

Prüfung von Mineralölen und verwandten Erzeugnissen
Bestimmung der Thermostabilität von ungebrauchten Wärmeträgermedien

DIN
51528

ICS 75.080

Ersatz für
DIN V 51528 : 1989-01

Deskriptoren: Mineralöl, Mineralölprodukt, Thermostabilität, Wärmeträger, Prüfung

Testing of mineral oils and related products —

Determination of thermostability of unused heat transfer fluids

Essais des huiles minérales et des produits connexes —

Détermination de la stabilité thermique des fluides de transfert de chaleur non utilisés

Vorwort

Die vorliegende Norm wurde vom Arbeitsausschuß NMP 661 „Prüfung von Schmierölen, sonstigen Ölen und Paraffinen“ im Fachausschuß Mineralöl- und Brennstoffnormung (FAM) des Normenausschusses Materialprüfung (NMP) ausgearbeitet.

Änderungen

Gegenüber DIN V 51528 : 1989-01 wurden folgende Änderungen vorgenommen:

— Die Festlegungen wurden sachlich und redaktionell überarbeitet.

Frühere Ausgaben

DIN V 51528: 1989-01

1 Anwendungsbereich

Das Prüfverfahren nach dieser Norm dient zur Bestimmung der Thermostabilität ungebrauchter Wärmeträgermedien Q (im folgenden Text kurz Wärmeträger genannt) nach DIN 51522.

Das Verfahren ist auf Wärmeträger anwendbar, die zur Übertragung von Wärme auch bei Temperaturen oberhalb ihrer Siedetemperatur bei Atmosphärendruck eingesetzt werden.

Das Verfahren erfaßt im Labormaßstab unter den in dieser Norm festgelegten Bedingungen die stoffliche Veränderung der Wärmeträger als Folge von Wärmezufuhr, abhängig von Temperatur und Einwirkungsdauer. Die Ergebnisse geben Aufschluß über die Beständigkeit der verschiedenen Wärmeträger unterschiedlicher Struktur gegenüber Wärmebeanspruchung bei der für den jeweiligen Anwendungsfall festgelegten Prüftemperatur und Prüfdauer.

Die Anwendbarkeit der Norm auf siliciumorganische, flüssige Wärmeträger wurde nicht geprüft.

Die Ergebnisse hängen sehr stark von den Prüfbedingungen ab. Ein Vergleich der Prüfergebnisse von verschiedenen Labors ist nicht zulässig (siehe Anhang B). Eine Übertragung der Ergebnisse auf das Verhalten der Wärmeträger in einer technischen Wärmeübertragungs-

anlage ist nicht möglich, weil der Wärmeträger in den Anlagen einer Vielzahl zusätzlicher Einflußgrößen ausgesetzt ist. Wechselwirkungen mit den Werkstoffen der Anlage, Verunreinigungen, Wärmestau bei Behinderung der Strömungsverhältnisse, die Temperaturverteilung im Wärmeträgerkreislauf und andere Faktoren können zu einer Veränderung des Wärmeträgers führen.

Das Verfahren nach dieser Norm liefert jedoch grundsätzlich Hinweise auf das Verhalten eines Wärmeträgers und kann als Hilfsmittel für die Entscheidungsfindung zum optimalen Einsatz des Produktes ergänzend hinzugezogen werden.

2 Normative Verweisungen

Diese Norm enthält durch datierte oder undatierte Verweisungen Festlegungen aus anderen Publikationen. Diese normativen Verweisungen sind an den jeweiligen Stellen im Text zitiert, und die Publikationen sind nachstehend aufgeführt. Bei datierten Verweisungen gehören spätere Änderungen oder Überarbeitungen dieser Publikationen nur zu dieser Norm, falls sie durch Änderung oder Überarbeitung eingearbeitet sind. Bei undatierten Verweisungen gilt die letzte Ausgabe der in Bezug genommenen Publikation.

Fortsetzung Seite 2 bis 7

Normenausschuß Materialprüfung (NMP) im DIN Deutsches Institut für Normung e.V.
Fachausschuß Mineralöl- und Brennstoffnormung (FAM) des NMP

DIN 51435

Prüfung von Mineralölerzeugnissen — Bestimmung des Siedeverlaufs — Gaschromatographisches Verfahren

DIN 51522

Wärmeträgermedien Q — Anforderungen, Prüfung

DIN ISO 3585

Borosilicatglas 3.3 — Eigenschaften; Identisch mit ISO 3585 : 1991

3 Definitionen

Für die Anwendung dieser Norm gelten folgende Definitionen:

3.1 Thermostabilität

Die Beständigkeit eines Wärmeträgers gegenüber Wärmebeanspruchung in Abhängigkeit von der Prüftemperatur und der Prüfdauer.

ANMERKUNG: Mit steigender Temperatur werden Wärmeträger zunehmend stofflich verändert. Durch Reaktionen und Umlagerungen können gasförmige, niedrig- und hochsiedende sowie unverdampfbare Folgeprodukte gebildet werden. Art und Gehalt der Reaktionsprodukte verändern die Gebrauchseigenschaften eines Wärmeträgers.

3.2 Gasförmige Zersetzungsprodukte (G)

Die Stoffe, deren Siedetemperatur bei Normaldruck unterhalb der Raumtemperatur liegen, z. B. Wasserstoff und Methan.

3.3 Niedrigsieder (N)

Die Stoffe des thermisch belasteten Wärmeträgers, deren Siedetemperaturen unterhalb des Siedebeginns (SB)¹⁾ des reinen, ungebrauchten Wärmeträgers liegen.

3.4 Hochsieder (H)

Die Stoffe eines thermisch belasteten Wärmeträgers, deren Siedetemperaturen oberhalb des Siedepunktes (SE)¹⁾ des ungebrauchten Wärmeträgers liegen, die aber noch mit klassischen Trennverfahren vom Wärmeträger abdestilliert werden können.

3.5 Unverdampfbare Zersetzungsprodukte (U)

Die Stoffe eines thermisch belasteten Wärmeträgers, von denen die verdampfbaren Anteile durch destillative Verfahren abgetrennt werden. Sie werden als Rückstand in einer Kugelrohrdestillationsapparatur quantitativ erfaßt.

4 Prinzip

Zur Beurteilung der Thermostabilität sind die Massenanteile an Hoch- und Niedrigsiedern zusammen mit den gasförmigen und unverdampfbaren Zersetzungsprodukten des getemperten, d. h. wärmebeanspruchten, Wärmeträgers in ihrer Gesamtheit als Zersetzungsgrad zu erfassen. Der Massenanteil der gasförmigen Reaktionsprodukte ist in diesem Zusammenhang in der Regel vernachlässigbar (siehe 6.5; Aufzählung 1).

Der zu prüfende Wärmeträger wird in eine Ampulle aus Borosilicatglas eingeschmolzen oder in ein Prüfgefäß aus nichtrostendem Stahl eingefüllt und gasdicht verschlossen. Die Glasampullen werden aus Sicherheitsgründen in

ein metallisches Schutzrohr eingeführt. Die Glasampulle im Schutzrohr oder das Prüfgefäß werden über eine festgelegte Zeitspanne bei Prüftemperatur ± 1 K getempert. Die Prüftemperatur ist vorteilhaft im oberen Anwendungsbereich des einzelnen Wärmeträgers anzusetzen.

Für jede Prüfung ist jeweils ein ungebrauchter Wärmeträger zu verwenden.

Nach Abschluß der Temperung und Öffnen der Glasampullen bzw. Prüfgefäße, wird der Massenanteil an Niedrig- und Hochsiedern der Prüfsubstanz durch Gaschromatographie in Anlehnung an DIN 51435 bestimmt. In einer Kugelrohrdestillationsapparatur werden separat die unverdampfbaren Anteile ermittelt, die durch Gaschromatographie nicht erfaßt werden können.

Die Prüfergebnisse der getemperten Proben werden mit denen des ungebrauchten Wärmeträgers verglichen.

5 Geräte und Prüfmittel

Übliche Laborgeräte und zusätzlich folgende Prüfgeräte und Hilfsmittel:

- a) Temperiergerät
 - Wärmeschrank mit einer Fehlergrenze von ± 1 K.
 - Das verwendete Temperiergerät muß grundsätzlich so beschaffen sein, daß eine sichere Lagerung des Wärmeträgers und somit Personenschutz gegeben sind.
- b) Prüfbehälter

Glasampulle aus Borosilicatglas 3.3 nach DIN ISO 3585 mit einem Volumen von mindestens 5 ml mit verschließbarem Schutzrohr aus Stahl oder einem anderen geeigneten metallischen Werkstoff zur Aufnahme der Glasampulle
oder
gasdicht verschließbares Prüfgefäß aus nichtrostendem Stahl
- c) Stickstoff in Druckgasflasche mit einem Massenanteil $w(\text{N}_2) \geq 99,99\%$
- d) Gaschromatograph in Anlehnung an DIN 51435
- e) Kugelrohrdestillationsapparatur²⁾
- f) Dewargefäß mit einer Kältemischung aus Aceton oder Isopropanol und Trockeneis

6 Arbeitsablauf

6.1 Versuchsvorbereitung

Der zu prüfende Wärmeträger wird bei Raumtemperatur in eine saubere, trockene Glasampulle bzw. das gereinigte, trockene, metallische Prüfgefäß eingewogen. Der Wärmeträger sollte etwa die Hälfte des Raumvolumens ausfüllen. Aus dem Gasraum der Glasampulle bzw. des metallischen Prüfgefäßes wird die Luft durch Einleiten von Stickstoff vollständig verdrängt.

Die Glasampulle wird vorsichtig, gegebenenfalls unter Kühlung des Wärmeträgers, zugeschmolzen und in das Schutzrohr eingebracht. Der Wärmeträger ist während dieser Vorbereitung vor vorzeitiger, extremer Wärmeein-

¹⁾ Siehe DIN 51435

²⁾ Über Bezugsquellen gibt Auskunft: Fachausschuß Mineralöl- und Brennstoffnormung (FAM) des NMP, Kapstadtring 2, 22297 Hamburg

wirkung zu schützen. Das Schutzrohr wird mit seiner Schraubkappe verschlossen und in eine passende Halterung im Wärmeschrank eingesetzt.

Das metallische Prüfgefäß wird gasdicht verschlossen und direkt in das zur Verfügung stehende Temperiergerät eingesetzt.

Der Wärmeschrank kann durch eine Auffangwanne, die unter die Prüfgefäße geschoben wird, vor einem im Schadensfall auslaufenden Wärmeträger geschützt werden. Zur Absicherung der Ergebnisse sind mindestens 3 Proben des gleichen Wärmeträgers zu tempern.

6.2 Wärmelagerung

Die Prüfgefäße werden im Temperiergerät von Raumtemperatur auf die gewählte Prüftemperatur aufgeheizt und eingeregelt. Die Aufheizgeschwindigkeit sollte mit Erreichen eines Temperaturniveaus von etwa 50 °C unterhalb der festgelegten Prüftemperatur auf maximal 2 K/min eingestellt werden.

Die Prüftemperatur ist über die gesamte Prüfdauer beizubehalten und so zu regeln, daß die Temperatur der Prüfflüssigkeit an keiner Stelle, auch nicht an der beheizten Wandung, um nicht mehr als ± 1 K von der Prüftemperatur abweicht. Als Prüfdauer gilt die Zeit ab Erreichen der Prüftemperatur bis zum Abschalten der Wärmezufuhr. Von jedem Wärmeträger ist der Zersetzungsgrad mindestens bei einer Prüfdauer von 480 h und bei der Prüftemperatur nach Abschnitt 4 zu bestimmen.

6.3 Öffnen der Prüfgefäße

6.3.1 Allgemeines

Die Prüfgefäße stehen unter Druck. Der Druck kann je nach Prüfdauer und Prüftemperatur mehrere bar betragen.

Bei der Handhabung der Prüfgefäße sind die Arbeitsschutzbestimmungen (Richtlinien für Laboratorien) zu beachten!

Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur werden die Prüfgefäße dem Temperiergerät entnommen und ausgewogen.

6.3.2 Öffnen der Glasampullen

Die Glasampulle wird in einem Dewargefäß in einer Kältemischung aus Aceton oder Isopropanol und Trockeneis auf etwa -70 °C zur Innendruckminderung abgekühlt. Größere Glasampullen oder Glasampullen mit einem thermisch extrem stark belasteten Wärmeträger werden während des Kühlprozesses aus Sicherheitsgründen in der Schutzhülle belassen. Nach etwa 5 bis 10 min wird die Glasampulle vorsichtig, z. B. mit einem Körner, gegebenenfalls auch Glasschneider, geöffnet und sofort nach dem Erwärmen auf Raumtemperatur zur Bestimmung der entweichenden gasförmigen Zersetzungsprodukte zurückgewogen. Es ist darauf zu achten, daß sämtliche Glassplitter miterfaßt werden und sich bildendes Kondenswasser vor dem Auswiegen entfernt wird. Ein Teil des Wärmeträgers wird zur analytischen Auswertung in ein GC-Probefläschchen umgefüllt bzw. für ergänzende Messungen in einer fest verschließbaren Glasflasche aufbewahrt.

6.3.3 Öffnen des metallischen Prüfgefäßes

Das Prüfgefäß wird nach dem Auswiegen in einem Dewargefäß in einer Kältemischung aus Aceton oder Isopropanol und Trockeneis auf etwa -70 °C abgekühlt. Die

Kühldauer beträgt etwa 5 bis 10 min. Die Verschlusskappe des Prüfgefäßes wird vorsichtig abgeschraubt, der Behälter samt Inhalt und Verschlusskappe sofort nach dem Erwärmen auf Raumtemperatur zur Bestimmung der entweichenden gasförmigen Reaktionsprodukte zurückgewogen. Es ist darauf zu achten, daß sich bildendes Kondenswasser vor dem Auswiegen entfernt wird. Auch hier ist auf anhaftendes Kondenswasser zu achten. Ein Teil der Prüfflüssigkeit wird zur analytischen Auswertung in ein GC-Probefläschchen umgefüllt und der Rest für ergänzende Messungen in einer fest verschließbaren Gasflasche aufbewahrt.

6.4 Analytische Untersuchungen

6.4.1 Der durch Auswiegen der Prüfgefäße vor und nach dem Öffnen ermittelte Verlust an gasförmigen und bei Raumtemperatur flüchtigen Zersetzungsprodukten wird registriert.

6.4.2 Die Siedeverläufe der getemperten Proben und des ungetemperten Wärmeträgers werden über die simulierte Destillation durch Gaschromatographie (GC) in Anlehnung an das in DIN 51435 festgelegte Verfahren bestimmt.

6.4.3 Die durch Gaschromatographie nicht erfaßten unverdampfbaren Zersetzungsprodukte werden in der Kugelrohrdestillationsapparatur bestimmt. Etwa 4 g des getemperten Wärmeträgers werden in den Destillationskolben eingewogen. Mit der Vakuumpumpe wird ein Unterdruck angelegt, welcher am Ende der Destillation ($0,1 \pm 0,01$) mbar betragen muß. Die Kugelrohrdestillationsapparatur wird langsam auf 250 °C aufgeheizt. Dabei wird der Wärmeträger während des Destillationsvorganges nicht weiter thermisch geschädigt. Siedeverzüge sind zu vermeiden. Die Destillation wird bis zur Massenkonstanz des Destillationsrückstandes durchgeführt. Der Rückstand im Destillationskolben wird durch Auswiegen bestimmt und bei der Auswertung berücksichtigt (U). Gegebenenfalls kann durch gaschromatographische Analyse des Rückstandes die Vollständigkeit der Destillation geprüft werden. Der Anteil der noch flüchtigen Bestandteile im Rückstand muß weniger als 0,1 % Massenanteil, bezogen auf die Gesamtmenge an Wärmeträgern, betragen.

6.5 Auswertung

Die Bestandteile der getemperten Proben werden unterteilt in:

- 1) Gasförmige, bei Raumtemperatur flüchtige Bestandteile (G), die beim Öffnen des Prüfgefäßes entweichen und beim Auswiegen unmittelbar danach erfaßt werden können. In der Regel liegt deren Massenanteil $w(G)$ unter 0,5 % und kann dann vernachlässigt werden.
- 2) Wärmeträger im Siedeintervall der Frischware sowie Hoch- (H) und Niedrigsieder (N) (siehe Siedekurven in Bild 1).
- 3) Unverdampfbare Zersetzungsprodukte (U), die mittels GC nicht erfaßt werden. Liegt deren Massenanteil $w(U)$ unter 0,5 %, darf dieser Wert vernachlässigt werden. Die prozentualen Veränderungen der Bestandteile des Wärmeträgers (Mittelwerte aus mindestens 3 Proben) sind auf die Gesamtmenge zu beziehen.

Der Massenanteil $w(G)$ wird direkt beim Öffnen der Prüfgefäße erfaßt und der Massenanteil $w(U)$ durch Destillation ermittelt und in die Gleichungen (1), (2) und (3) eingesetzt.