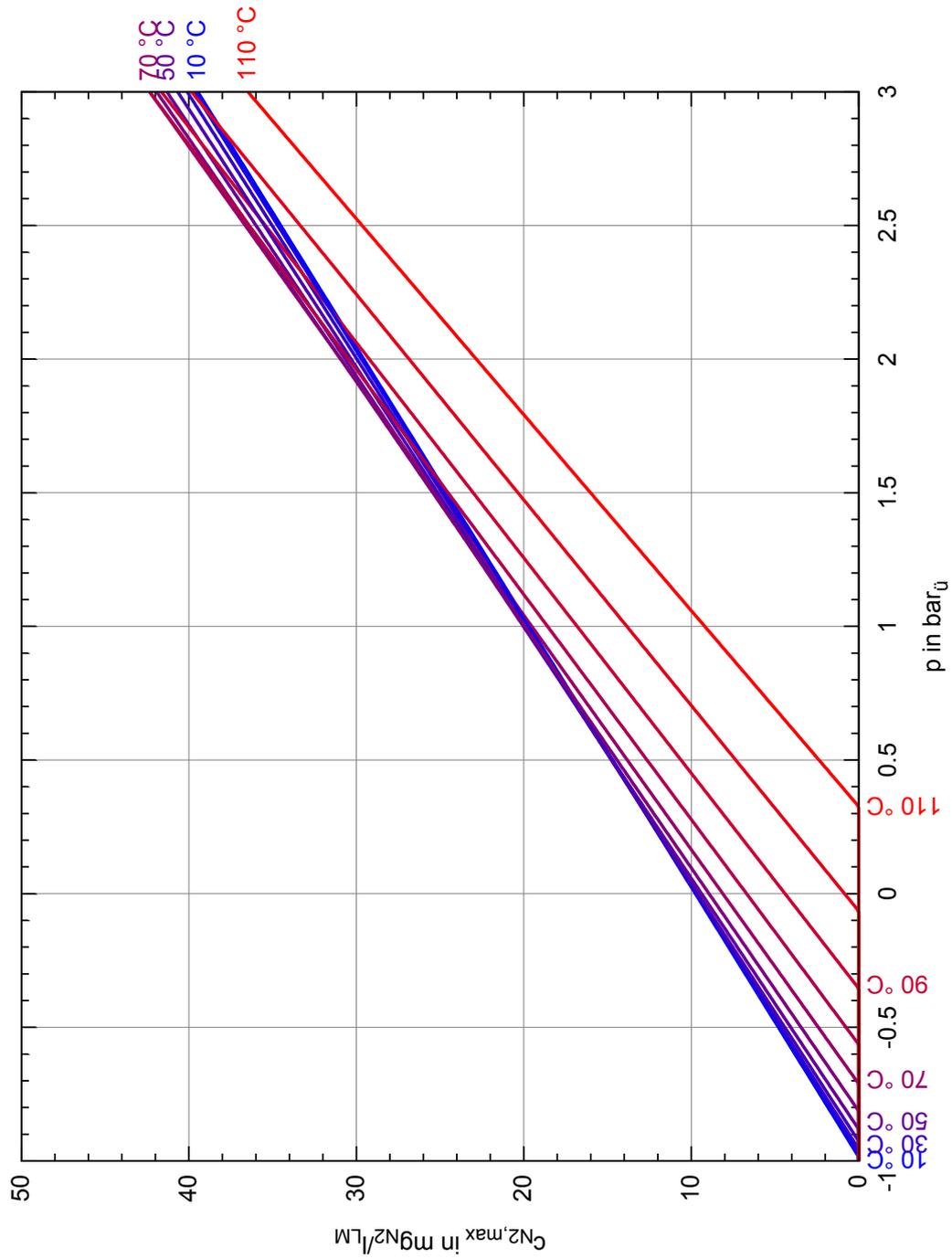


Abbildung B.4: Henry-Diagramm für die maximale Löslichkeit von Stickstoff in Tyfocor<sup>®</sup> LS  
 (Annahme:  $y_{tr,N_2} = 0,7808$ , Luftatmosphäre; technischer Löslichkeitskoeffizient  $\lambda_{Tyfocor^{®}LS}$  nach Gleichung (3.58))

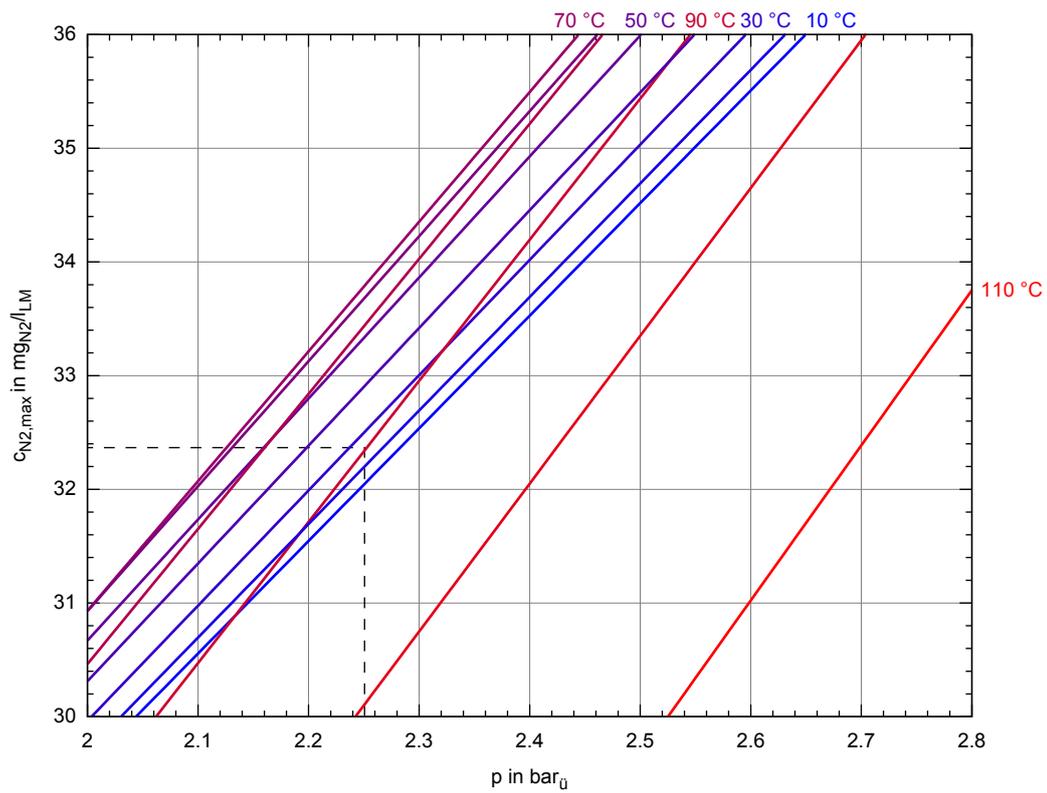


Abbildung B.5: Ausschnitt aus Henry-Diagramm für die maximale Löslichkeit von Stickstoff in Tyfocor® LS (Annahme:  $y_{tr,N_2} = 0,7808$ , Luftatmosphäre; technischer Löslichkeitskoeffizient  $\lambda_{Tyfocor\text{®}LS}$  nach Gleichung (3.58))  
Schnittpunkt der Isothermen von 25 und 90 °C bei ca. 2,25  $bar_{\bar{u}}$

## B.2 Aufbau

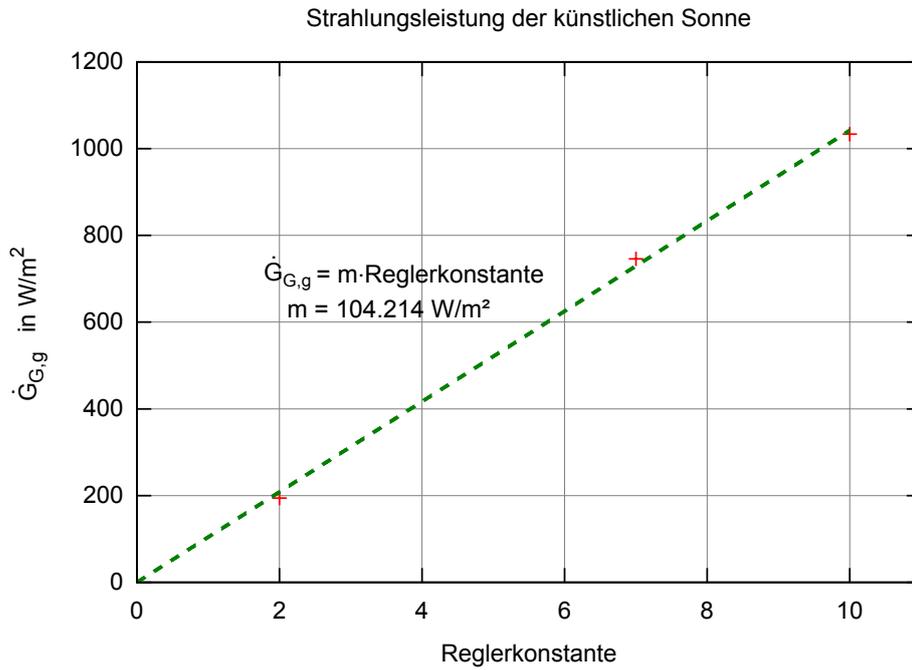


Abbildung B.6: Zusammenhang der Reglerkonstante  $RK$  mit der gemessenen Globalstrahlung  $\dot{G}_{G,g}$

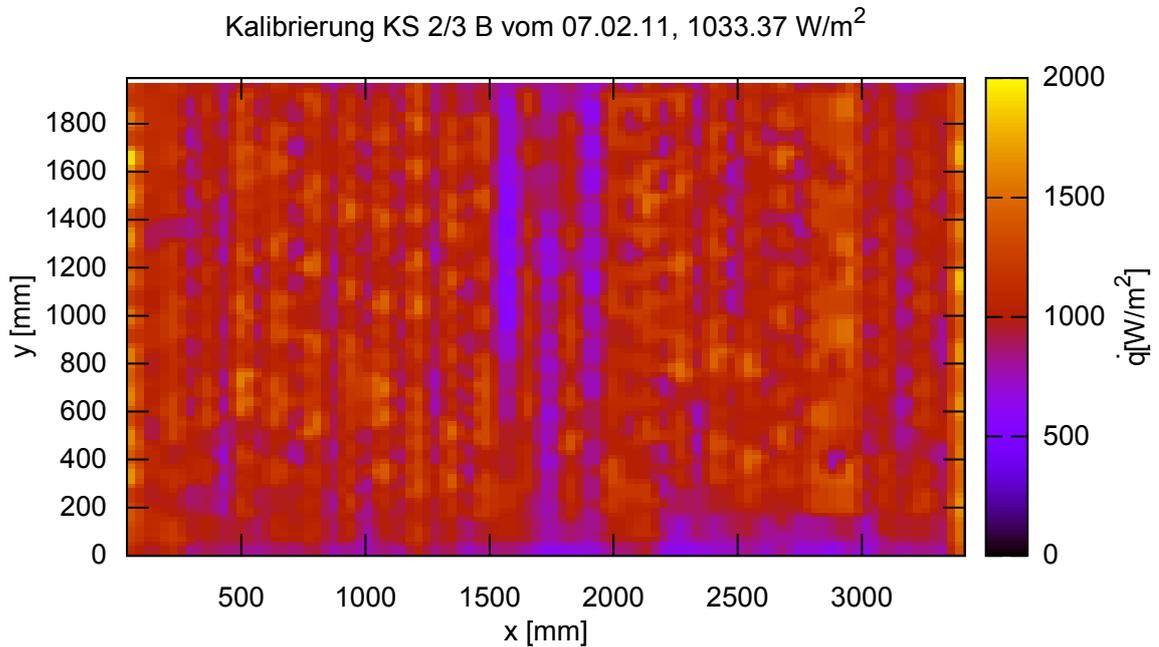


Abbildung B.7: Strahlungsverteilung  $\dot{q} = f(x, y)$  in Kollektorebene, Reglerkonstante  $RK = 10$

Kalibrierung KS 2/3, Regl. 7, vom 08.06.11, 746.01 W/m<sup>2</sup>

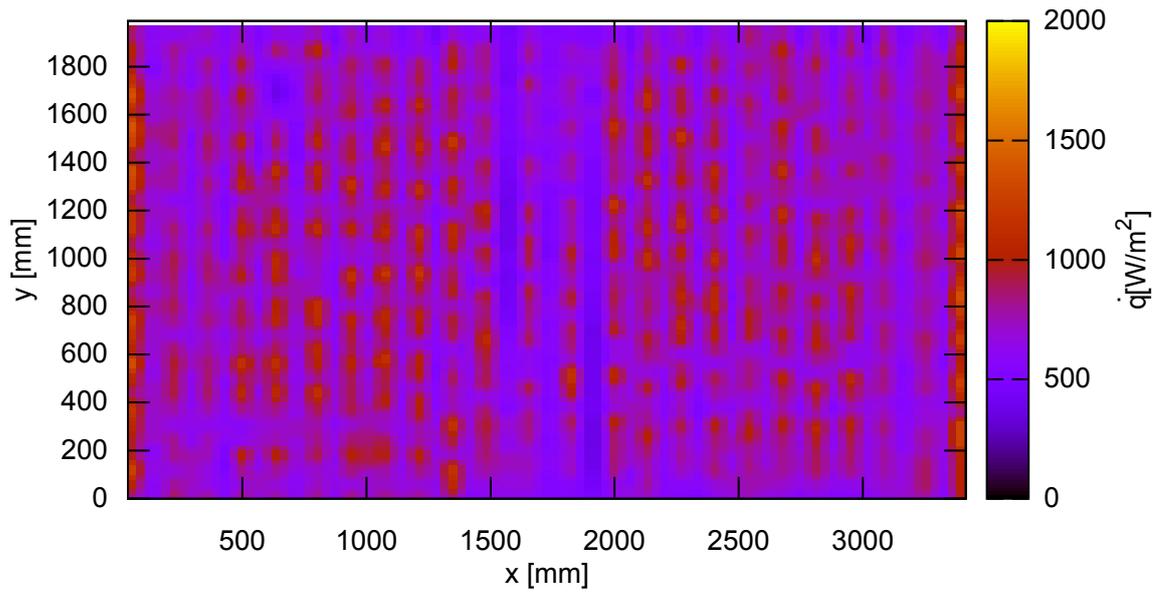


Abbildung B.8: Strahlungsverteilung  $\dot{q} = f(x, y)$  in Kollekterebene, Reglerkonstante  $RK = 7$

Kalibrierung KS 2/3, Regl. 2, vom 08.06.11, 194.42 W/m<sup>2</sup>

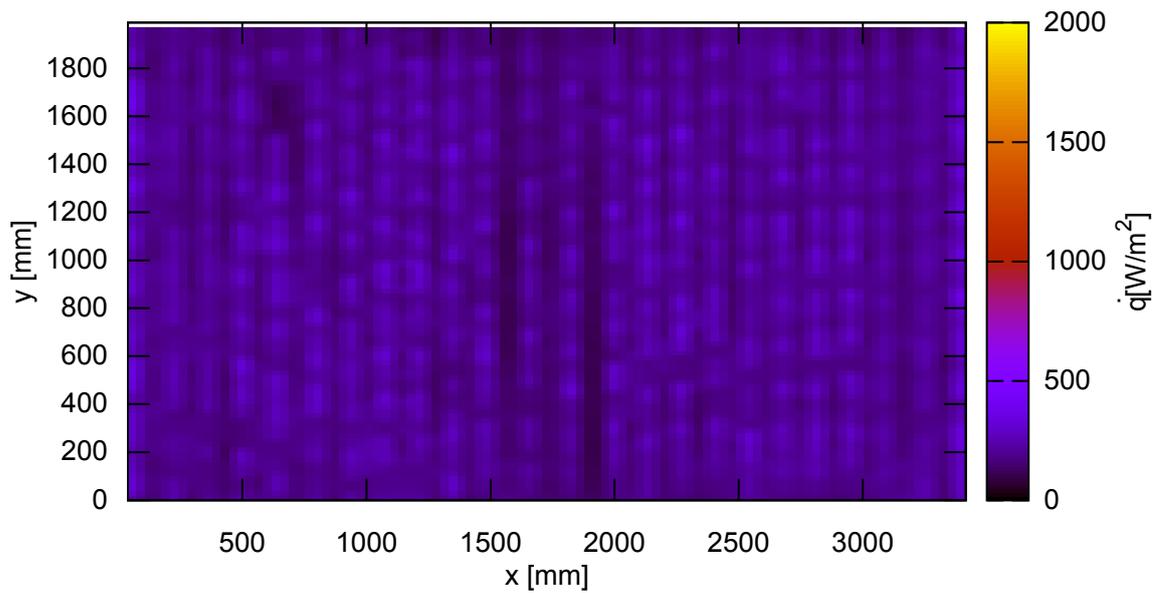


Abbildung B.9: Strahlungsverteilung  $\dot{q} = f(x, y)$  in Kollekterebene, Reglerkonstante  $RK = 2$

Tabelle B.1: Messtellenliste Komplex B, Stand 11.12.2009

Kennzeichen	Klartext	Hersteller	Sensortyp	Sensorbez.	Messber.	Signalber.	zul. Temp.	Genauigkeit
<i>AMR Almemo 5690-1 (G01)</i>								
KSk.BT021	Temp. 1 KS Strang kalt	Grundfos		VFS 1-12	0...100 °C	0.5...3.5V	0..100°C, (- 25...120°C)	+/-1K (25...80°C), +/-2K FS (0...100°C)
KSk.BF021	Vol.-Strom 1 KS Strang kalt	Grundfos	Vortex	VFS 1-12	1...12 l/min	0.5...3.5V	0..100°C, (- 25...120°C)	1.5-5% FS
KSk.BF022	Vol.-Strom 2 KS Strang kalt	Krohne	MID	ECOFLUX 1010 K/D	0..127 l/min	4...20 mA	-25..120°C	0,50%
KSk.BT024	Temp. 4 KS Strang kalt	Grundfos		VFS 1-12	0...100 °C	0.5...3.5V	0..100°C, (- 25...120°C)	+/-1K (25...80°C), +/-2K FS (0...100°C)
KSk.BF023	Vol.-Strom 3 KS Strang kalt	Grundfos	Vortex	VFS 1-12	1...12 l/min	0.5...3.5V	0..100°C, (- 25...120°C)	1.5-5% FS
KSk.BT023	Temp. 3 KS Strang kalt	Grundfos		RPS 0-10	0...100 °C	0.5...3.5V	0..100°C, (- 25...120°C)	+/-1K (25...80°C), +/-3K FS (0...100°C)
KSk.BP021	Druck 1 KS Strang kalt		Relativdruck	RPS 0-10	0...10 bar	0.5...3.5V	0..100°C, (- 25...120°C)	+/-2% FS (25...80°C), +/-2.5% FS (0...100°C)
KSk.BT022	Temp. 2 KS Strang kalt	Heraeus	PT100	siehe: DIN EN 60751	-70...500°C	(0,3...1,0)mA	(- 70...500)°C	+/- (0,3+0,005*T)°C
KSw.BP011	Druck 1 KS Strang warm 1	Keller	Absolutdruck	PAA-35XHTT	0...10 bar	4...20 mA	-20...150°C	0.15% FS

Kennzeichen	Klartext	Hersteller	Sensortyp	Sensorbez.	Messber.	Signalber.	zul. Temp.	Genauigkeit
KSk.BP022	Druck 2 KS Strang kalt	Keller	Absolutdruck	PAA-35XHTT	0...10 bar	4...20 mA	-20...150°C	0.15% FS
KSw.BT012	Temp. 2 KS Strang warm 1	Grundfos	Temperatur	RPS 0-10	0...100 °C	0.5...3.5V	0..100°C, (- 25...120°C)	+/-1K (25...80°C), +/-3K FS
KSw.BP012	Druck 2 KS Strang warm 1	Grundfos	Relativdruck	RPS 0-10	0...10 bar	0.5...3.5V	0..100°C, (- 25...120°C)	(0...100°C) +/-2% FS (25...80°C), +/-2.5% FS (0...100°C)
KSw.BT011	Temp. 1 KS Strang warm 1	Heraeus	PT100	siehe: DIN EN 60751	-70...500°C	(0,3...1,0)mA	(- 70...500)°C	(0...100°C) +/-
KS2/3.BE011	Leistungsfaktor [W]		Spannung		-26...26V	-26...26V		
KS2/3.BE012	Leistungsfaktor [W]		Spannung		-26...26V	-26...26V		
Leistungsteller 1								
Leistungsteller 2								
<i>AMR. A.Imemo 8590-9 (G02)</i>								
KW.BF011	Vol.-Strom 1 Kühlwasser	Kobold	Flügelrad		0.05...1.8l/min			+/- 2.5% FS
SSt.BT011	Temp. 1 vor WÜ Solarstation	Heraeus	PT100	siehe: DIN EN 60751	-70...500°C	(0,3...1,0)mA	(- 70...500)°C	+/- (0,3+0,005*T)°C
KW.BT011	Temp. 1 vor WÜ Kühlwasser	Heraeus	PT100	siehe: DIN EN 60751	-70...500°C	(0,3...1,0)mA	(- 70...500)°C	+/- (0,3+0,005*T)°C
KW.BT021	Temp. 1 nach WÜ Kühlwasser	Heraeus	PT100	siehe: DIN EN 60751	-70...500°C	(0,3...1,0)mA	(- 70...500)°C	+/- (0,3+0,005*T)°C
KW.BP011	Druck 1 Kühlwasser	Keller	Absolutdruck	PAA-35XHTT	0...10 bar	4...20 mA	70...500)°C	0.15% FS

Kennzeichen	Klartext	Hersteller	Sensortyp	Sensorbez.	Messber.	Signalber.	zul. Temp.	Genauigkeit
KW.BT012	Temp. 2 vor WÜ Kühlwasser	Grundfos		RPS 0-10	0...100 °C	0.5...3.5V	0..100°C, (- 25...120°C)	+/-1K (25...80°C), +/-3K FS
KW.BP012	Druck 2 Kühlwasser	Grundfos	Relativdruck	RPS 0-10	0...10 bar	0.5...3.5V	0..100°C, (- 25...120°C)	(0...100°C) +/-2% FS (25...80°C), +/-2.5% FS (0...100°C) 0.15% FS
Sst..BP021	Druck 1 vor Pumpe	Keller	Absolutdruck	PAA-35XHTT	0...10 bar	4...20 mA	-20...150°C	
Sst..BP031	Solarstation Druck 1 nach Pumpe	Keller	Absolutdruck	PAA-35XHTT	0...10 bar	4...20 mA	-20...150°C	0.15% FS
Sst..BT011_	Temp. 1 vor WÜ Solarstation	Heraeus	PT100	siehe: DIN EN 60751	-70...500°C	(0,3...1,0)mA	(- 70...500)°C	+/- (0,3+0,005*T)°C
Sst..BT021	Temp. 1 nach WÜ Solarstation	Heraeus	PT100	siehe: DIN EN 60751	-70...500°C	(0,3...1,0)mA	(- 70...500)°C	+/- (0,3+0,005*T)°C
<i>AMR, Almemo 8590-9 (G03)</i>								
Sek..BT011	Temp. 1 Sekundärkreislauf	Grundfos		VFS 1-12	0...100 °C	0.5...3.5V	0..100°C, (- 25...120°C)	+/-1K (25...80°C), +/-2K FS
Sek..BF011	Vol.-Strom 1 Sekundärkreislauf	Grundfos	Vortex	VFS 1-12	1...12 l/min	0.5...3.5V	0..100°C, (- 25...120°C)	(0...100°C) 1.5-5% FS
P.02	Sauerstoffsensor Probenahme	Orbisphere		Modell 311x0	0..20 mg/l	0..20 mA		?
P.BT011	Temperatur Sauerstoffsensor	Orbisphere			0..100°C (0...50)°C	0..20 mA		?

Kennzeichen	Klartext	Hersteller	Sensortyp	Sensorbez.	Messber.	Signalber.	zul. Temp.	Genauigkeit
P.BF012	Vol.-Strom 2	Flexim						?
	Probenahme							
Sek.BT021	Temp. 2	Heraeus	PT100	siehe: DIN EN 60751	-70...500°C	(0,3...1,0)mA	(-70...500)°C	+/-
	Sekundärkreislauf							
KSw.BT001	Kollektortemperatur (Austritt)	S+S Re- geltechnik GmbH	PT1000	HTC Pt1001	(-35...105)°C	?	70...500)°C (-35...105)°C	(0,3+0,005*T)°C
E.BF011	Nenndruck PIS Entgaser	Pneumatex			0...11 bar			

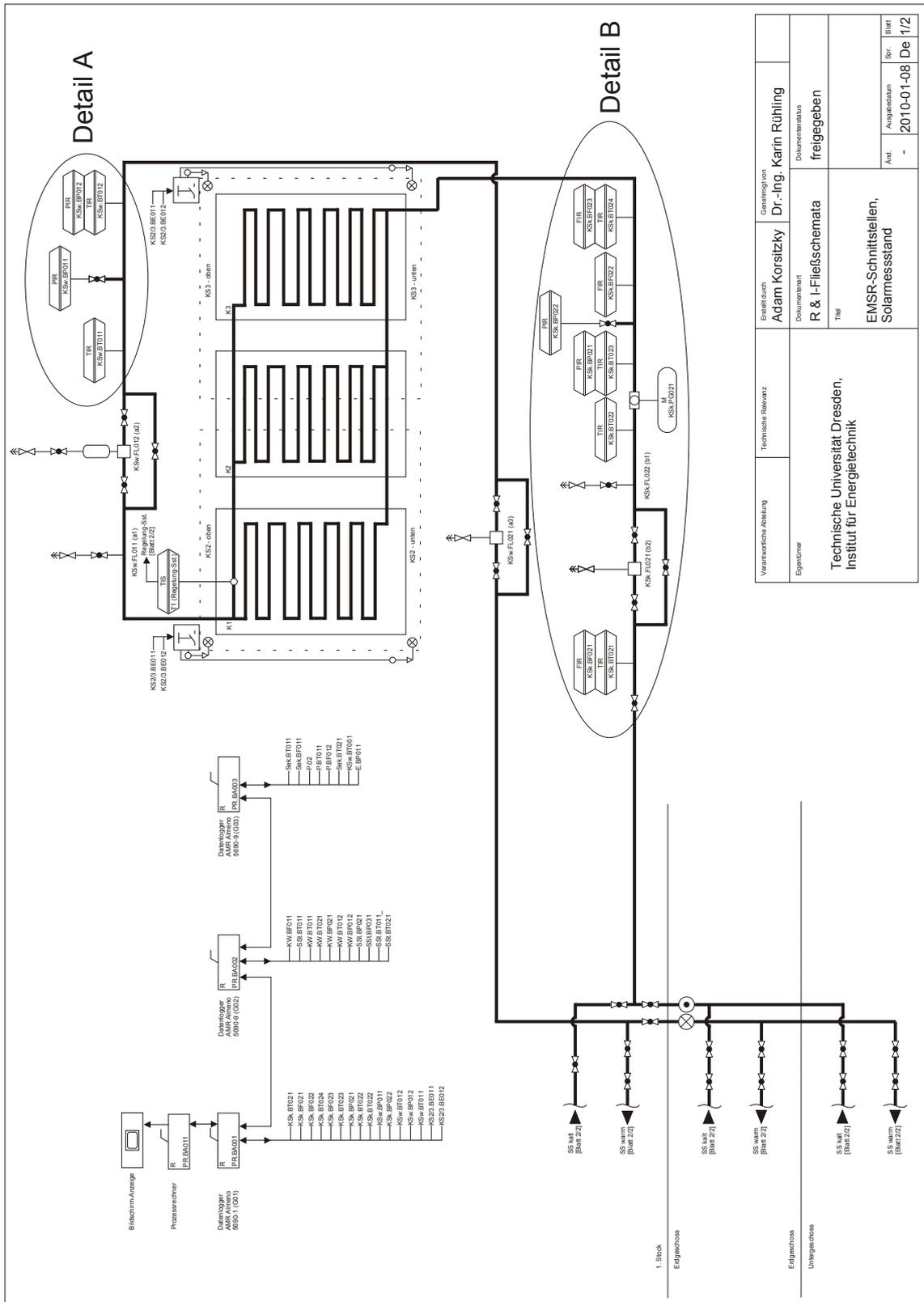
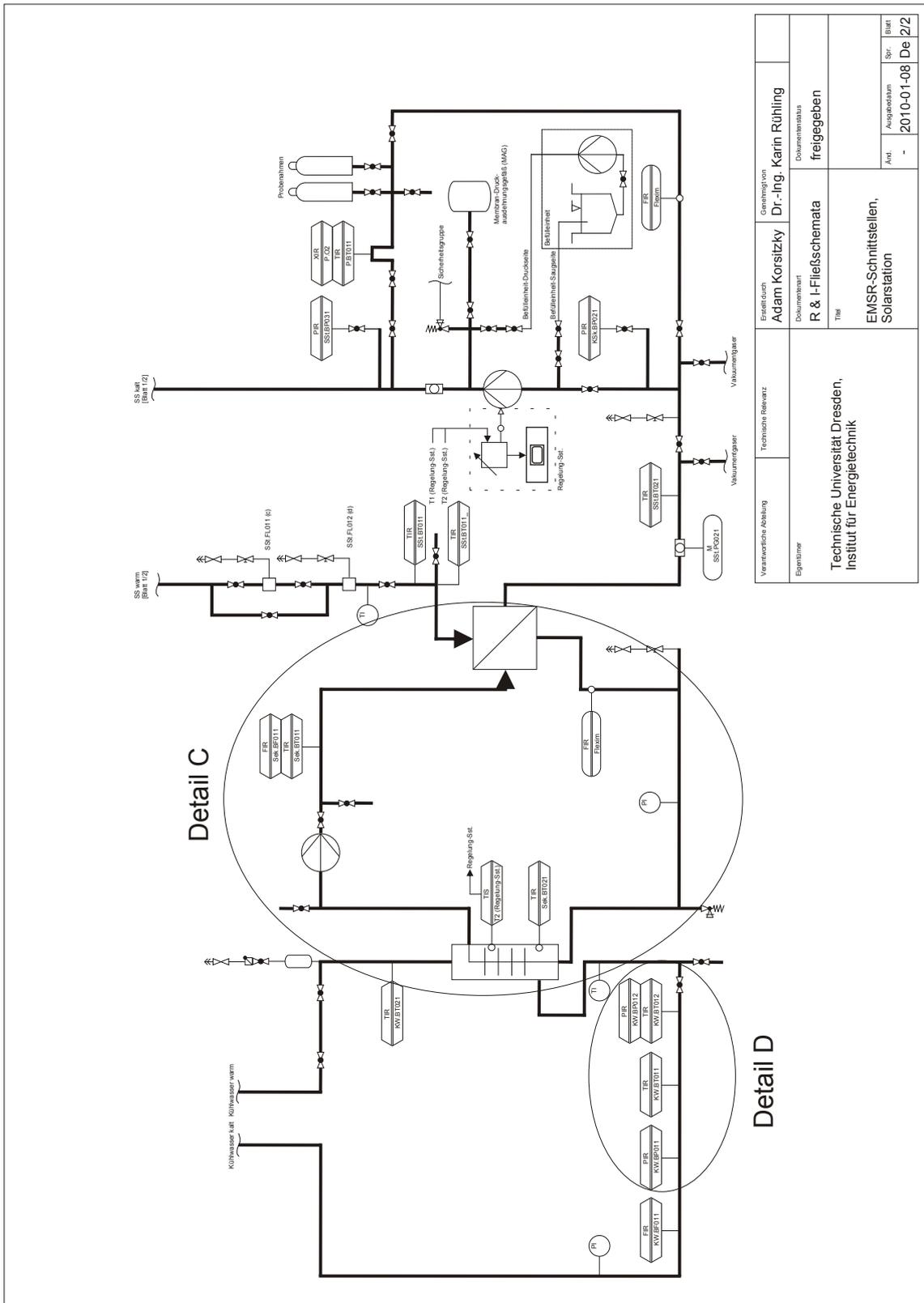


Abbildung B.10: Messstellenschema Komplex B, Kollektorfeld



Verantwortliche Abteilung	Technische Referenz	Erstellt durch	Genehmigt von
Eigentümer	Technische Universität Dresden, Institut für Energietechnik	Adam Korsitzky	Dr.-Ing. Karim Rühling
Dokumentart		Dokumentstatus	
R & I-Fließschemata		freigegeben	
Titel			
EMSR-Schnittstellen, Solarstation			
And.	Angabedatum	Spr.	Blatt
-	2010-01-08	De	2/2

Abbildung B.11: Messstellenschema Komplex B, Solarstation, Kühlwasser, Probenahme

### B.3 Versuchsdurchführung

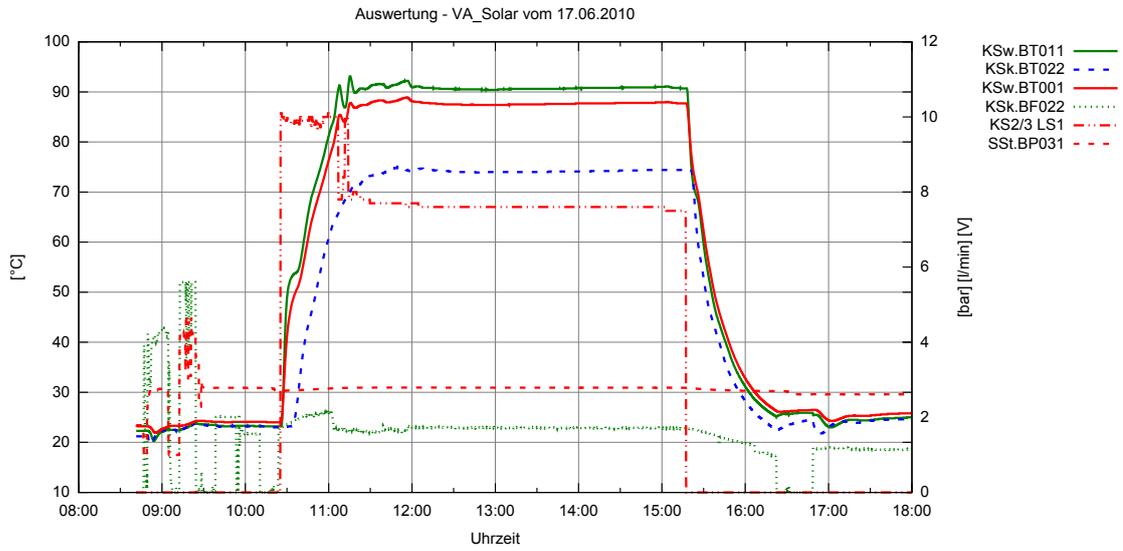


Abbildung B.12: Messdaten Versuch G2b2\_Keller vom 17.06.2010

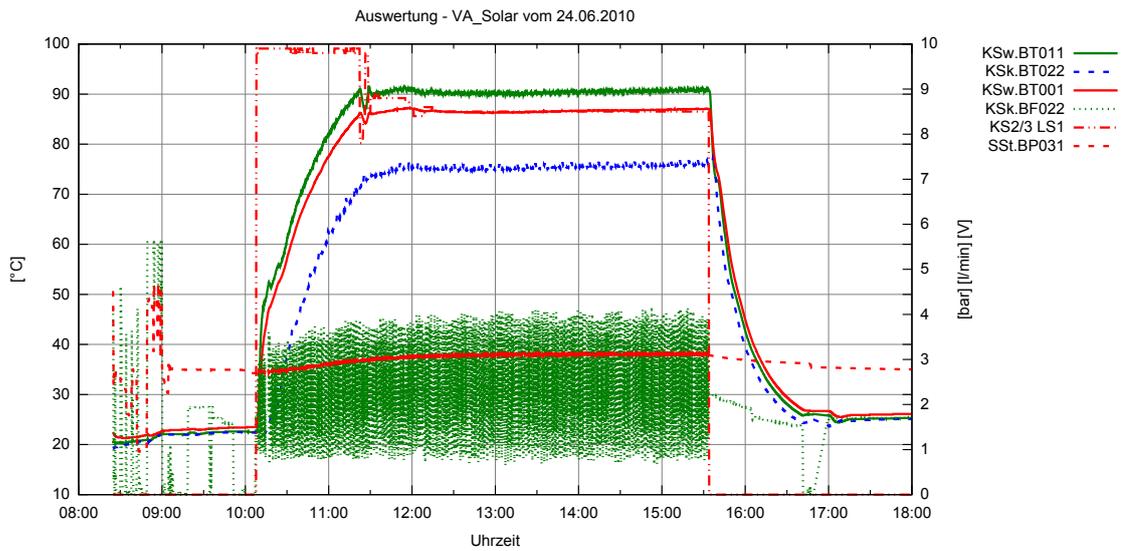


Abbildung B.13: Messdaten Versuch G2f1\_Keller vom 24.06.2010

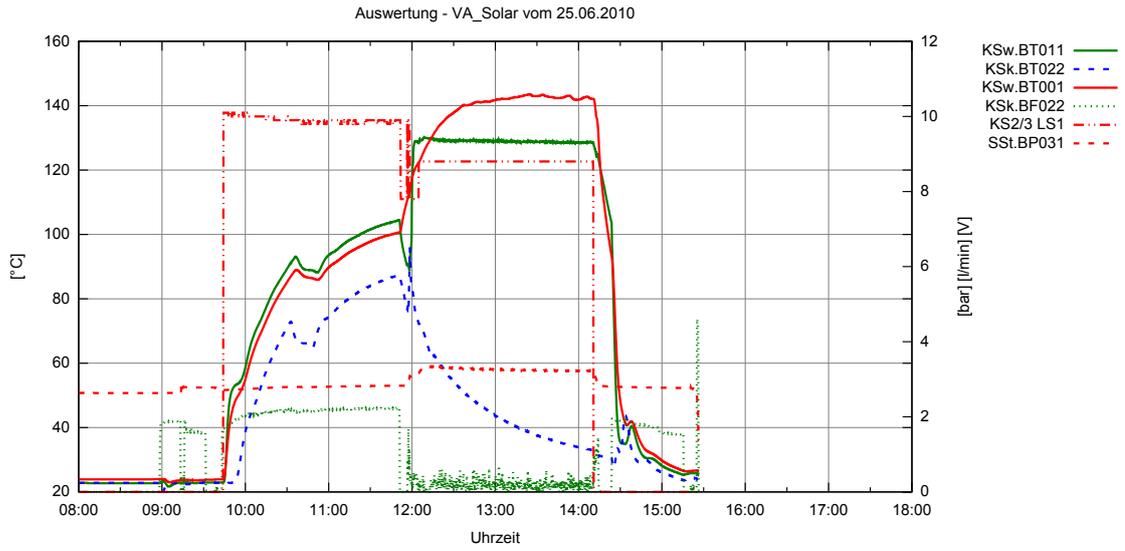


Abbildung B.14: Messdaten Versuch G2f1\_Stag\_Keller vom 25.06.2010

**Protokoll**

siehe auch Installations- und Wartungsanleitung der Solarstation  
im Versuchsfeld Vorsicht im Umgang mit Flüssigkeiten (Elektro- und Messtechnik im EG!)

Vers.- Bez.: Datum:  
Medium: Entlüfter:  
Messwertdat.:  
Bearbeiter:  
Bemerkung:

Probenauswertung	
mg/l	Ar/O2 Probe kalt
mg/l	Ar/O2 Probe warm
mg/l	N2 Probe kalt
mg/l	N2 Probe warm

**Versuchsvorbereitung**

**im OG beim Kollektor:**

- Stecker für MID (am Fenster) einstecken
- Stecker für Datenlogger (am Fenster) einstecken
- Überprüfen ob Steckleiste für Messtechnik (neben Schiebeschrank rechts unten) angeschaltet ist
- Überprüfen ob Datenlogger angeschaltet ist
- Starkstromkabel für künstliche Sonne einstecken
- rechter Schaltschrank: Schaltschrankschlüssel auf I drehen
- rechter Schaltschrank: roten Drehknopf auf ON drehen
- Isolation von Kollektorein- und austritt anbringen

**an der Solarstation:**

- Kühlwasserschlauch verlegen
- Steckleisten an der Solarstation einschalten
- Überprüfen ob Datenlogger eingeschaltet sind
- Flexim Gerät einschalten
- Stecker für Monitor und PC einstecken
- PC einschalten
- neuen Ordner für neuen Versuch auf Desktop anlegen (Versuch\_[G/W]Entlüfter\_[Keller/EG/OG])
- Protokollvorlage öffnen und unter Versuchsnamen im neuen Ordner speichern (Protokoll\_[G/W]Entlüfter\_[Keller/EG/OG]\_YYYYMMdd.xls)
- WinControl starten (Play)

Zeit	Wert	Einheit	Arbeitsschritt
			<p><b>Automatisches Speichern WinControl an! (speichern der Textdatei im neuen Ordner)</b> Messwertdatei/Kommentar: Versuch_[G/W]Entlüfter_[Keller/EG/OG]_YYYYMMdd.amr</p>
			<p><b>Ablassen der Flüssigkeit</b> Entlüfter a1 öffnen Durchflussbegrenzer vollständig öffnen Ventil zum MAG öffnen Probenahmeflaschen montieren Probenahmezweig öffnen blauen und roten Kugelhahn an Solarstation auf <b>45°</b> drehen Kanisterdeckel Befüllstation öffnen rotes Ventil an der Befüllstation vor der Pumpe öffnen blauen und schwarzen Kugelhahn von Saugschlauch öffnen blauen und schwarzen Kugelhahn von Druckschlauch öffnen</p>
		Entlüfter	<p><b>Befüllen</b> <b>Entlüfter a1 schließen, zu untersuchenden Entlüfter öffnen</b> Durchflussbegrenzer vollständig geöffnet? Ventil direkt vor MAG schließen Probenahmezweig einseitig links schließen blauen Kugelhahn an Solarstation auf <b>90° (waagerecht)</b> roten auf <b>0° (senkrecht)</b> drehen rotes Ventil an der Befüllstation vor der Pumpe geöffnet? Kugelhähne von Saugschlauch und Druckschlauch geöffnet? Solaranlage luftfrei spülen (<b>10 min</b>) Pumpe an Befüllstation einschalten Warten bis auf Saugseite in Saugschlauch Flüssigkeit angekommen ist und keine Luft mehr zu sehen ist <b>3 mal</b> wiederholen: Probenahmezweig <b>1 min</b> lang durchspülen, danach wieder schließen blauen Kugelhahn an Solarstation <b>10 sek</b> auf <b>45°</b> drehen und wieder zurück auf <b>90°</b> 3x blauen Kugelhahn am Durchflussbegrenzer zu (bis Maximaldruck erreicht (ca. 5bar)) und wieder auf wenn die Pumpe an Befüllstation <b>10 min</b> lief, Kugelhahn von Saugschlauch schließen Kugelhahn von Druckschlauch schließen Pumpe an Befüllstation ausschalten blauen Kugelhahn an Solarstation auf <b>0°</b> drehen</p>
			<p><b>Entlüften</b> MAG Vordruck einstellen (bei Standortwechsel) Überdruck(!) = statische Anlagenhöhe + 0,4 bar (1m Höhendifferenz entspricht 0,1 bar) Mindestdruck: 1,2 bar_ü</p>

	bar	<p>Keller: 0,97 bar + 0,4 bar = <b>1,37 bar_ü + 1 bar</b> OG und EG: Mindestdruck <b>1,2 bar_ü + 1 bar</b></p> <p>MAG Entlüften</p> <p>Entlüfter am MAG öffnen</p> <p>Entlüfter am MAG schließen</p> <p>langsam MAG halb zuschalten und wieder schließen</p> <p>Entlüfter am MAG öffnen (Glykol mit Eimer auffangen)</p> <p>langsam MAG vollständig zuschalten</p> <p>Entlüfter am MAG schließen</p> <p>Betriebsdruck einstellen (Pumpe Befüllstation ein und Kugelhahn an Druckschlauch auf)</p> <p>Überdruck(!) = statische Anlagenhöhe + 0,7 bar + Puffer für Probenentnahme; Mindestdruck 1,5 bar_ü</p> <p>Keller: 0,97 bar + 0,7 bar + 0,1 bar = <b>1,77 bar_ü + 1 bar</b> OG und EG: 1,5 bar + 0,1 bar = <b>1,6 bar_ü + 1 bar</b></p> <p>4x Keller Drucksensoren im Glykolkreislauf entlüften</p> <p>Kühlwasserkreislauf kurz mit KW spülen. Kugelhan schließen.</p> <p>1x Keller Drucksensor im Kühlwasserkreislauf entlüften, danach KW-Ventil kurz auf/zu</p> <p>Auslass am Probenahmezweig spülen von beiden Seiten (immer eine Seite schließen)</p> <p>Luftabscheider (d) entlüften</p>
	bar	
		<p><b>Befüllung Abschließen</b></p> <p>Probenahmezweig einseitig links geschlossen?</p> <p>Durchflussbegrenzer vollständig geöffnet?</p> <p>Pumpe an Solarstation auf <b>ON</b> und <b>15 min</b> umwälzen</p> <p>nach <b>15 min</b> Pumpe an Solarstation auf <b>OFF</b></p> <p>Luftabscheider (d) entlüften</p> <p>Luftfreiheit kontrollieren (Pumpe an der Solarstation manuell <b>ON / OFF</b>, Druckschwankungen am Manometer?)</p> <p>blauen Kanisterdeckel an Befüllstation schließen</p>
		<p><b>Umwälzen</b></p> <p>Pumpe an Solarstation auf <b>ON</b> und (<b>15 min</b> umwälzen)</p> <p>Maximalvolumenstrom KSk.BF022 von <b>1,7 l/min</b> (im Keller) <b>1,8 l/min</b> (im EG) <b>2,15 l/min</b> (im OG) am Durchflussbegrenzer einstellen</p> <p>Probenahmezweig für <b>1 min</b> vollständig öffnen</p> <p>Achtung: Maximalvolumenstrom fällt dabei ab, nicht nachregeln (!)</p> <p>Volumenstrom im Probenahmezweig mit rechtem Kugelhahn auf <b>0,3 l/min</b> einstellen</p>
	l/min	
	l/min	
		<p><b>Probenahme 1</b></p> <p>Werte am Externen Sauerstoffgehaltmessgerät ablesen</p> <p>Temperatur P.BT011</p> <p>Sauerstoffgehalt P.O2</p> <p>Wert am Druckmessgerät ablesen</p> <p>Druck SSt.BP031</p> <p>Umgebungstemperatur am DTM 1010 ablesen</p> <p>Temperatur</p> <p>Umgebungstemperatur am Kollektor ablesen</p> <p>Temperatur</p> <p>Wert für Sauerstoffgehalt und Messbereich im WinControl ablesen</p> <p>Sauerstoffgehalt P.O2</p> <p>Messbereich P.O2MB</p> <p>Flaschennummer</p> <p>Probenahmezweig vollständig öffnen</p> <p>Probenahmezweig absperren</p> <p>Auslass Probenahmezweig von beiden Seiten spülen</p> <p>Probenahmegläschen füllen und beschriften</p> <p>Auslass Probenahmezweig von beiden Seiten spülen</p> <p>Helium aus Probeflasche etwas ablassen</p> <p>Auslass Probenahmezweig von beiden Seiten spülen</p> <p>Helium aus Probeflasche etwas ablassen</p> <p>Auslass Probenahmezweig von beiden Seiten spülen</p> <p>Helium aus Probeflasche vollständig ablassen</p> <p>Auslass Probenahmezweig von beiden Seiten spülen</p> <p><b>Proben entnehmen (He-Flasche + 50 ml)</b></p> <p>Probenahmezweig links schließen, rechts öffnen</p> <p>eventuell Betriebsdruck korrigieren falls SSt.BP031 kleiner Anfangsdruck - 0,1 bar Puffer (Pumpe Befüllstation on; Kugelhahn Druckseite gestuft öffnen)</p>
	°C	
	bar	
	°C	
	°C	
	-	
	V	
	NR	
	bar	
		<p><b>Erwärmung</b></p> <p>Zieltemperatur KSw.BT011</p> <p>Einstellungen Solarstation</p> <p>Pumpe an Solarstation auf <b>ON</b></p> <p>Einschalttemperaturdifferenz <b>10K</b> (Kollektoraustrittstemperatur - Speichertemperatur) an der Solarstation</p> <p>Speichermaksimaltemperatur <b>90°C</b></p> <p>Drehzahlregelung <b>ON</b></p> <p>Minstdrehzahl <b>30%</b></p> <p>Kollektormaksimaltemperatur <b>120°C</b></p> <p>Künstliche Sonne anschalten, Reglerkonstante <b>10</b></p> <p>wenn Zieltemperatur KSw.BT011 <b>-1,5K</b> erreicht ist: KW.BF011 auf <b>0,55 l/min</b> (Keller), <b>? l/min</b> (EG), <b>? l/min</b> (OG) im Kühlwasserkreislauf einstellen</p> <p>Künstliche Sonne, Reglerkonstante <b>6,5</b></p> <p>ab KSw.BT011 = 90 °C Beginn konstanter Betrieb über <b>4 h (von-bis eintragen)</b></p> <p>Kontrolle der dT = 10 K am Regler der Solarstation!</p>
	°C	
	l/min	
	Start	
	Ende	
	K	



## B.4 Probenauswertung

Tabelle B.2: Analyse von ausgewählten Proben des Solarfluides durch die TYFOROP CHEMIE GmbH

Nr.	Bezeichnung / Datum	Aussehen	Dichte (20 °C)	Kälteschutz	„Glykol-Gehalt“	pH (20 °C)	LF. (20 °C)	Reservealkalität Wert / Th. %	
1	VGa3_K 21.01.2010	Nullprobe	Rosa, klar	1.0220 g/cm <sup>3</sup>	-12.5 °C	28 %	9.96	201 µS/cm	15.4 ml 0.1 m HCl 92.8 % v. 16.6 ml
2	VGa3_K 21.01.2010	Endprobe_90	Rosa, klar	1.0220	-12.5	28 %	9.96	209	15.3 ml 0.1 m HCl 92.2 % v. 16.6 ml
3	VGb2_K 22.01.2010	Nullprobe	Rosa, klar	1.0220	-12.5	28 %	9.96	206	n.b.
4	VGb2_K 22.01.2010	Endprobe_90	Rosa, klar	1.0220	-12.5	28 %	9.96	208	n.b.
5	VGb1_K 03.02.2010	Nullprobe	Rosa, klar	1.0221	-12.5	28 %	9.93	221	n.b.
6	VGb1_K 03.02.2010	Endprobe_90	Rosa, klar	1.0221	-12.5	28 %	9.94	218	n.b.
7	VGa1_EG 09.02.2010	Nullprobe	Rosa, klar	1.0233	-13.0	30 %	9.94	211	16.2 ml 0.1 m HCl 91.8 % v. 17.8 ml
8	VGa1_EG 09.02.2010	Endprobe_90	Rosa, klar	1.0233	-13.0	30 %	9.92	213	16.2 ml 0.1 m HCl 91.8 % v. 17.8 ml
9	VGa3_EG 10.02.2010	Nullprobe	Rosa, klar	1.0233	-13.0	30 %	9.93	214	n.b.
10	VGa3_EG 10.02.2010	Endprobe_90	Rosa, klar	1.0233	-13.0	30 %	9.91	215	n.b.
11	VGb2_EG 11.02.2010	Nullprobe	Rosa, klar	1.0233	-13.0	30 %	9.94	218	n.b.
12	VGb2_EG 11.02.2010	Endprobe_90	Rosa, klar	1.0233	-13.0	30 %	9.93	220	n.b.
13	VGe_EG 12.02.2010	Nullprobe	Rosa, klar	1.0233	-13.0	30 %	9.91	219	n.b.
14	VGe_EG 12.02.2010	Endprobe_90	Rosa, klar	1.0233	-13.0	30 %	9.93	220	n.b.
15	VGd_EG 15.02.2010	Nullprobe	Rosa, klar	1.0233	-13.0	30 %	9.90	220	n.b.
16	VGd_EG 15.02.2010	Endprobe_90	Rosa, klar	1.0233	-13.0	30 %	9.91	222	n.b.
17	VGe_EG 16.02.2010	Nullprobe	Rosa, klar	1.0233	-13.0	30 %	9.90	222	16.2 ml 0.1 m HCl 91.8 % v. 17.8 ml
18	VGe_EG 16.02.2010	Endprobe_90	Rosa, klar	1.0233	-13.0	30 %	9.92	225	16.2 ml 0.1 m HCl 91.8 % v. 17.8 ml
19	VGb1_EG 18.02.2010	Nullprobe	Rosa, klar	1.0255	-15.5	33 %	9.94	202	n.b.
20	VGb1_EG 18.02.2010	Endprobe_90	Rosa, klar	1.0255	-15.5	33 %	9.95	204	n.b.
21	VGc_EG 22.02.2010	Nullprobe	Rosa, klar	1.0255	-15.5	33 %	9.92	204	n.b.
22	VGc_EG 22.02.2010	Endprobe_90	Rosa, klar	1.0255	-15.5	33 %	9.92	205	n.b.
23	VG00_EG 23.02.2010	Nullprobe	Rosa, klar	1.0255	-15.5	33 %	9.92	207	18.0 ml 0.1 m HCl 91.8 % v. 19.6 ml
24	VG00_EG 23.02.2010	Endprobe_90	Rosa, klar	1.0255	-15.5	33 %	9.92	208	18.0 ml 0.1 m HCl 91.8 % v. 19.6 ml
25	VGf1_EG 25.02.2010	Nullprobe	Rosa, klar	1.0251	-15.0	32 %	9.93	206	n.b.
26	VGf1_EG 25.02.2010	Endprobe_90	Rosa, klar	1.0245	-14.0	31 %	9.93	203	n.b.
27*	VGa2_EG 26.02.2010	Nullprobe	Rosa, klar	1.0250	-15.0	32 %	9.93	210	17.4 ml 0.1 m HCl 91.6 % v. 19.0 ml
28*	VGa2_EG 26.02.2010	Endprobe_90	Rosa, klar	1.0250	-15.0	32 %	9.94	212	17.4 ml 0.1 m HCl 91.6 % v. 19.0 ml

\*: Beschriftung auf Flaschen abweichend: 27: Ga1\_OG Nullprobe, 28: Ga1\_OG Endprobe\_90

### Typische Kenndaten TYFOCOR LS-Fertigmischung, Kälteschutz -28 °C

TYFOCOR LS ungebraucht	Rosa, klar	1.034	-28 °C	43 %	10.04	150 µS/cm	25.5 ml 0.1 m HCl 20 ml Probe / 100 %
---------------------------	---------------	-------	--------	------	-------	--------------	--



Tabelle B.4: Ergebnisse der Gasanalytik, Entlüftung/Entgasung an Indoor-Teststand

Versuch	O2-Sen NP	O2_NP	N2_NP	O2-Sen EP90	O2_EP90	N2_EP90	Standort SSt	Versuchsdatum
Wa1_OG	12.15	12.5309	24.8759	7.8	8.6292	24.4518	OG	13.10.2009
Wa3_OG	12.29	12.7247	23.8183	7.8	9.9289	24.0922	OG	14.10.2009
Wa1_OG	13.45	12.4555	24.8675	8.5	9.0111	23.5451	OG	20.10.2009
Wa1_OG	8.97	10.9	26.76	2.3	5.63	25.68	OG	10.11.2009
Wa1_OG	10	7.7803	15.8005	5.1	4.7128	15.1995	OG	01.12.2009
Wa3_OG	9.82	7.4254	15.8854	6.2	5.4929	16.3148	OG	03.12.2009
Wa1_K	9.5	9.6772	18.9844	6.7	7.6165	17.0831	Keller	16.12.2009
Wb2_K	10.88	10.7113	24.0287	7.9	8.64	20.7462	Keller	17.12.2009
Wf1_K_a	9.97	10.8293	20.6731	4.7	5.6077	17.2735	Keller	18.12.2009
Wa3_K	8.5	8.026	18.2014	5.7	6.8088	16.9344	Keller	19.12.2009
Wd_K	9.11	9.2991	19.3234	6.8	7.5426	17.6108	Keller	05.01.2010
Wf1_K	10.1	10.4557	19.8817	0.2	0.2691	3.2702	Keller	07.01.2010
Gf1_Keller	9.03	3.4859	14.1654		0.2215	4.7067	Keller	08.01.2010
Ga1_Keller	11.02	7.8655	15.7848	0.3	3.1296	18.9895	Keller	20.01.2010
Ga3_Keller	9.67	7.138	16.9398	0.27	2.8968	19.4205	Keller	21.01.2010
Gb2_Keller	9.23	7.4673	17.0341	0.29	3.3087	18.5745	Keller	22.01.2010
Gd_Keller	9.47	7.4926	15.9408	0.3	4.0139	17.5669	Keller	26.01.2010
Ga2_Keller	9.81	8.0945	15.4698	0.36	4.3463	17.6882	Keller	27.01.2010
Gc_Keller	8.16	6.6333	15.0999	0.29	3.6433	17.3956	Keller	01.02.2010
Ge_Keller	8.08	6.8668	15.5963	0.3	3.7309	17.6265	Keller	02.02.2010
Gb1_Keller	7.95	6.5467	15.0365	0.27	0.7104	17.844	Keller	03.02.2010
G_SE_Keller	8.16	6.5043	15.7808	8.42	6.6577	16.7821	Keller	04.02.2010
Ga1_EG	10.14	7.8024	15.5474	0.37	3.7967	17.6718	EG	09.02.2010
Ga3_EG	8.87	7.3878	15.5005	0.38	2.7855	17.9745	EG	10.02.2010
Gb2_EG	9.23	6.5576	15.8555	0.37	3.1988	17.6377	EG	11.02.2010
#Gd_EG	9.47	7.38	15.51	0.3	3.96	17.1	EG	15.02.2010
Ge_EG	9.28	6.7998	15.0706	0.38	2.915	17.3224	EG	16.02.2010
Gb1_EG	9.9	7.47	15.1989	0.31	3.5833	18.4537	EG	18.02.2010
Gc_EG	8.02	6.1873	14.5272	0.24	2.5626	17.0535	EG	22.02.2010
G00_EG	7.28	6.0779	15.2093	0.22	2.9231	17.2169	EG	23.02.2010

Versuch	O2-Sen NP	O2_NP	N2_NP	O2-Sen EP90	O2_EP90	N2_EP90	Standort	SSt	Versuchsdatum
Gf1_EG	7.95	5.8549	15.3039	0.02	0.1252	3.8994	EG	EG	25.02.2010
Ga2_EG	7.25	4.6639	11.8628	0.24	1.8607	14.1198	EG	EG	26.02.2010
Ga1_OG	8.54	5.9833	14.2939	0.29	2.4429	16.7383	OG	OG	11.03.2010
Ga3_OG	8.67	6.461	14.9737	0.3	0.7085	19.5112	OG	OG	12.03.2010
Gb2_OG	8.79	5.6097	14.7449	0.27	2.5817	17.1657	OG	OG	22.03.2010
Gc_OG	7.21	5.0592	13.4673	0.17	2.2315	16.0251	OG	OG	26.03.2010
G00_OG	7.04	5.7995	13.0808	0.18	2.8698	15.4665	OG	OG	29.03.2010
Gb1_OG	7.15	4.9754	13.8676	0.17	1.9531	16.0304	OG	OG	08.04.2010
Gd_OG	9.99	6.4919	16.6549		1.593	19.5919	OG	OG	09.04.2010
Ge_OG	8.2	5.7897	14.2799	0.2	2.3553	16.8602	OG	OG	12.04.2010
Ga2_OG	7.59	5.7162	14.1104	0.19	2.2166	17.1528	OG	OG	13.04.2010
Gf1_OG	10.15	7.4995	17.8303	0.02	0.1925	4.7308	OG	OG	14.04.2010
G00_Keller	9.49	6.1992	14.8942	0.23	2.5659	16.6724	Keller	Keller	23.04.2010
Ga1_Keller	16.2	8.8751	22.8842	0.358	2.2436	19.824	Keller	Keller	27.05.2010
Ga1_Stag_Keller	0.483	1.7189	21.8389	0.685	1.2928	20.2442	Keller	Keller	28.05.2010
G2a1_Keller	8.901	2.6895	16.015	0.012	0.537	19.9875	Keller	Keller	31.05.2010
G2a1_Stag_Keller	0.029	0.4585	17.9683	0.205	0.4934	16.328	Keller	Keller	01.06.2010
G2a3_Keller	3.845	2.3472	14.3861	0.058	2.3771	14.4163	Keller	Keller	03.06.2010
G2a3_Stag_Keller	0.034	1.7038	13.3722	0.185	1.4153	16.0661	Keller	Keller	04.06.2010
G2b2_Keller	5.74	3.984	14.8488	0.08	3.8942	16.055	Keller	Keller	17.06.2010
G2b2_Stag_Keller	0.044	2.3476	15.6378	0.2	1.607	17.1813	Keller	Keller	18.06.2010
G2f1_Keller	3.88	1.59	14.0499	0.012	0.2216	6.0985	Keller	Keller	24.06.2010
G2f1_Stag_Keller	0.011	0.3852	9.4397	0.012	0.2899	7.1889	Keller	Keller	25.06.2010
G2f3_Keller	5.265	3.4186	13.5213	0.012	0.2055	5.0514	Keller	Keller	08.07.2010
#80°C G2f2_Keller	8.36	3.22	12.15	0.004	0.1	2.76	Keller	Keller	04.10.2010
G2f2_Keller	8.36	2.5296	12.7346	0.002	0.0794	2.6642	Keller	Keller	08.10.2010
G2a1_EG	8.1	3.1377	12.3591	0.013	1.2321	15.0002	EG	EG	13.10.2010
G2a1_Stag_EG	0.009	0.5397	13.6335	0.013	0.4663	11.1617	EG	EG	14.10.2010
G2a3_EG	8.43	2.885	12.2114	0.028	1.1515	14.9548	EG	EG	18.10.2010
G2a3_Stag_EG	0.006	0.7368	14.9197	0.195	0.5742	14.8524	EG	EG	19.10.2010
G2b2_EG	8.47	3.61	10.78				EG	EG	21.10.2010
G2b2_EG	10.36	3.6084	14.7759	0.058	0.8044	17.4485	EG	EG	25.10.2010
G2b2_Stag_EG	0.015	0.6588	16.8235	0.016	0.4458	15.5251	EG	EG	26.10.2010

Versuch	O2-Sen NP	O2_NP	N2_NP	O2-Sen EP90	O2_EP90	N2_EP90	Standort	SSt	Versuchsdatum
G2f1_EG	8.71	2.83	13.61	0.007	0.13	3.39	EG	EG	28.10.2010
G2f1_Stag_EG	0.008	0.1728	5.6156	0.007	0.1772	4.6797	EG	EG	29.10.2010
G2f2_EG	8.18	2.5265	11.5827	0.009	0.0675	2.2731	EG	EG	01.11.2010
G2f3_EG	8.2	1.9427	12.4685	0.006	0.1056	3.3152	EG	EG	02.11.2010
G2f3_OG	9.1	3.6729	13.4998	0.006	0.1018	2.7724	OG	OG	08.11.2010
G2f2_OG	8.25	3.4666	11.9108	0.007	0.0663	2.2075	OG	OG	09.11.2010

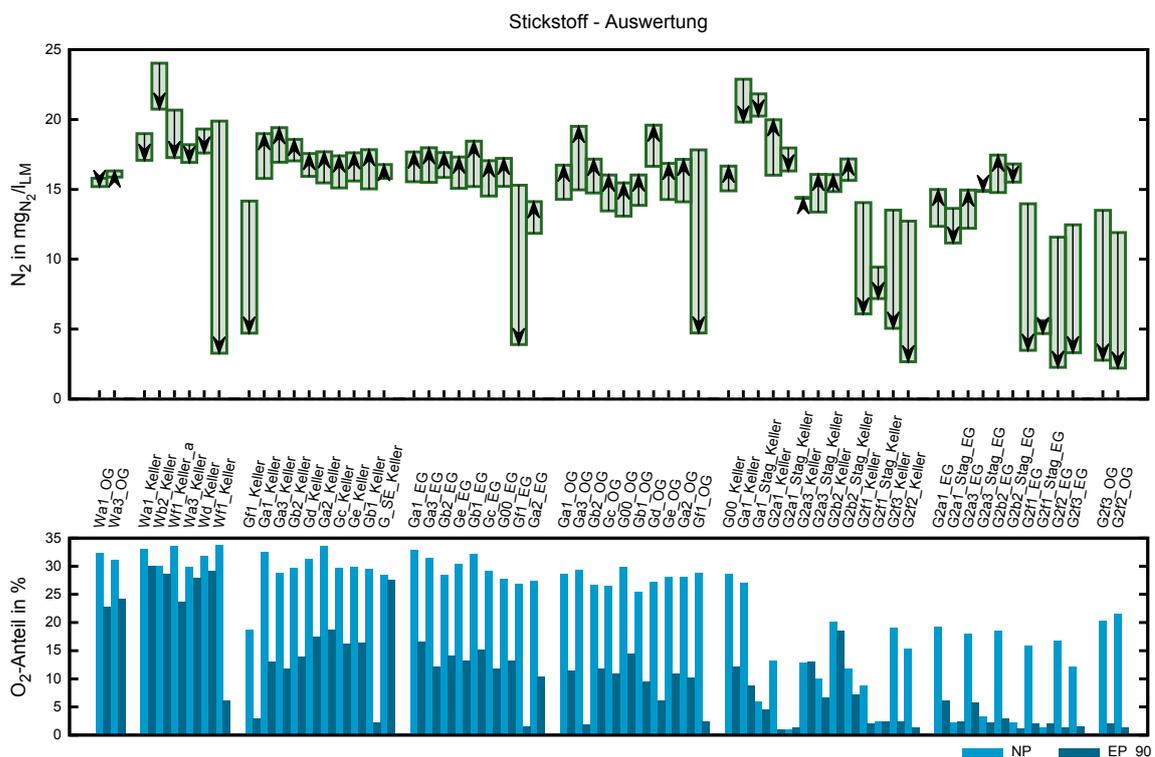


Abbildung B.15: Stickstoffkonzentration im LM und Masseanteil Sauerstoff  $\zeta_{O_2}$  der Null- und Endproben für alle Versuche, sortiert nach Datum

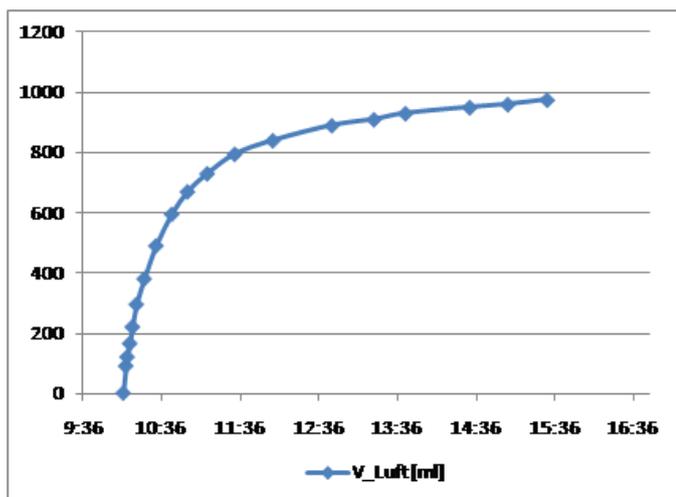


Abbildung B.16: Abgeschiedenes Luftvolumen für Versuch G2f1\_Keller vom 24.06.2010

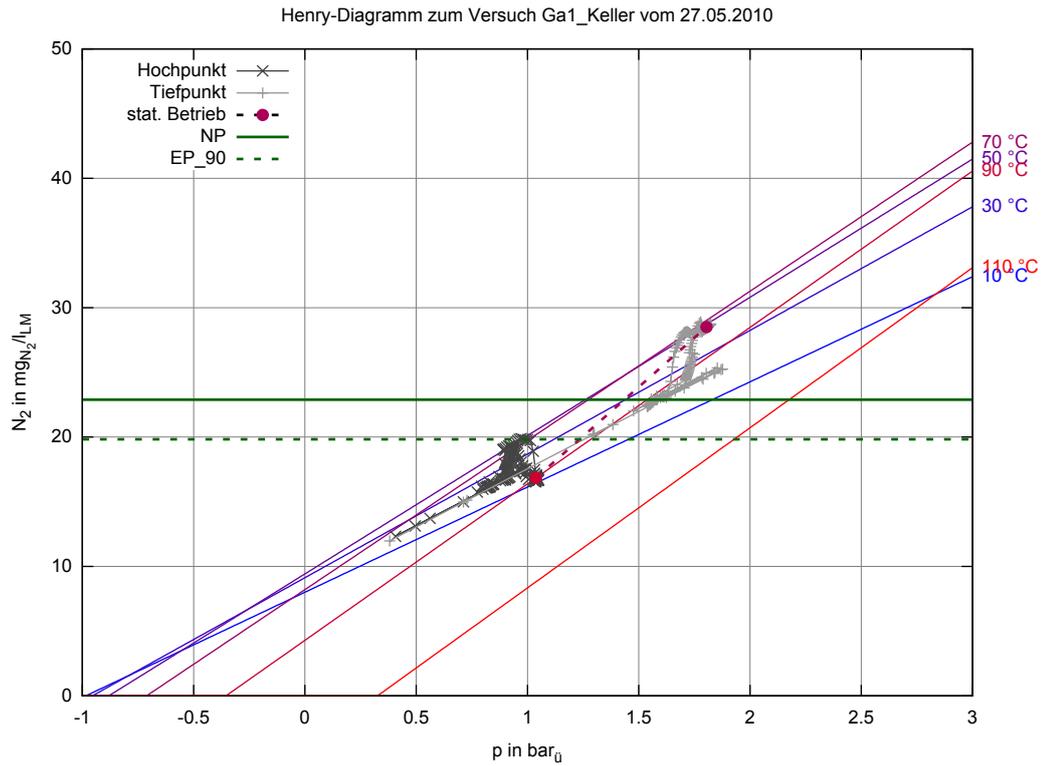


Abbildung B.17: Ergebnis eines ausgewählten Staandardsversuchs Ga1\_Keller  $\Delta H_{ST} = 9,3$  m im Henry-Diagramm für die Löslichkeit von Stickstoff in Tyfocor<sup>®</sup> LS (Annahme: Luftatmosphäre)

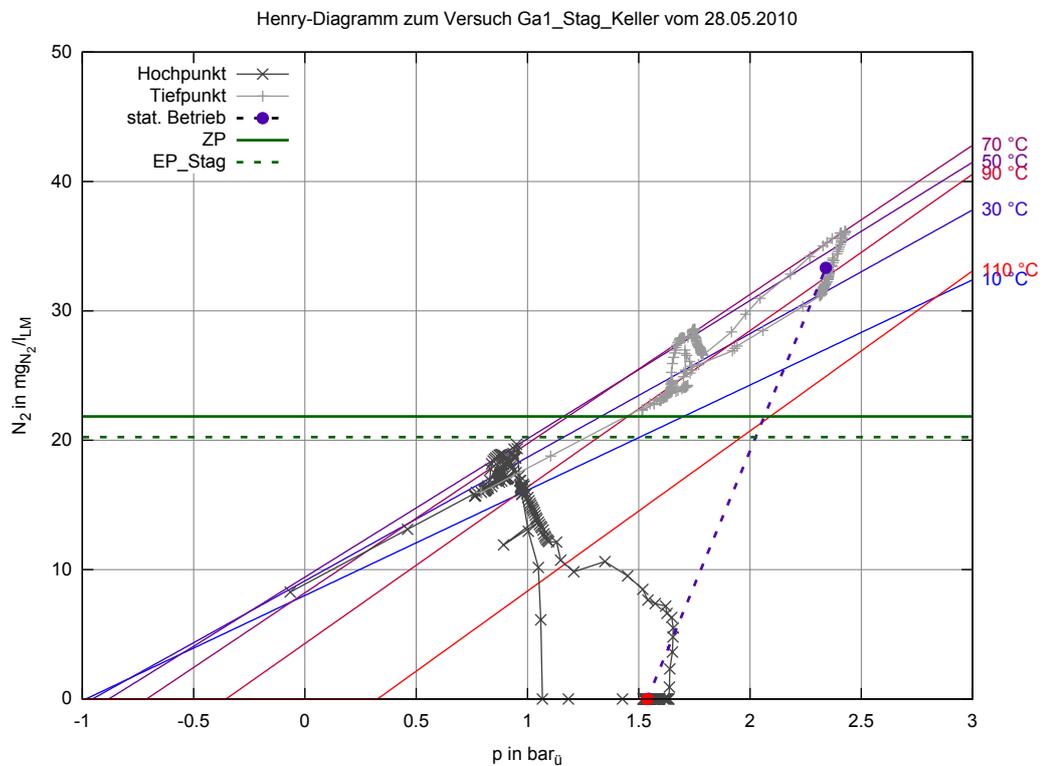


Abbildung B.18: Ergebnis eines ausgewählten Stagnationsversuchs Ga1\_Stag\_Keller  $\Delta H_{ST} = 9,3$  m im Henry-Diagramm für die Löslichkeit von Stickstoff in Tyfocor<sup>®</sup> LS (Annahme: Luftatmosphäre)

# **C ANHANG - VERGLEICH VON BEFÜLLTECHNOLOGIEN UND WIRKSAMKEIT VON ENTGASERN**

## **C.1 Aufbau**

Tabelle C.1: Parameter der Bereiche für die Gasblasenkontrolle an Feldanlage 1 und 2  
 $V_{\text{Bereich}}$  ... Inhaltswolumen des Bereiches  
 $\Delta H_{\text{ST,Bereich}}$  ... Statische Höhe des Bereichs-Hochpunktes  
 $t_{\text{Bereich}}$  ... Repräsentative Temperatur des Bereiches, verwendete Messstellen  
 $p_{\text{HP,Bereich}}$  ... Repräsentativer Druck am Hochpunkt des Bereiches, verwendete Messstellen

Anlage	Bereich	$V_{\text{Bereich}}$ l	$\Delta H_{\text{ST,Bereich}}$ m	Absperrarmaturen	$t_{\text{Bereich}}$ °C	$p_{\text{HP,Bereich}}$ bar
F1	1	28,3	0,9	=HQA22QM003 =HQB22QM001	$\frac{t_{\text{HQA21BT001}} + t_{\text{HQB21BT001}}}{2}$	$\frac{p_{\text{HQA22BP101}} + p_{\text{HQB22BP102}}}{2} + \rho_{\text{Fluid}} \cdot g \cdot (\Delta H_{\text{ST,Bereich}} - \Delta H_{\text{ST,Sensor}})$
F1	2	34,3	2,2	=HQA22QM003 =HQB22QM010 =HQB10QM001	$\frac{t_{\text{HQA21BT001}} + t_{\text{HQB21BT001}}}{2}$	$\frac{p_{\text{HQA22BP101}} + p_{\text{HQB22BP102}}}{2} + \rho_{\text{Fluid}} \cdot g \cdot (\Delta H_{\text{ST,Bereich}} - \Delta H_{\text{ST,Sensor}})$
F1	3	57,2	9,2	keine	$t_{\text{HQA10BT001}}$	$\frac{p_{\text{HQA10BP101}} + p_{\text{HQB10BP101}}}{2} + \rho_{\text{Fluid}} \cdot g \cdot (\Delta H_{\text{ST,Bereich}} - \Delta H_{\text{ST,Sensor}})$
F2	1	21,1	0,9	=HQB21QM002 =HQB21QM005	$\frac{t_{\text{HQA21BT001}} + t_{\text{HQB21BT001}}}{2}$	$\frac{p_{\text{HQA21BP101}} + p_{\text{HQB21BP102}}}{2} + \rho_{\text{Fluid}} \cdot g \cdot (\Delta H_{\text{ST,Bereich}} - \Delta H_{\text{ST,Sensor}})$
F2	2	46,6	16,9	=HQA21QM001 =HQB22QM010 =HQB10QM001	$\frac{t_{\text{HQA21BT001}} + t_{\text{HQB21BT001}}}{2}$	$\frac{p_{\text{HQA21BP101}} + p_{\text{HQB21BP102}}}{2} + \rho_{\text{Fluid}} \cdot g \cdot (\Delta H_{\text{ST,Bereich}} - \Delta H_{\text{ST,Sensor}})$
F2	3	109,5	23,9	keine	$t_{\text{HQA10BT001}}$	$\frac{p_{\text{HQA21BP101}} + p_{\text{HQB21BP102}}}{2} + \rho_{\text{Fluid}} \cdot g \cdot (\Delta H_{\text{ST,Bereich}} - \Delta H_{\text{ST,Sensor}})$
F3	1	510,0	1,5	K5, K6	$t_{\text{5th.BT001}}$	$p_{\text{5th.BP001}} + \rho_{\text{Fluid}} \cdot g \cdot (\Delta H_{\text{ST,Bereich}} - \Delta H_{\text{ST,Sensor}})$
F3	2	821,0	20,0	K5	$t_{\text{5th.BT001}}$	$p_{\text{5th.BP001}} + \rho_{\text{Fluid}} \cdot g \cdot (\Delta H_{\text{ST,Bereich}} - \Delta H_{\text{ST,Sensor}})$

Tabelle C.2: Messstellenliste Feldanlagen 1 und 2, Stand 24.08.2012

Kennzeichen	Klartext	Hersteller	Sensortyp	Sensorbez.	Messber.	Signalber.	zul. Temp.	Genauigkeit
=R31HQA10BT002	Kollektorfühler		Temperatur					
=R31HQA10BT004	Viessmann 1 Kollektorfühler		Temperatur					
=R31HQA10BP101	Viessmann 2 Eintrittsdruck Kollektor	Keller	Absolutdruck	PAA-35XHTT	0 ... 10 bar	4 ... 20 mA	-20 ... 150 °C	0.15 % FS
=R31HQB10BP101	Austrittsdruck Kollektor	Keller	Absolutdruck	PAA-35XHTT	0 ... 10 bar	4 ... 20 mA	-20 ... 150 °C	0.15 % FS

Kennzeichen	Klartext	Hersteller	Sensortyp	Sensorbez.	Messber.	Signalber.	zul. Temp.	Genauigkeit
=R31HQC10BT102	Austrittstemperatur Umwälzpumpe	Grundfos	Temperatur	RPS 0-10	0 ... 100 °C	0.5 ... 3.5V	-0 ... 100 °C, (-25 ... 120 °C)	±1K (25 ... 80 °C), ±3K
=R31HQC10BP102	Austrittsdruck Umwälzpumpe	Grundfos	Relativdruck	RPS 0-10	0 ... 10 bar	0.5 ... 3.5V	-0 ... 100 °C, (-25 ... 120 °C)	(0 ... 100 °C) ±2% FS (25 ... 80 °C), ±2.5%
=R31HQC10BT101	Eintrittstemperatur Umwälzpumpe	Grundfos	Temperatur	RPS 0-10	0 ... 100 °C	0.5 ... 3.5V	-0 ... 100 °C, (-25 ... 120 °C)	(0 ... 100 °C) ±1K (25 ... 80 °C), ±3K
=R31HQC10BP101	Eintrittsdruck Umwälzpumpe	Grundfos	Relativdruck	RPS 0-10	0 ... 10 bar	0.5 ... 3.5V	-0 ... 100 °C, (-25 ... 120 °C)	(0 ... 100 °C) ±2% FS (25 ... 80 °C), ±2.5%
=R31HQB22BF101	Vol.-Strom an Solarstation	Flexim	Ultraschall					(0 ... 100 °C)
=R89GDH01HM001 -BP01	Nenndruck PIS Entgaser	Pneumatex	Relativdruck		0 ... 11 bar			
=R31HQC22BT201	Temperatur Sauerstoffsensor	Orbisphere	Temperatur		0 ... 100 °C, (0 ... 50 °C)	0 ... 20 mA		
=R31HQC2202201	Sauerstoffsensor Probenahme	Orbisphere	Sauerstoff	Modell 311x0	0 ... 20 mg/l	0 ... 20 mA		

Tabelle C.3: Messstellenliste Feldanlage 3

Kennzeichen	Klartext	Hersteller	Sensortyp	Sensorbez.	Messber.	Signalber.	zul. Temp.	Genauigkeit
=Stb.BP001	Druck nach UWP	Keller	Absolutdruck	PAA-35XHTT	0 ... 10 bar	4 ... 20 mA	-20 ... 150 °C	0.15% FS
=Stb.BP002	Druck am DH							defekt
=E.BP001	Nenndruck PIS Entgaser	Pneumatex	Relativdruck		0 ... 11 bar			
=P.BP011	Probenahme, Druck vor O2-Sensor	Grundfos	Relativdruck	RPS 0-10	0 ... 10 bar	0.5 ... 3.5 V	-0 ... 100 °C, (-25 ... 120 °C)	±2% FS (25 ... 80 °C), ±2.5% (0 ... 100 °C)

Kennzeichen	Klartext	Hersteller	Sensortyp	Sensorbez.	Messber.	Signalber.	zul. Temp.	Genauigkeit
=P.BT011	Probenahme, Temperatur vor O <sub>2</sub> -Sensor	Grundfos	Temperatur	RPS 0-10	0 ... 100 °C	0.5 ... 3.5 V	-0 ... 100 °C, (-25 ... 120 °C)	±1 K (25 ... 80 °C), ±3 K (0 ... 100 °C)
=P.BT021	Temperatur	Orbisphere	Temperatur		0 ... 100 °C, (0 ... 50 °C)	0 ... 20 mA		
=P.O2	Sauerstoffsensoren	Orbisphere	Sauerstoff	Modell 311x0	0 ... 20 mg/l	0 ... 20 mA		
=R31HQB10BP101	Probenahme	Keller	Absolutdruck	PAA-35XH1T	0 ... 10 bar	4 ... 20 mA	-20 ... 150 °C	0.15 % FS
=F1exim	Austrittsdruck Kollektor	Flexim	Ultraschall					
=P.BP001	Probenahme, Durchflussmessung	Keller	Absolutdruck	PAA-35XH1T	0 ... 10 bar	4 ... 20 mA	-20 ... 150 °C	0.15 % FS
=P.BT001	Probenahme, Druck Austritt	Heraeus	PT100	siehe: DIN EN 60751	-	(0,3 ... 1,0) mA	(-70 ... 500) °C	+/- (0,3+0,005*T) °C
=U.BT001	Probenahme, Druck Austritt Probezweig	Heraeus	PT100	siehe: DIN EN 60751	-	(0,3 ... 1,0) mA	(-70 ... 500) °C	+/- (0,3+0,005*T) °C
	Heizungskeller, Umgebungstemperatur				70 ... 500 °C			

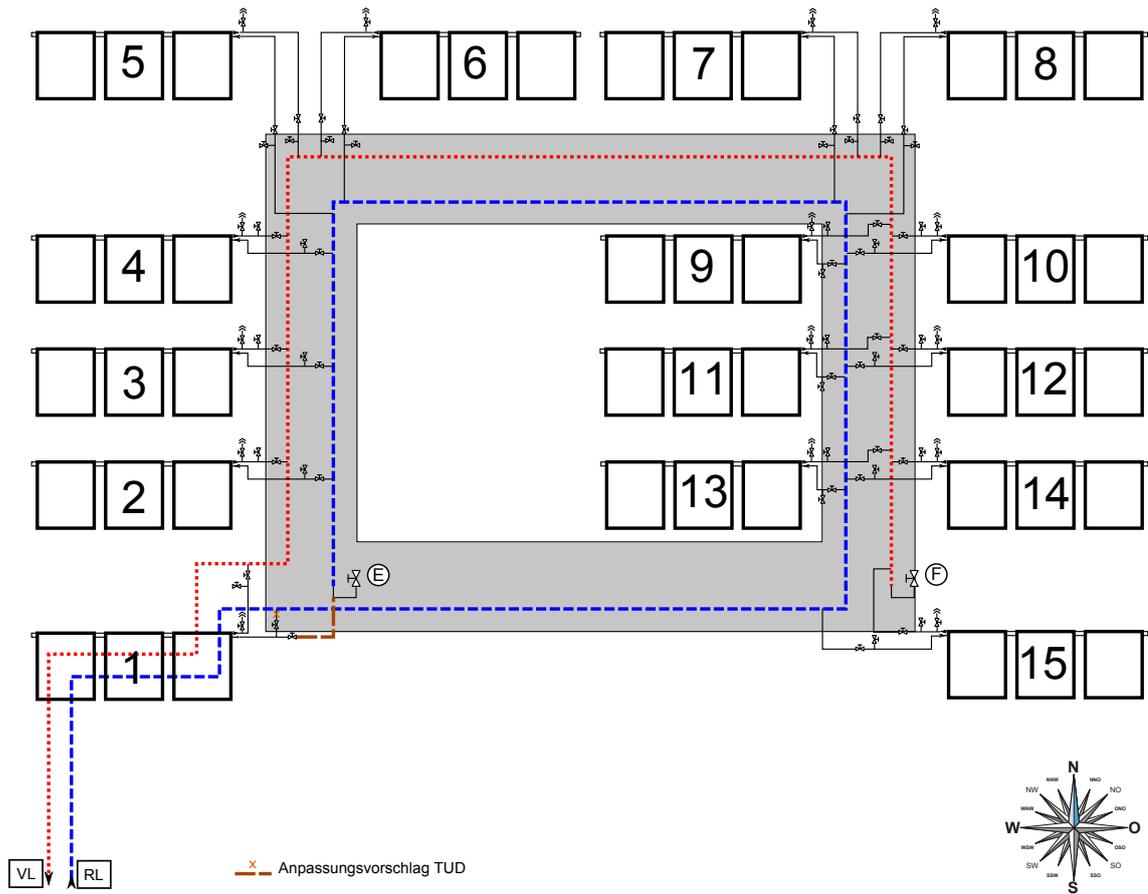


Abbildung C.1: Detaillierter Schaltplan der Feldanlage 3

## C.2 Versuchsdurchführung

## Protokoll Befüllversuche Feldanlage 1 und 2

siehe auch Installations- und Wartungsanleitung der Solarstation  
 Versuchsstand V2: Speicher im Kellergeschoss ohne Umwälzpumpe im Obergeschoss

Vers.-Bez.: \_\_\_\_\_ Datum: \_\_\_\_\_  
 Medium: \_\_\_\_\_  
 Bearbeiter: \_\_\_\_\_  
 Bemerkung: \_\_\_\_\_

	<b>Probenauswertung</b>
mg/l	Ar/O2 Probe
mg/l	N2 Probe
	<b>Volumen freier Gasblasen</b>

### Versuchsvorbereitung

**Kollektorfläche auf Dach:**

**Kollektorfläche mit Wärmeisolierenden Matten abdecken**  
 bei gefüllter Anlage Entlüfter (a1) öffnen

**an der Solarstation:**

Stromstecker für BSt und Entgaser anstecken  
 Steckerleiste, welche sich hinter der SSt befindet, anschalten  
 Flexim Gerät einschalten (Kanal A)  
 bei Entgaserversuch: Prüfen ob Drucksensor vom Entgaser am Datenlogger eingesteckt ist  
 wenn Kollektorfeld abgedeckt ist: UWP an SSt ausschalten (Menü: Manuellbetrieb > Relais 1 > Aus)  
 bei Entgaserversuch Laptop für Gasblasendetektion auf Tisch neben Probenahme aufstellen, Ethernet anschließen  
 Kontrolle ob der gewünschte Solarkreis geöffnet ist (V1, V2 oder V3)

**an Rechner in Messkabine:**

prüfen ob Rechner 1 (links: 141.30.153.201) in Messkabine läuft und Messdaten speichert werden  
 Messzyklus auf 2s im Ahlborn WinControl stellen (Menü: Einstellung > Messzyklus)

**bei anschließendem Entgaserversuch:**

**Entgaser in Betrieb nehmen bevor Anlage abgelassen ist**  
**Entgaser Zeiteinstellung kontrollieren, Nachabschaltung deaktivieren !!!**  
 pneumatische Wanne und Messzylinder aufstellen  
 Digitalkamera und PC aufstellen  
 CamSpy öffnen und Einstellung kontrollieren  
 Allgemein: Path (Ordner) anpassen, Aufnahmeauslösung 120s  
 Videosignal: Format (1280x1024) einstellen

### Versuchsdurchführung

Zeit	Wert	Einheit	Arbeitsschritt
			<b>!!! im Wiki einen Eintrag anlegen, Beginn und Name des Versuches eingeben</b>
			<p><b>Inbetriebnahme des Entgasers</b></p> <p>BSt abriegeln in dem die nächsten abgehenden Schläuche von der BSt geschlossen werden                      Entgaserhähne (SA) und (SE) öffnen                      EST: Inbetriebnahme durcharbeiten, nicht-direkten Betrieb aktivieren                      Mittelhahn mit Schraubendreher etwas schließen (Volumenstrom: ca. 10,8 l/min)                      Kugelhähne zum Entgaser öffnen                      UWP der Solarstation ausschalten</p>
			<p><b>Montage Probenahmeflasche</b></p> <p>obere Verbindung abschrauben um Probenahmeflasche montieren zu können                      Probenahmeflasche in Halterung sorgfältig platzieren (Vorsicht: flexible Schläuche nicht zerstören)                      Unteren Anschluss der Probenahmeflasche benetzen evtl. etwas Fluid anzapfen (Ziel: möglichst wenig Luft einschließen)                      Probenahmeflasche festschrauben</p>
			<p><b>Probenahmezweig spülen</b></p> <p>1. Vorbereitung                      Kugelhahn zwischen Speicher und SSt schließen                      Probenahmezweig vollständig öffnen, Durchflussmesser im Probenahmezweig voll aufdrehen</p> <p>2. Durchführung                      UWP SSt (Stufe III) anschalten &amp; 3 min lang Probenahmezweig spülen</p> <p>3. Abschluss                      Probenahmezweig wieder beidseitig absperren                      UWP SSt ausschalten                      Kugelhahn zwischen Speicher und SSt wieder öffnen</p>
	Start		
	00:03	Dauer	
	Ende		
			<p><b>Ablassen der Flüssigkeit</b></p> <p>1. Vorbereitung                      Entlüfter auf Dach öffnen                      MAG öffnen                      Kanisterdeckel der Befüllstation öffnen                      Rückschlagklappen entsperren / öffnen (<b>45° geneigt, schräg</b>)                      Bypass (B22QM010) und Kreis - UWP (B10QM001) komplett öffnen                      Kugelhahn vor BSt Pumpe (BS.QM021) öffnen                      Befüllarmatur Mittelhahn öffnen (zwischen EST und BSt Strängen)</p> <p>2. Durchführung</p>
	Start		

	00:00	Dauer	an BSt Kugelhähne (QM011 und QM012) öffnen
		Ende	
			3. Abschluss restliches Fluid in flachem Behälter auffangen indem dicker Schlauch von BSt abgeschraubt wird und Fluid in Kanister füllen Rückschlagklappe im Vorlauf (links, rot) wieder aktiv Rückschlagklappe im Rücklauf (rechts, blau) schließen 90° verdreht
		Start	<b>Belüften der Flüssigkeit</b>
		Start	1. Vorbereitung (inkl. Spülen) MAG schließen Kugelhahn Rücklauf zwischen Speicher und SSt schließen Überprüfen ob Kugelhahn vor Probenahme geschlossen ist Rückschlagklappe im Rücklauf (rechts, blau) schließen! Pumpe BSt anschalten, Leitungen zur BSt öffnen und <b>2 min</b> lang Leitung spülen Pumpe BSt ausschalten
		Start	2. Belüften Vorrichtung für Belüftung installieren d.h. Duschkopf, Rohrführung und Trichter anbringen Hahn nach BS Pumpe auf, Hähne vor Entgaser zu, Hähne zu Anlage auf Pumpe BSt anschalten und kanisterseitig Volumenstrom so drosseln, dass blaue Markierung am Trichter erreicht wird 5:30 h Belüften T_Start Fluid notieren T_End Fluid notieren Kugelhähne zur BSt schließen zu Pumpe der BSt ausschalten
		Dauer	5:30
		T_Start	
		T_End	
		Ende	3. Abschluss (Wiederherstellen des Ausgangszustands) Duschkopf demontieren Trichter und Rohrführung entfernen Kugelhahn im Rücklauf zwischen Speicher und Solarstation öffnen Rückschlagklappe im Rücklauf (rechts, blau) aktivieren
		Ende	
			<b>Befüllen der Anlage</b>
			1. Allgemeine Vorbereitung Schlauch mit Schmutzfang in Kanister der Befüllstation einbauen - momentan ist Schlauch fest saugseitig angebracht Überprüfen, ob Probenahmezug beidseitig geschlossen lassen Überprüfen, ob Kugelhahn zwischen blauen Kanister & Pumpe (BS.QM021) geöffnet Bypass hinter Umwälzpumpe (QM010) an Wand schließen MAG Absperren
			2. Durchführung
			a.) <b>falls langsame steigende Befüllung (SB) oder langsam steigend mit anschl. spülen:</b> Entlüfter öffnen Rückschlagklappen (Vor- und Rücklauf) inaktivieren Kugelhahn (B10.QM001) hinter Umwälzpumpe im Bypass öffnen Kugelhahn BSt kanisterseitig geschlossen lassen Mittelhahn der Befüllarmatur öffnen Pumpe an BSt einschalten Kugelhahn druckseitig der BSt (BS.QM032) geringfügig öffnen, warten bis Füllvorgang beendet ist (möglichst langsam) wenn max Druck am SSt.BP031 erreicht, <b>30 sek</b> warten und dann BS.QM032 schließen Pumpe an BSt ausschalten <b>Entlüfter schließen</b> Kugelhahn hinter Umwälzpumpe im Bypass schließen <b>falls langsam steigend: ohne Spülen fortfahren</b> <b>falls langsam steigend mit anschl. Spülen: weiter bei schnell steigend (Referenz)</b>
		Dauer	
			b.) <b>falls schnelle steigende Befüllung (Referenz):</b> Überprüfen, ob blaue Rückschlagklappe aktiv ist Überprüfen, ob alle Entlüfter (ZET: nur auf Dach) geschlossen sind <b>Mittelhahn der Befüllarmatur schließen</b> Kugelhahn BSt kanisterseitig (BS.QM011) öffnen Solaranlage luftfrei spülen ( <b>30 min insgesamt Standard</b> ), Wert eintragen Pumpe an Befüllstation anschalten Warten bis auf Saugseite in Saugschlauch Flüssigkeit angekommen ist und keine Luft mehr zu sehen ist Mittelhahn der Befüllarmatur für 5 sek öffnen und wieder schließen 3x Kugelhahn BSt kanisterseitig (BS.QM011) schließen (bis Maximaldruck erreicht (ca. 5bar)) und schnell wieder öffnen <b>zwischen durch einmalig HQB22QM010 für 30 sek öffnen und HQB22QM001 dafür schließen</b> 1 x Kurzschluss Befüllarmatur am Ende des Versuchs
		Start	
		00:30	Spülzeit
		Ende	
			c.) <b>Zweiseitig</b> Befüllung des Solarspeichers je 30min <b>Flexim im RL zwischen Speicher und SSt</b> Anschluss Druckschlauch BSt an <b>linken</b> Anschluss der Befüllarmatur, Saugschlauch an T-Stück im VL zwischen SSt und Speicher Überprüfen, ob beide Rückschlagklappen <b>geschlossen</b> sind Überprüfen, ob alle Entlüfter geschlossen sind <b>Mittelhahn der Befüllarmatur schließen</b> Kugelhahn BSt kanisterseitig (BS.QM011) öffnen Solaranlage luftfrei spülen ( <b>30 min insgesamt Standard</b> ), Wert eintragen Pumpe an Befüllstation anschalten Warten bis auf Saugseite in Saugschlauch Flüssigkeit angekommen ist und keine Luft mehr zu sehen ist Mittelhahn der Befüllarmatur für 5 sek öffnen und wieder schließen <b>3 mal wiederholen:</b> 3x Kugelhahn BSt kanisterseitig (BS.QM011) schließen (bis Maximaldruck erreicht (ca. 5bar)) und schnell wieder öffnen
		Start	
		Dauer	
		Ende	
			Befüllung der Kollektoren je 30 min <b>Flexim im VL zwischen Speicher und SSt</b> Anschluss Druckschlauch BSt an <b>rechten</b> Anschluss der Befüllarmatur, Saugschlauch an T-Stück im VL zwischen SSt und Speicher Überprüfen, ob beide Rückschlagklappen offen sind Überprüfen, ob alle Entlüfter geschlossen sind <b>Mittelhahn der Befüllarmatur schließen</b> Kugelhahn BSt kanisterseitig (BS.QM011) öffnen Solaranlage luftfrei spülen ( <b>30 min insgesamt Standard</b> ), Wert eintragen
		Start	
		Dauer	
		Ende	

		<p>Pumpe an Befüllstation anschalten  Warten bis auf Saugseite in Saugschlauch Flüssigkeit angekommen ist und keine Luft mehr zu sehen ist  Mittelhahn der Befüllarmatur für 5 sek öffnen und wieder schließen  <b>3 mal wiederholen:</b>  3x Kugelhahn BST kanisterseitig (BS.QM011) schließen (bis Maximaldruck erreicht (ca. 5bar)) und schnell wieder öffnen  <b>zwischen durch einmalig HQB22QM010 für 30 sek öffnen und HQB22QM001 dafür schließen</b></p> <p>3. Abschluss  wenn die Pumpe an BST entsprechend dem Versuch lief, Befüllarmatur Kanisterseitig schließen  Befüllarmatur druckseitig schließen, wenn maximaler Druck erreicht ist  <b>Mittelhahn Befüllarmatur öffnen</b>  Pumpe der Befüllstation AUS</p>
16:16	Ende	
	Start	<p><b>Druckeinstellung MAG</b></p> <p><b>MAG Vordruck einstellen (nur bei Standortwechsel)</b>  <b>ZET: 2,35 bar<sub>ü</sub> (V3: 9,16m), 5,01 bar<sub>ü</sub> (V1 &amp; V2: 23,57m)</b></p> <p>1. Vorbereitung  Überprüfen ob beide Rückschlagklappen aktiv sind  Kugelhahn der BST saugsteig öffnen</p> <p>2. Durchführung (Betriebsdruck einstellen)  Pumpe der BST einschalten  Kugelhahn der BST druckseitig öffnen  Überdruck(!) = statische Anlagenhöhe + 0,7 bar + Puffer für Probenentnahme; Mindestdruck 1,5 bar<sub>ü</sub>  <b>ZET (V1 &amp; V2): 3,2 bar<sub>ü</sub> (ohne Puffer für Probenentnahme)</b></p> <p>3. Abschluss  Auslass am Probenahmezug spülen von beiden Seiten (immer eine Seite schließen)</p>
	bar	
	bar	
	Ende	
	Start	<p><b>Umwälzen</b></p> <p>1. Vorbereitung  Probenahmezug einseitig offen &gt; wobei der obere Zweig geschlossen bleiben sollte (P.QM017)</p> <p>2. Durchführung  SSt Pumpe einschalten (Regler: Manuellbetrieb &gt; Relais 1 &gt; Ein) für <b>30 min auf Stufe III</b> umwälzen  währenddessen: Probenahmezug 3 min lang öffnen &amp; Kugelhahn zwischen Sp und SSt schließen</p>
	00:30	Dauer
	Ende	
	Start	<p><b>Messung der O2-Konzentration</b></p> <p>1. Vorbereitung  Probenahmezug für <b>1 min</b> vollständig öffnen</p> <p>2. Durchführung  Volumenstrom im Probenahmezug mit P.QM012 auf <b>0,3 l/min (18 l/h)</b> einstellen  O2-Sensor auf <b>ON</b> und <b>15 min</b> auf stationären Wert warten  O2-Konzentration &amp; Skalenbereich notieren  Temperatur notieren</p>
	>35l/h	l/min
	00:15	Dauer
		ppm
		°C
	Ende	
	Start	<p><b>Gasblasenkontrolle</b>  neue Excel-Tabelle 'Gasblasenkontrolle' anlegen</p> <p><b>0. Versuchsbeginn</b>  Entgaserventile zum System schließen  SSt Pumpe ausschalten  Rückschlagklappen entsperren (45° Stellung) - inaktiv  Überprüfen, ob Kugelhahn vor BST Pumpe saugseitig offen ist</p> <p><b>1. Gesamtsystem</b>  MAG absperren  Drücke und Temperaturen am Kollektor über WinControl ablesen (Ausgangsdruck) und Werte in Excel-Datei übernehmen  BST Pumpe anschalten  BST Kugelhahn () druckseitig öffnen  Systemdruck maximal erhöhen  BST Ventil () druckseitig wieder schließen  Drücke und Temperaturen am Kollektor über WinControl ablesen (Ausgangsdruck) und Werte in Excel-Datei übernehmen  Fluid über Schwanenhals (Gummi leer schütteln) im Probenahmezug ablassen bis der Ausgangsdruck erreicht ist  Drücke und Temperaturen am Kollektor über WinControl ablesen (Ausgangsdruck) und Werte in Excel-Datei übernehmen  Anfangs- und Endmesszeit protokollieren  abgelassenes Solarfluid in Befüllstation gießen</p> <p><b>2. Solarstation (SSt)</b>  Ventil (B22QM001) und Kugelhahn zw. Sp und SSt schließen  MAG kurz wieder entsperren, um Ausgangsdruck herzustellen  Drücke und Temperaturen vor und nach der SSt über WinControl ablesen und Werte in Excel-Datei übernehmen  BST Pumpe anschalten  BST Ventil druckseitig öffnen  Systemdruck maximal erhöhen  BST Ventil druckseitig wieder schließen  Drücke und Temperaturen vor und nach der SSt über WinControl ablesen und Werte in Excel-Datei übernehmen  Fluid über Schwanenhals (Gummi leer schütteln) im Probenahmezug ablassen bis der Ausgangsdruck erreicht ist  Drücke und Temperaturen vor und nach der SSt über WinControl ablesen und Werte in Excel-Datei übernehmen  Anfangs- und Endmesszeit protokollieren  abgelassenes Solarfluid in Befüllstation gießen</p> <p><b>3. Solarstation (SSt) und Speicher (Sp)</b>  Kugelhahn zw. Sp und SSt öffnen  Ventil (B22QM001) geschlossen lassen  Ventil (B22QM003) schließen  siehe 2.</p>

		<b>4. Solarstation (SSt) und Speicher (Sp) und By-Pass</b> Ventil (B22QM010) schließen Ventil (B22QM003) geschlossen lassen Ventil (B22QM001) öffnen siehe 2.  Kugelhahn zwischen BSt und blauen Kanister schließen Ventil (B22QM010) öffnen Ventil (B22QM003) öffnen MAG öffnen
	Ende	
	Start	<b>Probenahmeflasche befüllen</b>  1. Vorbereitung Überprüfen, ob Pumpe der Solarstation eingeschaltet ist Druckwert am Druckmessgerät (Analoganzeige) ablesen & notieren Umgebungstemperatur am DTM 1010 ablesen & notieren Umgebungstemperatur am Kollektor ablesen Flaschennummer notieren Probenahmeweizweig vollständig öffnen Probenahmeweizweig absperren  2. Durchführung Auslass Probenahmeweizweig von beiden Seiten spülen Helium aus Probeflasche etwas ablassen Auslass Probenahmeweizweig von beiden Seiten spülen Helium aus Probeflasche etwas ablassen Auslass Probenahmeweizweig von beiden Seiten spülen Helium aus Probeflasche vollständig ablassen Auslass Probenahmeweizweig von beiden Seiten spülen  3. Abschluss <b>Proben entnehmen vorsichtig entnehmen (He-Flasche + 50 ml), Flasche ca zu 2/3 füllen</b>
	Ende	

**Versuchsende**

**an der Solarstation:**

- Wiki Eintrag abschließen mit Ende des Versuchs, Protokoll hochladen und verlinken**
- Probenahmeflaschen demontieren und sicher verstauen
- Flexim Gerät ausschalten
- Probenahmeflaschen ins Büro bringen
- nach Entgasung: Fluid pro Charge einige Stunden belüften**
- ggf. Betriebsdruck korrigieren

**am Kollektor:**

- wenn Anlage betriebsbereit ist: Abdeckung zu zweit vom Dach holen und ggf. zum Trocknen auf Messkabine hängen**
- Entlüfter auf Dach zu
- Pumpe auf Auto
- MAG zugeschaltet und Betriebsdruck
- Bypass zu, Probenahmeweiz zu

**am Messrechner:**

Messintervall auf 10sec

**Bemerkungen**

Zeit	Wert	Einheit	Arbeitsschritt

**Abkürzungen**

- BSt Befüllstation
- SSt Solarstation
- MAG Membranausdehnungsgefäß
- Est Entgaserstation
- Sp Speicher
- UWP Umwälzpumpe
- PSt Probenahmestation

**Zusatzinfo**

**MAG Entlüften**

- Entlüfter am MAG öffnen
- Entlüfter am MAG schließen
- langsam MAG halb zuschalten und wieder schließen
- Entlüfter am MAG öffnen (Glykol mit Eimer auffangen)
- langsam MAG vollständig zuschalten
- Entlüfter am MAG schließen

(C.1)

### C.3 Probenauswertung

#### C.3.1 Modellanlage 1

$$p_{TP,PN} = p_{SSt.BP031}$$

$$p_{HP,PN} = p_{SSt.BP031} - p_{ST} = p_{SSt.BP031} - 0,809 \text{ bar}$$

Tabelle C.4: Ergebnisse der Gasanalytik, Befüllversuche an Modellanlage 1

Versuchsbezeichnung	Flasche	Datum	$\vartheta_{\text{Fluid}}$ °C	$p_{TP}$ bar	$p_{HP}$ bar	CO <sub>2</sub> -Sensor mgO <sub>2</sub> /LM	CO <sub>2</sub> mgO <sub>2</sub> /LM	GN <sub>2</sub> mgN <sub>2</sub> /LM	GN <sub>2,max,TP</sub> mgN <sub>2</sub> /LM	GN <sub>2,max,HP</sub> mgN <sub>2</sub> /LM
M1_LS_a2_1	9	10.04.2012	21,6	2,745	1,936	9,8	4,1	14,4	26,9	18,9
M1_LS_a1_S10_1	3	05.04.2012	22,7	2,738	1,929	8,9	2,9	13,7	26,8	18,8
M1_LS_a1_2	7	04.04.2012	22,0	2,758	1,949	11,2	3,8	15,2	27,0	19,0
M1_SS30_C_2	5	03.04.2012	23,1	2,728	1,919	10,3	2,9	13,7	26,7	18,7
M1_SS10_6	6	27.03.2012	23,8	2,742	1,933	8,1	3,1	12,7	26,9	18,9
M1_SS10_7	2	27.03.2012	23,7	2,741	1,932	8,7	3,4	12,6	26,9	18,9
M1_SS10_8	1	27.03.2012	24,1	2,745	1,936	8,8	3,3	12,2	26,9	18,9
M1_SF10_1	8	23.03.2012	23,5	2,741	1,932	8,7	3,0	13,2	26,9	18,9
M1_SF10_2	9	23.03.2012	23,1	2,748	1,939	8,8	3,0	12,9	26,9	18,9
M1_LS_a1_1	3	22.03.2012	21,9	2,688	1,879	14,1	6,3	15,1	26,3	18,3
M1_SS10_5	2	22.03.2012	22,8	2,747	1,938	8,4	4,1	11,8	26,9	18,9
M1_SS30_C_1	7	21.03.2012	23,7	2,702	1,893	10,5	4,3	13,2	26,5	18,5
M1_SS10_C	5	16.03.2012	23,7	2,741	1,932	13,2	4,8	17,1	26,9	18,9
M1_SS10_4	6	15.03.2012	23,5	2,749	1,940	0,0	3,4	10,4	27,0	18,9
M1_SS30_1	1	14.03.2012	22,6	2,738	1,929	7,9	3,0	12,4	26,8	18,8
M1_SS30_2	8	14.03.2012	23,2	2,741	1,932	8,4	2,9	10,8	26,9	18,9
M1_SS06_1	9	13.03.2012	23,1	2,750	1,941	7,7	2,9	13,3	27,0	18,9
M1_SS06_2	3	13.03.2012	22,6	2,799	1,990	8,5	2,8	12,5	27,4	19,4
M1_SS10_3	2	08.03.2012	23,0	2,764	1,955	8,0	2,8	10,1	27,1	19,1
M1_SS10_2	8	06.03.2012	23,6	2,756	1,947	7,8	2,6	12,8	27,0	19,0
M1_SS10_1	3	29.02.2012	22,0	2,755	1,946	8,9	3,1	12,5	27,0	19,0

Tabelle C.5: Messergebnisse und Auswertung der Gasblasenkontrolle für die Versuche an der Modellanlage 1

Versuch	$p_{HP,1}$ bar	$p_{HP,2}$ bar	$p_{HP,1}^*$ bar	$\vartheta_{Fluid,HP}$ °C	$\Delta V_{Fluid,HP}$ ml	$\Delta V_{Fluid,ges}$ ml	$p_S$ bar	$\Delta V_{Fluid,Stör}$ ml	$V_{GB,N}$ ml	$V_{GB,1}^*$ ml
M1_SS06_1	1,942	4,372	1,944	24,1	66,5	0,033	2,2	202	115	
M1_SS06_2	1,937	4,337	1,937	23,4	64,5	0,033	2,2	196	112	
M1_SS10_1	1,827	4,295	1,821	23,0	65,0	0,033	2,3	178	108	
M1_SS10_2	1,914	4,315	1,915	25,0	63,5	0,033	2,2	189	110	
M1_SS10_3	1,955	4,317	1,951	23,9	67,5	0,033	2,2	209	118	
M1_SS10_4	1,946	4,321	1,941	23,9	65,0	0,033	2,2	199	113	
M1_SS10_5	1,937	4,312	1,933	23,8	72,5	0,033	2,2	221	126	
M1_SS10_6	1,934	4,337	1,934	25,0	65,0	0,033	2,2	196	113	
M1_SS10_7	1,934	4,317	1,933	25,4	63,0	0,033	2,2	190	109	
M1_SS10_8	1,934	4,315	1,934	25,4	62,0	0,033	2,2	187	108	
M1_SS10_C	1,937	4,319	1,937	26,0	300,0	0,033	2,2	932	536	
M1_SF10_1	1,923	5,027	1,924	25,4	93,0	0,033	2,8	251	145	
M1_SF10_2	1,934	4,143	1,937	24,2	65,5	0,033	2,0	207	118	
M1_SF10_2	1,929	5,034	1,929	25,0	78,5	0,033	2,8	212	122	
M1_SS30_1	1,932	4,338	1,932	23,5	61,5	0,033	2,2	186	106	
M1_SS30_2	1,934	4,318	1,931	24,2	61,5	0,033	2,2	186	107	
M1_SS30_C_1	1,932	4,352	1,926	27,0	157,0	0,033	2,2	475	276	
M1_SS30_C_2	1,921	4,402	1,921	24,3	163,5	0,033	2,3	492	284	
M1_LS_a1_1	1,934	4,349	1,933	23,4	425,0	0,033	2,2	1322	755	
M1_LS_a1_2	1,951	4,397	1,952	23,4	436,0	0,033	2,2	1369	774	
M1_LS_a1_S10_1	1,938	4,372	1,936	23,4	69,5	0,033	2,2	210	120	
M1_LS_a2_1	1,938	4,367	1,937	22,4	378,0	0,033	2,2	1180	671	

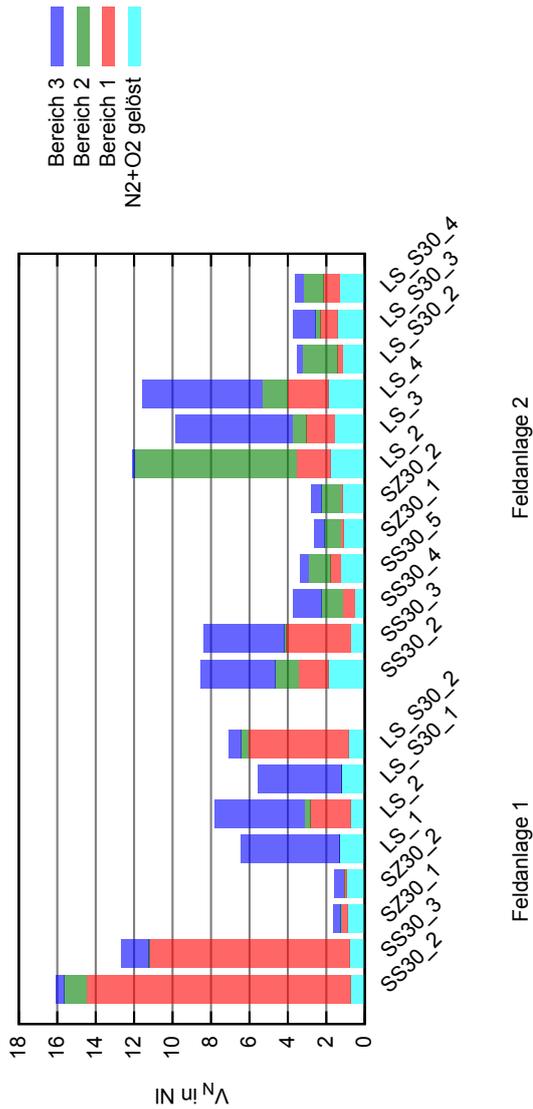


Abbildung C.2: Ergebnisse der Befüllversuche an Feldanlage 1 und 2

### C.3.2 Feldanlagen 1 + 2

Tabelle C.6: Ergebnisse der Gasanalytik, Befüll- und Entgasungsversuche an Feldanlage 1 und 2

Versuch	Datum	CO <sub>2</sub> mgO <sub>2</sub> /LM	C <sub>N2</sub> mgN <sub>2</sub> /LM	t <sub>u</sub> °C	p <sub>u</sub> bar	A <sub>ArO<sub>2</sub>,Luft</sub> mm <sup>2</sup>	A <sub>N<sub>2</sub>,Luft</sub> mm <sup>2</sup>	Flasche	m <sub>Probe</sub> kg	A <sub>ArO<sub>2</sub>,Probe</sub> mm <sup>2</sup>	A <sub>N<sub>2</sub>,Probe</sub> mm <sup>2</sup>	p <sub>Probe</sub> bar	p <sub>u</sub> bar
F1_LS_a4_1	11.06.2012	3,4203	25,4954	24	991	48775	182496	6	1336,9	1019	9017	2,85	1
F1_LS_a4_SS30_1	11.06.2012	2,9284	23,3917	24	991	48775	182496	1	1167,3	873	8278	2,9	1
F1_LS_a4_SS30_E_1	15.06.2012	0,3544	11,5215	24	991	48775	182496	8	1217,3	91	3521	2,65	1
F1_SS30_2	18.10.2012	1,7215	14,4149	23	999	49385	184402	6	1333,9	507	5031	2,9	1
F1_LS_a4_2	19.10.2012	2,2327	13,77	23	999	49385	184402	8	1258,6	675	4931	2,95	1
F1_LS_a4_S30_2	19.10.2012	2,6768	15,5592	23	999	49385	184402	1	1164,5	788	5428	2,85	1
F1_SS30_3	23.10.2012	2,3006	14,9756	22,5	987	49633	185168	7	1322,6	532	4118	2,55	1

Versuch	Datum	CO <sub>2</sub> mgO <sub>2</sub> /LM	CN <sub>2</sub> mgN <sub>2</sub> /LM	t <sub>u</sub> °C	p <sub>u</sub> bar	A <sub>ArO<sub>2</sub>,Luft</sub> mm <sup>2</sup>	A <sub>N<sub>2</sub>,Luft</sub> mm <sup>2</sup>	Flasche	m <sub>P,Probe</sub> kg	A <sub>ArO<sub>2</sub>,Probe</sub> mm <sup>2</sup>	A <sub>N<sub>2</sub>,Probe</sub> mm <sup>2</sup>	p <sub>Probe</sub> bar	p <sub>u</sub> bar
F1_SS30_E_3	27.10.2012	0,2486	11,6052	22,5	987	49633	185168	5	1200,6	65	3601	2,6	1
F1_SZ30_1	01.11.2012	2,8657	16,9366	22,5	987	49633	185168	3	1351,7	778	5454	2,65	1
F1_SZ30_2	13.11.2012	1,0499	19,5632	23,5	997	207124	774105	5	1210,2	1184	26212	2,75	1
F2_SS30_2	11.12.2012	5,1662	16,8574	23,5	997	207124	774105	6	1322,1	6139	23778	2,75	1
F2_SS30_3	13.12.2012	0,7592	7,0597	23	1005	194776	744917	9	1267,4	811	9167	2,7	1
F2_LS_a4_S30	14.12.2012	0,1672	4,9569	23	1005	194776	744917	5	1250,5	207	7439	2,85	1
F2_SS30_4	17.12.2012	0,6512	5,1131	23	1005	194776	744917	8	1192,3	595	5693	2,45	1
F2_SS30_E_4	21.12.2012	0,5294	6,2565	23	1005	194776	744917	1	1071,3	415	5989	2,3	1
F2_LS_a4_2	07.01.2013	2,9603	17,5299	22,5	990	207110	773622	1	1173,3	3822	26813	3,0	1
F2_LS_a4_S30_2	07.01.2013	1,5473	11,3307	22,5	990	207110	773622	2	1263,3	1878	16312	2,85	1
F2_LS_a4_3	08.01.2013	2,6187	15,1996	22,5	990	207110	773622	9	1293,1	3322	22851	2,95	1
F2_LS_a4_S30_3	08.01.2013	2,5363	13,7248	22,5	990	207110	773622	5	1228,1	3082	19781	2,85	1
F2_SS30_5	10.01.2013	1,6109	12,5578	22,5	990	207110	773622	3	1349,9	1808	16740	2,7	1
F2_LS_a4_4	14.01.2013	4,2289	17,5904	22,5	990	207110	773622	8	1286,4	6051	29756	3,15	1
F2_LS_a4_S30_E_1	14.01.2013	1,1658	13,2259	21	986	206527	770776	6	1277,5	1177	15873	2,55	1
F2_LS_a4_S30_E_1	18.01.2013	0,4714	11,9027	21	986	206527	770776	7	1347,3	490	14700	2,55	1
F2_SZ30_1	22.01.2013	0,8491	11,8971	22	996	208293	774516	5	1223,3	1009	16699	2,75	1
F2_SZ30_2	23.01.2013	2,5911	10,6943	22	996	208293	774516	1	1158,1	3124	15226	2,75	1

Tabelle C.7: Messergebnisse und Auswertung der Gasblasenkontrolle für die Versuche an der Feldanlage 1 und 2

Versuch	Name_GBK	Bereich	Datum dd.mm.YYYY	T <sub>2,Ende</sub> hh:mm:ss	T <sub>1*,Anfang</sub> hh:mm:ss	ΔT <sub>2</sub> s	ΔT <sub>1*</sub> s	ΔV <sub>Fluid,ges</sub> ml	ΔV <sub>Fluid,ges,Bereich i</sub> ml	V <sub>GB,N</sub> Nml	V <sub>GB,1*</sub> ml
F1_SS30_1	GBK1	1+2+3	31.05.2012	18:59:03	19:00:22	20	20	1013	7410,739	2912,6295	2912,6295
F1_SS30_E_1	GBK1	1+2+3	01.06.2012	09:46:24	09:47:47	20	20	582	3831,3332	1510,0226	1510,0226
F1_SS30_E_1	GBK2	1+2+3	02.06.2012	09:02:21	09:03:48	20	20	148	880,6284	350,9967	350,9967
F1_LS_a4_1	GBK1	1+2+3	11.06.2012	18:00:23	18:01:50	20	20	748,8	5143,9947	2028,7897	2028,7897
F1_LS_a4_S30_1	GBK1	1+2+3	11.06.2012	19:54:20	19:54:48	20	20	609	4352,8108	1715,5497	1715,5497
F1_LS_a4_S30_E_1	GBK1	1+2+3	12.06.2012	11:00:14	11:01:45	20	20	302	1740,2832	685,3656	685,3656

C Anhang - Vergleich von Befülltechnologien und Wirksamkeit von Entgasern

Versuch	Name_GBK	Bereich	Datum	T <sub>2</sub> Ende hh:mm:ss	T <sub>1</sub> *Anfang hh:mm:ss	ΔT <sub>2</sub> s	ΔT <sub>1</sub> * s	ΔV <sub>Fluid,ges</sub> ml	ΔV <sub>Fluid,ges</sub> Bereich / ml	V <sub>GB,N</sub> Nml	V <sub>GB,1</sub> * ml
F1_LS_a4_S30_E_1	GBK2	1+2+3	14.06.2012	14:50:32	14:51:04	20	20	52		248,6108	98,3438
F1_LS_a4_S30_E_1	GBK3	1+2+3	15.06.2012	09:45:54	09:46:40	20	20	50		260,3185	101,4108
F1_SS30_2	GBK1	3	18.10.2012	20:06:23	20:07:24	20	20	1330	1330-1260	438,991	173,7747
F1_SS30_2	GBK1	1a	18.10.2012	20:24:32	20:29:02	30	20	5	5	55,4802	16,3411
F1_SS30_2	GBK1	1	18.10.2012	20:34:40	20:35:40	30	20	1130	1130-5	13725,5127	4150,2633
F1_SS30_2	GBK1	2	18.10.2012	20:06:23	20:07:24	30	20	1260	1260-1130	1170,8953	366,6809
F1_LS_a4_2	GBK1	3	19.10.2012	15:02:26	15:03:10	20	20	940	940-240	4649,167	1843,2807
F1_LS_a4_2	GBK1	1a	19.10.2012	15:12:28	15:13:36	20	20	5	5	41,9053	12,2954
F1_LS_a4_2	GBK1	1	19.10.2012	15:17:56	15:20:47	20	20	210	210-5	2095,7831	631,3267
F1_LS_a4_2	GBK1	2	19.10.2012	15:24:30	15:25:35	40	20	240	240-210	301,5739	94,0704
F1_LS_a4_S30_2	GBK1	3	19.10.2012	17:09:22	17:10:08	60	20	680	680-580	666,9119	264,8035
F1_LS_a4_S30_2	GBK1	1a	19.10.2012	17:14:48	17:15:08	30	20	5	5	50,1947	14,7273
F1_LS_a4_S30_2	GBK1	1	19.10.2012	17:17:41	17:20:36	30	20	540	540-5	5201,5074	1566,8846
F1_LS_a4_S30_2	GBK1	2	19.10.2012	17:25:14	17:26:50	30	20	580	580-540	394,1851	122,9621
F1_LS_a4_S30_2	GBK1	3	23.10.2012	14:41:50	14:43:45	20	20	1310	1310-1100	1416,6051	561,4521
F1_SS30_3	GBK1	1a	23.10.2012	14:49:07	14:49:37	30	20	5	5	110,2113	32,1405
F1_SS30_3	GBK1	1	23.10.2012	14:55:09	14:56:29	30	20	1095	1095-5	10413,1258	3117,6832
F1_SS30_3	GBK1	2	23.10.2012	15:01:35	15:02:50	30	20	1100	1100-1095	49,9408	15,4835
F1_SS30_E_3	GBK1	3	23.10.2012	18:03:53	18:06:32	20	20	1300	1300-1100	1211,526	482,2986
F1_SS30_E_3	GBK1	1a	23.10.2012	18:14:33	18:15:26	30	20	5	5	50,6267	14,7625
F1_SS30_E_3	GBK1	1	23.10.2012	18:19:39	18:21:12	30	20	980	980-5	9743,271	2916,8175
F1_SS30_E_3	GBK1	2	23.10.2012	18:27:58	18:28:49	30	20	1100	1100-980	1256,4955	389,5121
F1_SS30_E_3	GBK2	3	23.10.2012	21:37:33	21:38:51	20	20	1175	1175-1000	1071,8108	432,4814
F1_SS30_E_3	GBK2	1a	23.10.2012	21:44:37	21:45:42	30	20	5	5	48,5234	14,1454
F1_SS30_E_3	GBK2	1	23.10.2012	21:50:24	21:52:57	30	20	915	915-5	9937,8896	2974,2854
F1_SS30_E_3	GBK2	2	23.10.2012	21:59:27	22:01:00	30	20	1000	1000-915	855,5919	265,1688
F1_SS30_E_3	GBK3	3	24.10.2012	10:08:53	10:09:19	20	20	875	875-750	833,4	331,2717
F1_SS30_E_3	GBK3	1a	24.10.2012	10:15:56	10:16:52	10	20	32	32	354,3424	108,595
F1_SS30_E_3	GBK3	1	24.10.2012	10:37:34	10:38:52	20	20	730	730-32	8085,4297	2545,1339
F1_SS30_E_3	GBK3	2	24.10.2012	10:44:04	10:45:25	30	20	750	750-730	192,4681	62,7412
F1_SS30_E_3	GBK4	3	24.10.2012	14:45:29	14:46:48	20	20	715	715-530	1354,9228	541,2821
F1_SS30_E_3	GBK4	1a	24.10.2012	14:55:57	14:56:35	12	20	6	6	75,9765	23,2717

C Anhang - Vergleich von Befülltechnologien und Wirksamkeit von Entgasern

Versuch	Name_GBK	Bereich	Datum dd.mm.YYYY	T <sub>2</sub> Ende hh:mm:ss	T <sub>1</sub> *Anfang hh:mm:ss	ΔT <sub>2</sub> s	ΔT <sub>1</sub> * s	ΔV <sub>Fluid,ges</sub> ml	ΔV <sub>Fluid,ges</sub> Bereich / ml	V <sub>GB,N</sub> Nml	V <sub>GB,1</sub> * ml
F1_SS30_E_3	GBK4	1	24.10.2012	15:01:43	15:03:44	30	20	465	465-6	6043,7013	1900,255
F1_SS30_E_3	GBK4	2	24.10.2012	15:13:48	15:14:50	20	20	530	530-465	782,8304	254,7768
F1_SS30_E_3	GBK5	3	25.10.2012	09:36:08	09:36:38	20	20	445	445-400	297,3866	118,3585
F1_SS30_E_3	GBK5	1a	25.10.2012	09:40:46	09:41:00	30	20	5	5	54,4727	16,369
F1_SS30_E_3	GBK5	1	25.10.2012	09:44:11	09:45:05	30	20	400	400-5	4381,7652	1351,7972
F1_SS30_E_3	GBK5	2	25.10.2012	09:51:46	09:52:38	30	20	400	400-400	0	0
F1_SS30_E_3	GBK6	3	25.10.2012	16:24:39	16:25:33	20	20	315	315-275	264,0456	106,2194
F1_SS30_E_3	GBK6	1a	25.10.2012	16:29:11	16:29:27	20	20	5	5	48,1002	14,3805
F1_SS30_E_3	GBK6	1	25.10.2012	16:38:34	16:39:27	20	20	265	265-5	2909,9803	893,4135
F1_SS30_E_3	GBK6	2	25.10.2012	16:33:02	16:33:58	20	20	275	275-265	104,2136	33,1307
F1_SS30_E_3	GBK7	3	25.10.2012	21:26:09	21:26:47	20	20	245	245-195	310,6322	125,3699
F1_SS30_E_3	GBK7	1a	25.10.2012	21:30:24	21:30:46	20	20	4,8	4,8	51,2181	15,2473
F1_SS30_E_3	GBK7	1	25.10.2012	21:34:44	21:35:20	20	20	195	195-4,8	1971,2273	602,4359
F1_SS30_E_3	GBK7	2	25.10.2012	21:40:44	21:41:18	20	20	195	195-195	0	0
F1_SS30_E_3	GBK8	3	26.10.2012	10:11:52	10:12:30	20	20	100	100-67	192,2175	77,7971
F1_SS30_E_3	GBK8	1a	26.10.2012	10:15:49	10:16:15	20	20	4,9	4,9	44,132	13,0315
F1_SS30_E_3	GBK8	1	26.10.2012	10:22:24	10:24:09	20	20	67	67-4,9	631,6237	191,4333
F1_SS30_E_3	GBK8	2	26.10.2012	10:28:54	10:31:05	20	20	67	67-67	0	0
F1_SS30_E_3	GBK9	3	26.10.2012	16:10:46	16:12:12	20	20	5	5-67	-475,554	-193,2291
F1_SS30_E_3	GBK9	1a	26.10.2012	16:16:32	16:17:00	20	20	36	36	303,4174	89,389
F1_SS30_E_3	GBK9	1	26.10.2012	16:20:45	16:22:48	20	20	36	36-36	0	0
F1_SS30_E_3	GBK9	2	26.10.2012	16:25:49	16:26:56	20	20	67	67-36	376,1781	117,8082
F1_SS30_E_3	GBK10	3	27.10.2012	16:17:05	16:19:56	20	20	38	38-14	132,9217	54,1783
F1_SS30_E_3	GBK10	1a	27.10.2012	16:24:40	16:25:23	40	20	3,8	3,8	37,5696	10,9314
F1_SS30_E_3	GBK10	1	27.10.2012	16:29:56	16:30:49	40	20	11	11-3,8	84,1166	25,1256
F1_SS30_E_3	GBK10	2	27.10.2012	16:37:19	16:41:02	40	20	14	14-11	30,8312	9,5363
F1_SS30_E_3	GBK11	3	01.11.2012	09:23:14	09:23:32	20	20	42	42-12,4	167,9647	65,9003
F1_SS30_E_3	GBK11	1a	01.11.2012	09:31:53	09:32:35	20	40	3,6	3,6	34,9367	10,5228
F1_SS30_E_3	GBK11	1	01.11.2012	09:36:35	09:37:29	20	40	10	10-3,6	66,2735	20,4917
F1_SS30_E_3	GBK11	2	01.11.2012	09:42:19	09:43:55	20	60	12,4	12,4-10	26,6909	8,5447
F1_SZ30_1	GBK1	3	01.11.2012	19:23:24	19:25:13	20	20	110	110-45	375,5813	148,2488
F1_SZ30_1	GBK1	1a	01.11.2012	19:29:10	19:29:32	30	20	4	4	36,8715	10,9916

Versuch	Name_GBK	Bereich	Datum	T <sub>2</sub> Ende hh:mm:ss	T <sub>1</sub> *Anfang hh:mm:ss	ΔT <sub>2</sub> s	ΔT <sub>1</sub> * s	ΔV <sub>Fluid,ges</sub> ml	ΔV <sub>Fluid,ges</sub> ml	V <sub>GB,N</sub> Nml	V <sub>GB,1*</sub> ml
F1_SZ30_1	GBK1	1	01.11.2012	19:33:48	19:34:40	20	20	35	35-4	269,9735	82,6138
F1_SZ30_1	GBK1	2	01.11.2012	19:39:06	19:40:41	40	20	45	45-35	87,0225	27,578
F1_SZ30_2	GBK1	3	13.11.2012	19:11:19	19:12:11	20	20	96	96-18	500,1914	196,8289
F1_SZ30_2	GBK1	1a	13.11.2012	19:15:29	19:16:37	60	20	4,2	4,2	41,4537	12,1205
F1_SZ30_2	GBK1	1	13.11.2012	19:24:28	19:24:42	20	20	16	16-4,2	102,5074	30,7665
F1_SZ30_2	GBK1	2	13.11.2012	19:28:50	19:29:34	40	20	18	18-16	21,3167	6,6248
F2_SS30_2	GBK1	3	11.12.2012	17:18:54	17:20:41	20	20	1250	1250-248	3874,9413	2385,9892
F2_SS30_2	GBK1	1a	11.12.2012	17:33:52	17:34:26	20	20	3	3	45,0135	11,6469
F2_SS30_2	GBK1	1	11.12.2012	17:43:58	17:45:55	20	20	88	88-3	1523,8846	402,6649
F2_SS30_2	GBK1	2	11.12.2012	18:01:00	18:02:33	20	20	248	248-88	1218,1222	534,1942
F2_SS30_3	GBK1	3	13.12.2012	18:18:05	18:19:24	20	20	1480	1480-242	4202,5123	2720,9248
F2_SS30_3	GBK1	1a	13.12.2012	18:24:11	18:25:28	20	20	4	4	66,4117	18,0592
F2_SS30_3	GBK1	1	13.12.2012	18:28:57	18:30:18	20	20	226	226-4	3389,7589	940,4838
F2_SS30_3	GBK1	2	13.12.2012	18:37:57	18:39:01	20	20	242	242-226	107,8291	49,5472
F2_SS30_4	GBK1	3	17.12.2012	17:18:33	17:19:20	20	20	640	640-230	1466,672	921,0924
F2_SS30_4	GBK1	1a	17.12.2012	17:23:53	17:24:01	15	20	3	3	26,0772	6,8779
F2_SS30_4	GBK1	1	17.12.2012	17:28:57	17:29:48	8	20	43	43-3	613,8356	165,1986
F2_SS30_4	GBK1	2	17.12.2012	17:37:39	17:38:57	20	20	230	230-43	1144,1145	510,0691
F2_SS30_E_4	GBK1	3	17.12.2012	21:13:09	21:14:30	20	20	600	600-59	2074,9219	1305,1937
F2_SS30_E_4	GBK1	1a	17.12.2012	21:22:47	21:23:21	20	20	4	4	70,2895	18,5605
F2_SS30_E_4	GBK1	1	17.12.2012	21:29:09	21:30:14	10	20	16	16-4	212,1102	57,1403
F2_SS30_E_4	GBK1	2	17.12.2012	21:43:27	21:44:27	20	20	59	59-16	330,458	147,366
F2_SS30_E_4	GBK2	3	18.12.2012	07:45:24	07:48:25	20	20	360	360-66	1111,2884	700,0993
F2_SS30_E_4	GBK2	1a	18.12.2012	07:51:22	07:51:58	20	20	3	3	34,4758	9,134
F2_SS30_E_4	GBK2	1	18.12.2012	07:54:15	07:54:55	20	20	11	11-3	115,2482	31,1635
F2_SS30_E_4	GBK2	2	18.12.2012	08:04:04	08:05:01	20	20	66	66-11	321,3942	143,8904
F2_SS30_E_4	GBK3	3	18.12.2012	16:07:32	16:08:21	20	20	192	192-32	650,4972	410,3433
F2_SS30_E_4	GBK3	1a	18.12.2012	16:12:14	16:12:50	20	20	3	3	60,9379	16,1713
F2_SS30_E_4	GBK3	1	18.12.2012	16:16:46	16:16:56	14	20	10,5	10,5-3	76,3559	20,6844
F2_SS30_E_4	GBK3	2	18.12.2012	16:25:05	16:25:15	20	20	32	32-10,5	138,2038	62,0496
F2_SS30_E_4	GBK4	3	19.12.2012	13:31:40	13:31:54	20	20	75	75-15	138,765	95,392
F2_SS30_E_4	GBK4	1a	19.12.2012	13:36:44	13:37:12	20	20	3,5	3,5	39,8699	11,437

Versuch	Name_GBK	Bereich	Datum	T <sub>2</sub> Ende hh:mm:ss	T <sub>1</sub> *,Anfang hh:mm:ss	ΔT <sub>2</sub> s	ΔT <sub>1</sub> * s	ΔV <sub>Fluid,ges</sub> ml	ΔV <sub>Fluid,ges</sub> ,Bereich / ml	V <sub>GB,N</sub> Nml	V <sub>GB,1</sub> * ml
F2_SS30_E_4	GBK4	1	19.12.2012	13:41:16	13:41:24	20	20	5,5	5,5-3,5	17,0625	4,9865
F2_SS30_E_4	GBK4	2	19.12.2012	13:53:47	13:54:19	20	20	15	15-5,5	62,7842	30,3045
F2_SS30_E_4	GBK5	3	21.12.2012	13:15:02	13:15:16	20	20	36	36-12	56,2073	35,1502
F2_SS30_E_4	GBK5	1a	21.12.2012	13:17:37	13:17:49	20	20	3,5	3,5	58,2326	15,2999
F2_SS30_E_4	GBK5	1	21.12.2012	13:20:36	13:21:00	20	20	5	5-3,5	23,354	6,2635
F2_SS30_E_4	GBK5	2	21.12.2012	13:29:54	13:30:22	20	20	12	12-5	47,0758	20,923
F2_LS_a4_4	GBK1	3	14.01.2013	15:03:58	15:06:41	30	20	1760	1760-310	6241,5588	3850,0992
F2_LS_a4_4	GBK1	1a	14.01.2013	15:09:36	15:10:10	20	20	13	13	235,7864	61,1469
F2_LS_a4_4	GBK1	1	14.01.2013	15:12:29	15:13:11	10	20	133	133-13	2128,03	563,4153
F2_LS_a4_4	GBK1	2	14.01.2013	15:30:30	15:31:30	20	20	310	310-133	1292,2528	567,4063
F2_LS_a4_S30_4	GBK1	3	14.01.2013	17:02:53	17:04:04	20	20	310	310-198	434,2433	267,9715
F2_LS_a4_S30_4	GBK1	1a	14.01.2013	17:07:15	17:07:45	20	20	6	6	104,3643	27,049
F2_LS_a4_S30_4	GBK1	1	14.01.2013	17:11:41	17:12:40	10	20	56	56-6	880,9139	233,1043
F2_LS_a4_S30_4	GBK1	2	14.01.2013	17:19:53	17:20:43	20	20	198	198-56	1033,3242	453,5211
F2_LS_a4_S30_E_4	GBK1	3	15.01.2013	09:13:41	09:15:08	30	20	170	170-57	395,2257	247,0159
F2_LS_a4_S30_E_4	GBK1	1a	15.01.2013	09:17:47	09:18:55	20	20	3,5	3,5	58,4906	15,3544
F2_LS_a4_S30_E_4	GBK1	1	15.01.2013	09:20:58	09:23:23	12	20	35	35-3,5	464,9865	124,5985
F2_LS_a4_S30_E_4	GBK1	2	15.01.2013	09:30:52	09:33:43	18	20	57	57-35	126,5312	56,1853
F2_LS_a4_S30_E_4	GBK2	3	15.01.2013	17:57:02	17:58:22	16	20	124	124-59	212,353	133,0281
F2_LS_a4_S30_E_4	GBK2	1a	15.01.2013	18:00:41	18:02:18	16	20	4	4	62,3325	16,4101
F2_LS_a4_S30_E_4	GBK2	1	15.01.2013	18:08:32	18:09:28	10	20	12	12-4	121,8784	32,7385
F2_LS_a4_S30_E_4	GBK2	2	15.01.2013	18:20:20	18:21:09	16	20	59	59-12	314,9496	140,151
F2_LS_a4_S30_E_4	GBK3	3	16.01.2013	09:19:35	09:20:24	30	20	92	92-48	127,5849	91,4766
F2_LS_a4_S30_E_4	GBK3	1a	16.01.2013	09:22:48	09:23:07	30	20	4,5	4,5	50,0668	14,8055
F2_LS_a4_S30_E_4	GBK3	1	16.01.2013	09:25:50	09:26:12	30	20	11	11-4,5	83,3204	25,0792
F2_LS_a4_S30_E_4	GBK3	2	16.01.2013	09:36:42	09:37:16	20	20	48	48-11	245,6969	121,8925
F2_LS_a4_S30_E_4	GBK4	3	17.01.2013	12:45:09	12:45:51	40	20	45	45-24,5	55,326	34,9789
F2_LS_a4_S30_E_4	GBK4	1a	17.01.2013	12:48:04	12:48:32	24	20	3,5	3,5	61,0154	16,2114
F2_LS_a4_S30_E_4	GBK4	1	17.01.2013	12:50:41	12:52:09	24	20	7,5	7,5-3,5	56,939	15,4399
F2_LS_a4_S30_E_4	GBK4	2	17.01.2013	12:59:16	12:59:56	30	20	24,5	24,5-7,5	125,6804	56,4303
F2_LS_a4_S30_E_4	GBK5	3	18.01.2013	13:10:20	13:10:57	30	20	49	49-22	64,607	40,8786
F2_LS_a4_S30_E_4	GBK5	1a	18.01.2013	13:13:50	13:14:36	24	20	3,5	3,5	61,9218	16,4701

Versuch	Name_GBK	Bereich	Datum	T <sub>2</sub> Ende hh:mm:ss	T <sub>1</sub> *Anfang hh:mm:ss	ΔT <sub>2</sub> s	ΔT <sub>1</sub> * s	ΔV <sub>Fluid,ges</sub> ml	ΔV <sub>Fluid,ges</sub> Bereich / ml	V <sub>GB,N</sub> Nml	V <sub>GB,1</sub> * ml
F2_LS_a4_S30_E_4	GBK5	1	18.01.2013	13:17:41	13:18:07	20	20	7,5	7,5-3,5	62,777	17,0433
F2_LS_a4_S30_E_4	GBK5	2	18.01.2013	13:22:31	13:23:19	30	20	22	22-7,5	110,393	49,6627
F2_LS_a4_3	GBK1	3	08.01.2013	15:28:16	15:33:10	30	20	1860	1860-212	6091,474	3767,9548
F2_LS_a4_3	GBK1	1a	08.01.2013	15:34:43	15:35:39	20	20	17	17	275,7532	71,63
F2_LS_a4_3	GBK1	1	08.01.2013	15:41:03	15:41:51	20	20	116	116-17	1507,878	399,7682
F2_LS_a4_3	GBK1	2	08.01.2013	15:47:29	15:49:22	12	20	212	212-116	677,7259	297,9374
F2_LS_a4_S30_3	GBK1	3	08.01.2013	17:32:46	17:33:46	40	20	420	420-111	1149,4915	710,3928
F2_LS_a4_S30_3	GBK1	1a	08.01.2013	17:35:23	17:36:35	12	20	6,5	6,5	110,7221	28,7379
F2_LS_a4_S30_3	GBK1	1	08.01.2013	17:40:31	17:41:27	14	20	66	66-6,5	884,8114	234,3985
F2_LS_a4_S30_3	GBK1	2	08.01.2013	17:47:39	17:48:12	20	20	111	111-66	264,5003	116,1982
F2_SZ30_2	GBK1	3	23.01.2013	17:01:24	17:02:17	30	20	290	290-145	561,0129	345,6669
F2_SZ30_2	GBK1	1a	23.01.2013	17:04:41	17:05:12	24	20	4,5	4,5	85,739	22,1685
F2_SZ30_2	GBK1	1	23.01.2013	17:08:21	17:08:49	30	20	11	11-4,5	96,2722	25,4148
F2_SZ30_2	GBK1	2	23.01.2013	17:15:11	17:16:00	24	20	145	145-11	1009,68	442,1913
F2_SS30_5	GBK1	3	10.01.2013	15:26:46	15:28:57	20	20	325	325-202	450,461	288,8489
F2_SS30_5	GBK1	1a	10.01.2013	15:31:40	15:36:20	40	20	4,5	4,5	73,8276	19,8822
F2_SS30_5	GBK1	1	10.01.2013	15:35:34	15:36:20	30	20	40	40-4,5	556,1992	152,8711
F2_SS30_5	GBK1	2	10.01.2013	15:48:35	15:49:57	28	20	202	202-40	1100,5556	500,1528
F2_LS_a4_2	GBK1	3	07.01.2013	18:16:49	18:20:57	30	20	1400	1400-1353	147,0104	91,1067
F2_LS_a4_2	GBK1	1a	07.01.2013	18:23:46	18:25:40	10	20	15	15	270,7859	70,5207
F2_LS_a4_2	GBK1	1	07.01.2013	18:27:47	18:28:50	12	20	120	120-15	1744,764	463,8831
F2_LS_a4_2	GBK1	2	07.01.2013	18:35:18	18:37:29	40	20	1353	1353-120	8442,6879	3722,5911
F2_LS_a4_S30_2	GBK1	3	07.01.2013	20:38:53	20:40:08	60	20	360	360-284	275,1128	170,3976
F2_LS_a4_S30_2	GBK1	1a	07.01.2013	20:43:27	20:44:20	30	20	6	6	89,9445	23,4057
F2_LS_a4_S30_2	GBK1	1	07.01.2013	20:47:15	20:47:55	30	20	23	23-6	299,8425	79,6561
F2_LS_a4_S30_2	GBK1	2	07.01.2013	20:57:33	20:59:19	40	20	284	284-23	1801,9702	793,6802
F2_SZ30_1	GBK1	3	22.01.2013	16:05:00	16:06:00	30	20	290	290-145	542,183	336,9222
F2_SZ30_1	GBK1	1a	22.01.2013	16:10:00	16:11:00	24	20	4,5	4,5	65,8642	17,1778
F2_SZ30_1	GBK1	1	22.01.2013	16:12:00	16:13:00	30	20	11	11-4,5	105,9161	28,202
F2_SZ30_1	GBK1	2	22.01.2013	16:20:00	16:21:00	24	20	145	145-11	870,369	384,2368

C.3.3 Feldanlage 3

Tabelle C.8: Ergebnisse der Gasanalytik, Befüll- und Entgasungsversuche an Feldanlage 3

Versuch	Datum	CO <sub>2</sub> mgO <sub>2</sub> /LM	CN <sub>2</sub> mgN <sub>2</sub> /LM	t <sub>u</sub> °C	p <sub>u</sub> bar	A <sub>ArO<sub>2</sub></sub> Luft mm <sup>2</sup>	A <sub>N<sub>2</sub></sub> Luft mm <sup>2</sup>	Flasche	m <sub>Probe</sub> kg	A <sub>ArO<sub>2</sub></sub> Probe mm <sup>2</sup>	A <sub>N<sub>2</sub></sub> Probe mm <sup>2</sup>	p <sub>Probe</sub> bar	p <sub>u</sub> bar
F3_IZ	19.02.2013	6,5725	16,1902	22	1004	208276	777941	3	1322,5	6636	19445	2,55	1
F3_Fass_1	20.02.2013	2,3182	10,8112	22	1004	208276	777941	6	1316,3	2674	14802	2,75	1
F3_LS_1	20.02.2013	1,8205	13,4597	22	1004	208276	777941	7	1438,2	2592	22654	3,1	1
F3_LS_SE_1	21.02.2013	9,6192	27,4696	22	1004	208276	777941	8	1237,4	11157	37814	2,75	1
F3_LS_SE_E_1	27.02.2013	5,1548	18,9537	22	992	208102	777084	6	1291,7	5506	24059	2,7	1
F3_Fass_2	27.02.2013	3,8213	14,3823	22	992	208102	777084	7	1383,6	4527	20213	2,8	1
F3_LS_2	27.02.2013	6,1823	17,8565	22	992	208102	777084	8	1280,6	8637	29500	3,1	1
F3_LS_SE_2	28.02.2013	10,1326	28,8886	22	992	208102	777084	3	1380,8	12693	42887	2,9	1
F3_LS_SE_E_2	06.03.2013	0,5392	17,3828	23,5	981	207660	773288	5	1125,0	444	17027	2,2	1

Tabelle C.9: Messergebnisse und Auswertung der Gasblasenkontrolle für die Versuche an der Feldanlage 3

Versuch	Name_GBK	Bereich	Datum dd.mm.YYYY	T <sub>2,Ende</sub> hh:mm:ss	T <sub>1*,Anfang</sub> hh:mm:ss	ΔT <sub>2</sub> s	ΔT <sub>1*</sub> s	ΔV <sub>Fluid,ges</sub> ml	ΔV <sub>Fluid,ges</sub> ml	V <sub>GB,N</sub> Niml	V <sub>GB,1*</sub> ml
F3_IZ	GBK1	1	19.02.2013	16:31:12	16:31:34	20	20	818	818	4502,7361	1355,6708
F3_IZ	GBK1	2	19.02.2013	17:56:00	17:35:00	60	60	137000	137000-818	135421,2518	88497,8017
F3_LS_1	GBK1	2	20.02.2013	17:08:02	17:12:21	60	60	80300		339814,139	216904,2409
F3_LS_S_1	GBK1A	2	20.02.2013	20:14:36	20:16:38	30	20	67100		309273,5308	199936,5582
F3_LS_S_1	GBK1B	2	20.02.2013	20:28:33	20:31:20	60	20	73700		335850,993	216363,0071
F3_LS_SE_1	GBK1	1	21.02.2013	15:46:54	15:47:18	40	20	220	220	2618,4692	808,2586
F3_LS_SE_1	GBK1B	1	21.02.2013	15:48:37	15:48:59	12	20	230	230	2717,5293	844,8403
F3_LS_SE_1	GBK1	2	21.02.2013	16:04:25	16:06:43	60	20	46300	46300-220	169670,4796	111860,3725
F3_LS_SE_E_1	GBK1	2	22.02.2013	12:29:21	12:31:25	30	20	40800		154250,7427	101169,7503
F3_LS_SE_E_1	GBK1	1	27.02.2013	15:22:38	15:23:41	30	20	465	465	5704,6118	1708,4604

Versuch	Name_GBK	Bereich	Datum	T <sub>2</sub> Ende hh:mm:ss	T <sub>1</sub> :Anfang hh:mm:ss	ΔT <sub>2</sub> s	ΔT <sub>1</sub> * s	ΔV <sub>Fluid,ges</sub> ml	ΔV <sub>Fluid,ges,Bereich</sub> / ml	V <sub>GB,N</sub> Nlml	V <sub>GB,1</sub> * ml
F3_LS_SE_E_1	GBK1B	1	27.02.2013	15:27:02	15:27:40	20	20	484	484	5721,7474	1712,9727
F3_LS_SE_E_1	GBK2A	2	27.02.2013	15:40:59	15:43:10	60	20	30300		115590,3032	74962,5077
F3_LS_SE_E_1	GBK2B	2	27.02.2013	15:52:34	16:00:07	60	20	29400		113654,7439	73706,2288
F3_LS_2	GBK1A	2	27.02.2013	20:55:52	20:57:41	24	20	31600		144973,2585	92465,884
F3_LS_2	GBK1B	2	27.02.2013	21:07:45	21:15:40	60	20	36600		149478,7797	96297,8978
F3_LS_S_2	GBK1	2	28.02.2013	15:42:45	15:47:03	60	20	33000		132170,4353	86366,2522
F3_LS_SE_2	GBK1B	2	28.02.2013	16:12:02	16:15:38	60	20	28500		110834,3593	72614,8491
F3_LS_SE_2	GBK1C	2	28.02.2013	16:28:28	16:33:24	60	20	26800		100476,7147	65959,4749
F3_LS_SE_E_2	GBK1A	2	01.03.2013	08:45:22	08:50:52	40	20	21500		82410,2558	53412,5755
F3_LS_SE_E_2	GBK1B	2	01.03.2013	08:58:49	09:03:00	60	20	22600		87313,6926	56611,5712
F3_LS_SE_E_2	GBK2A	2	06.03.2013	16:41:26	16:42:40	20	10	7300		24375,4137	17893,0501
F3_LS_SE_E_2	GBK2B	2	06.03.2013	16:58:24	16:59:55	20	20	7500		24268,5883	17651,1737