

Bayerisches Zentrum für Angewandte
Energieforschung e.V.

Kalorische Messungen mit der Longitudinal Heat Flow Methode

M. Brütting, T. Hagen, S. Vidi, F. Hemberger

Jahrestagung des Arbeitskreises Thermophysik

25.-26.4.2016

MIT SONNE UND VERSTAND.

© ZAE Bayern



ZAE BAYERN

Bayerisches Zentrum
für Angewandte
Energieforschung

1. Kalorimetrie an großen Proben
2. Prinzip und Versuchsaufbau
3. Korrekturverfahren
4. Experimentelle Validierung
5. Fazit und Ausblick

Motivation

Unterscheidliche Probengrößen



ZAE BAYERN

Bayerisches Zentrum
für Angewandte
Energieforschung



© Rubitherm



© Rubitherm



© Hella

Material

PCM
Wasser / Eis,
Paraffine, Salz-
hydrate

Komponenten

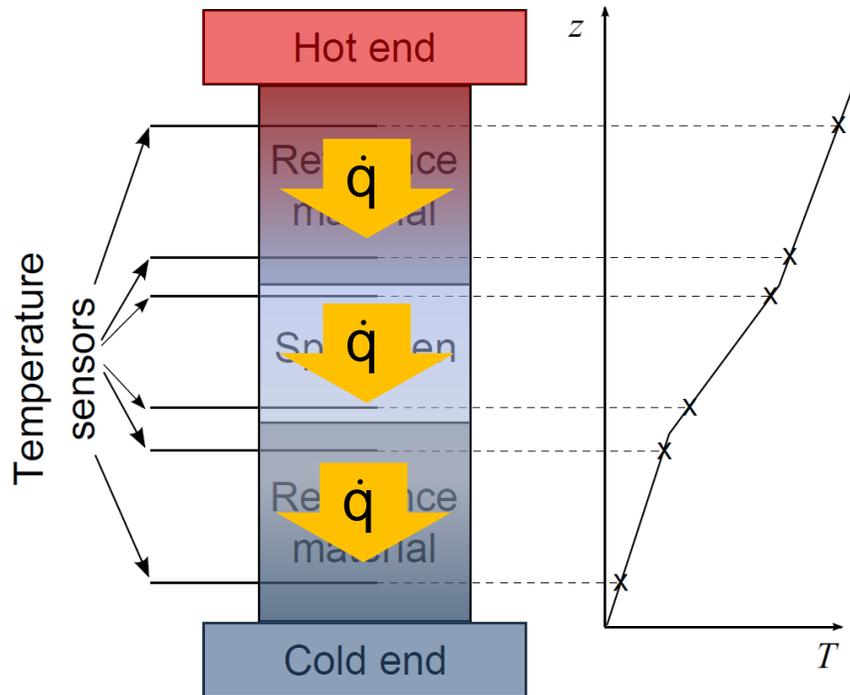
Verkapselte
PCM,
Material-
komposite

System

Einsatz im
Gebäude

Longitudinal Heat Flow Technique

Prinzip: Wärmeleitfähigkeit



Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit

$$\dot{q} = -\lambda \frac{\Delta T}{\Delta z}$$

$$\lambda_s = \lambda_r \frac{\Delta T_r}{\Delta T_s} \frac{\Delta z_s}{\Delta z_r}$$

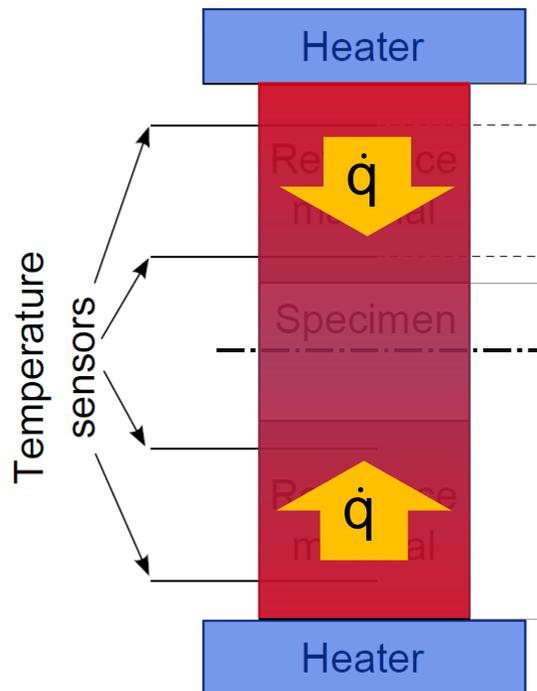
Longitudinal Heat Flow Technique

Prinzip: Kalorimetrie



ZAE BAYERN

Bayerisches Zentrum
für Angewandte
Energieforschung



- Anpassung des Messverfahrens zu einem Temperatursprung (transientes Verfahren).
- Start bei isothermen Bedingungen
- Temperatur der Heizelemente wird sprunghaft erhöht
- Wärmestrom in die Probe wird aufgezeichnet

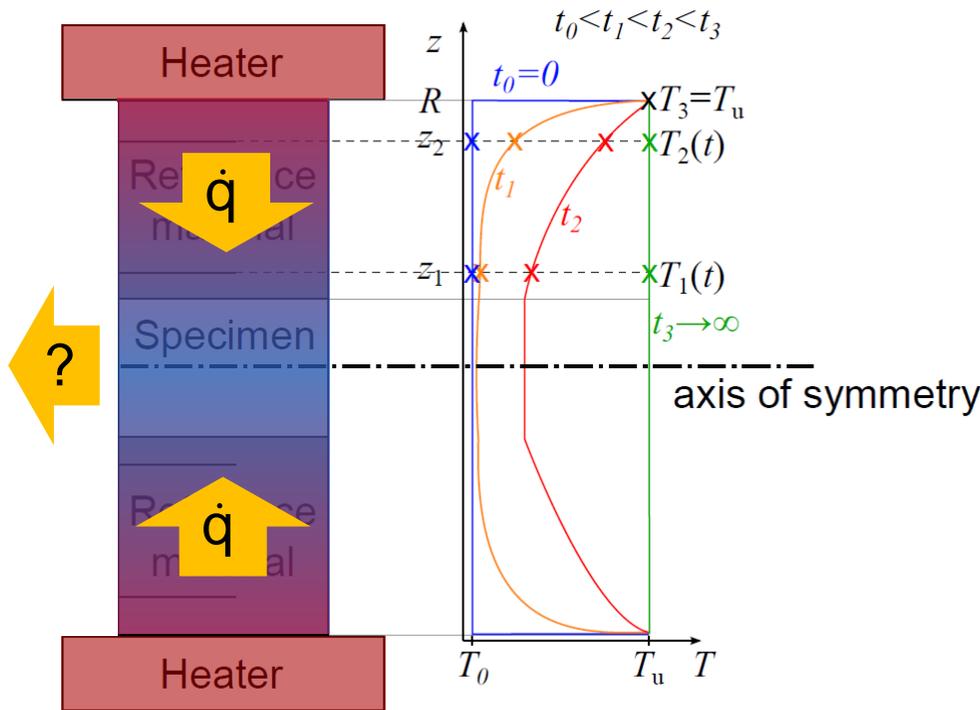
$$\dot{q} = -\lambda \frac{\Delta T}{\Delta z}$$

Longitudinal Heat Flow Technique

Herausforderungen



ZAE BAYERN
Bayerisches Zentrum
für Angewandte
Energieforschung



- Nichtlineares Temperaturprofil; deswegen ist die Berechnung des Wärmestromes nicht korrekt

$$\dot{q} \neq -\lambda \frac{\Delta T}{\Delta z}$$

- Wärmekapazität der Referenzelemente muss berücksichtigt werden
- Radiale Verluste müssen berücksichtigt werden

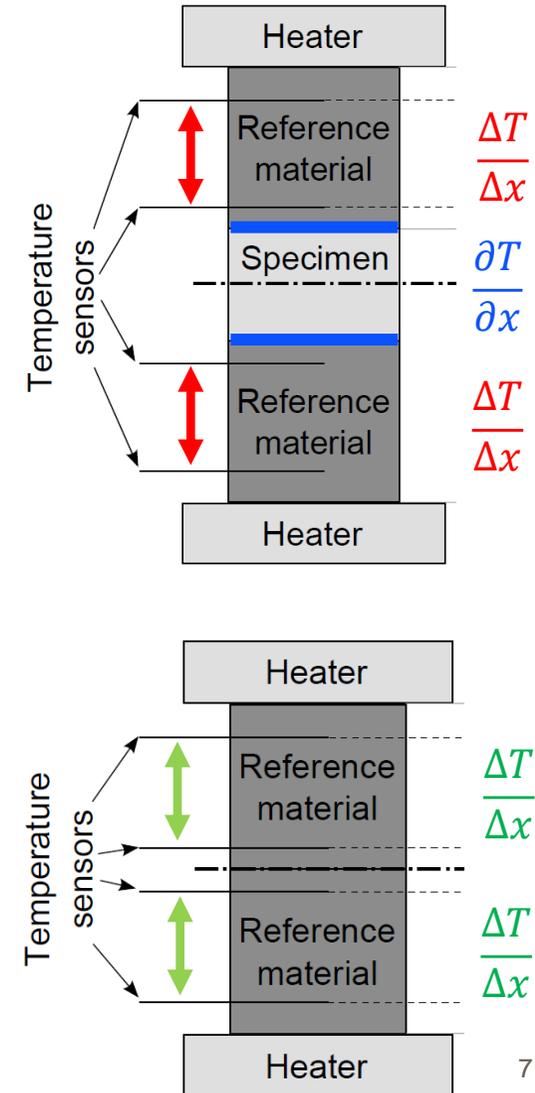
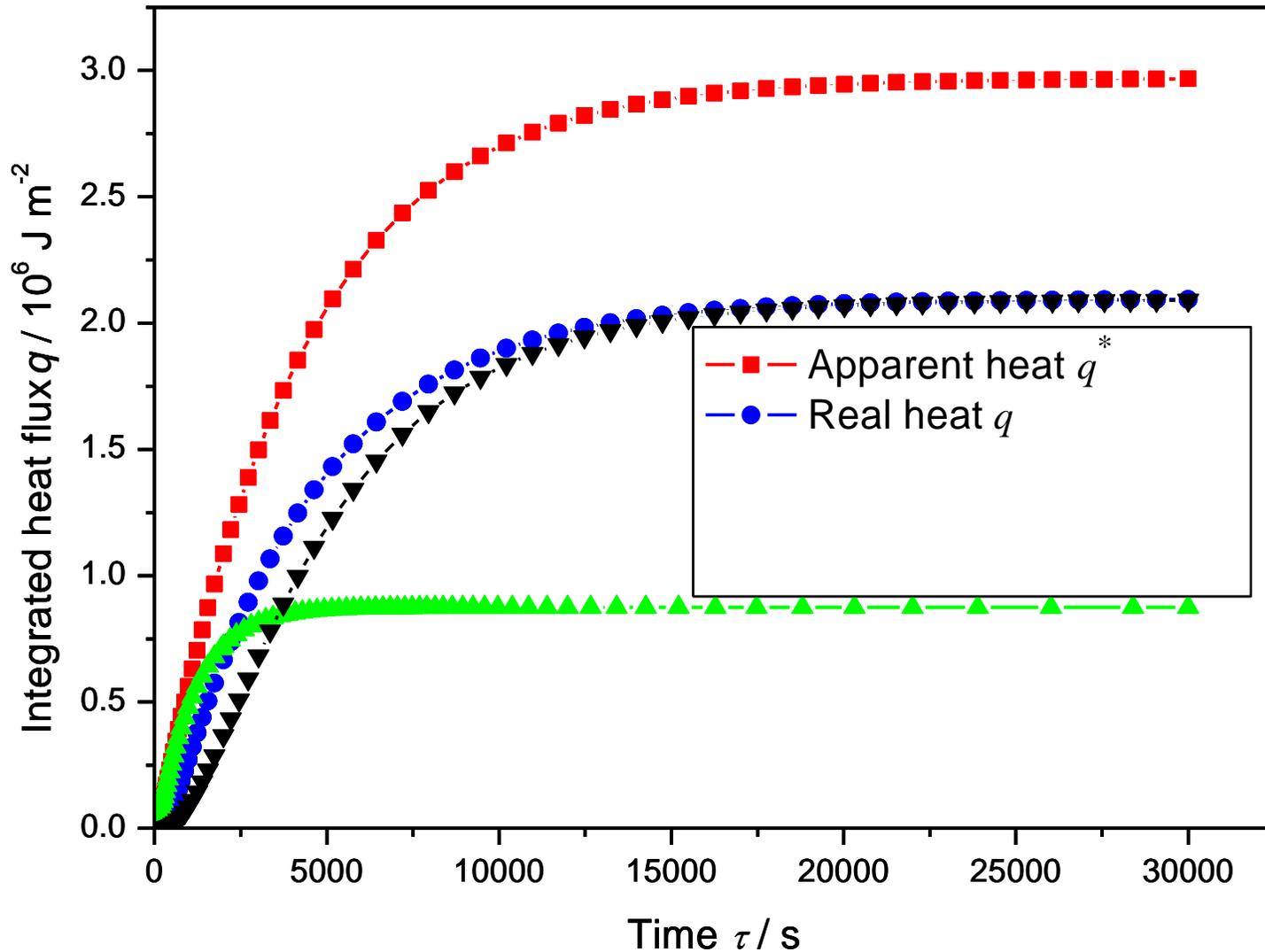
Korrektur durch Leermessung

Simulationsergebnisse



ZAE BAYERN

Bayerisches Zentrum
für Angewandte
Energieforschung



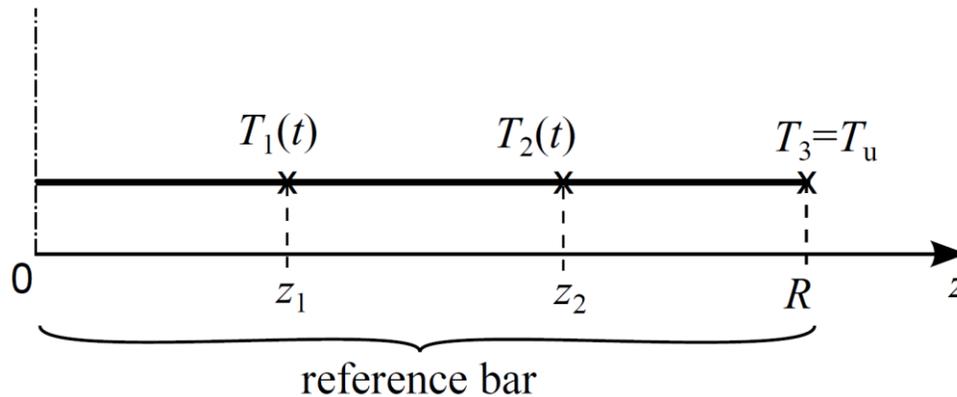
Korrektur durch Leermessung

Analytische Berechnung



ZAE BAYERN
Bayerisches Zentrum
für Angewandte
Energieforschung

Analytische Lösung des Wärmeleitungsproblems



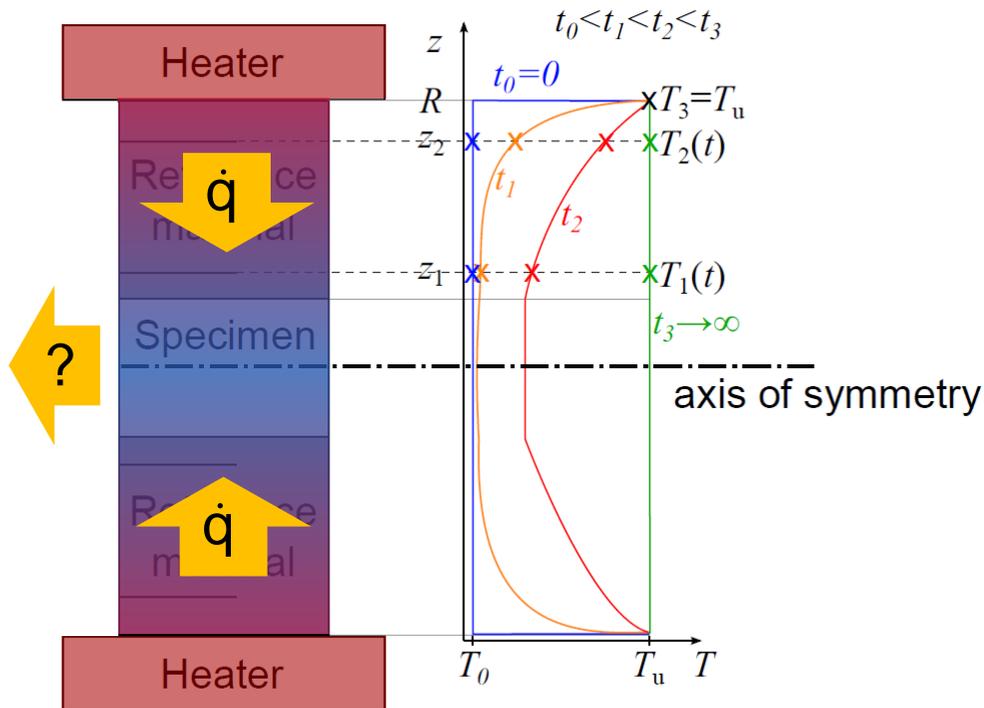
M. Brütting, et al., Determination of heat capacity by means of longitudinal guarded comparative calorimeter – Correction methods, International Journal of Thermal Sciences (2015), <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijthermalsci.2015.10.022>

$$q_e(t) = \frac{z_1 + z_2}{2R} \cdot q_r \equiv B \cdot q_r$$

$$q_{Probe} = q_{mess} - B \cdot q_r$$

Longitudinal Heat Flow Technique

Herausforderungen



- ✓ Nichtlineares Temperaturprofil; deswegen ist die Berechnung des Wärmestromes nicht korrekt

$$\dot{q} \neq -\lambda \frac{\Delta T}{\Delta z}$$

- ✓ Wärmekapazität der Referenzelemente muss berücksichtigt werden
- Radiale Verluste müssen berücksichtigt werden

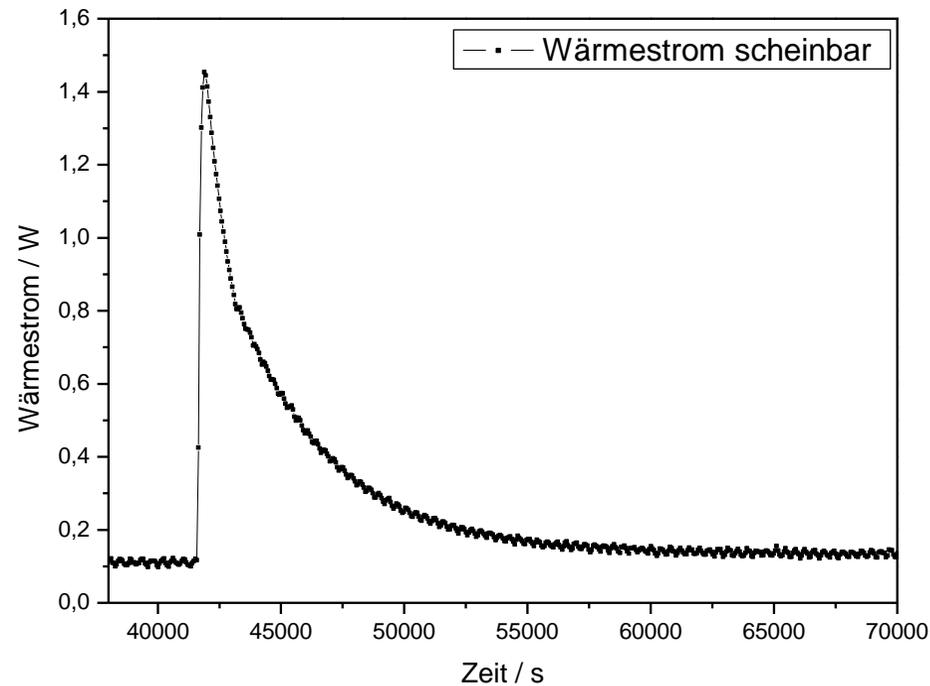
Korrekturverfahren

Wärmeverluststrom



ZAE BAYERN

Bayerisches Zentrum
für Angewandte
Energieforschung



Wärmeverlust abhängig von Temperaturdifferenz ΔT

$$\Delta T_{SR} = T_{Stack} - T_{Raum}$$

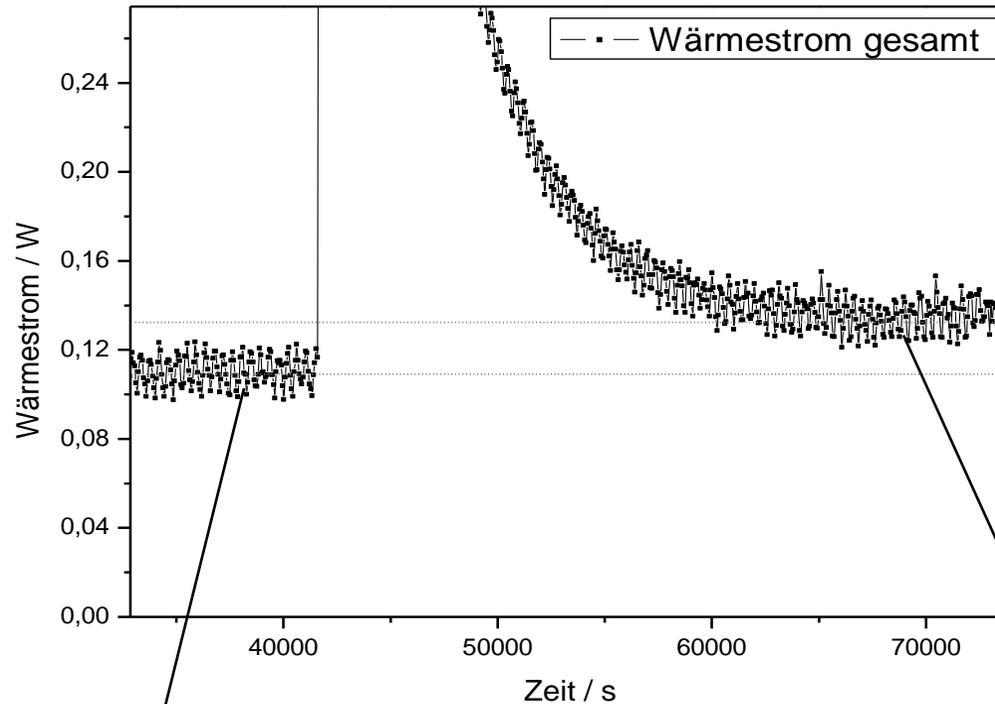
$$\dot{q}_{Verlust} = f(\Delta T_{SR})$$

Korrekturverfahren

Wärmeverluststrom



ZAE BAYERN
Bayerisches Zentrum
für Angewandte
Energieforschung



$$\dot{q}_{Verlust} = f(\Delta T_{SR})$$

$\dot{q}_{Verlust}$ Anfang

$\dot{q}_{Verlust}$ Ende

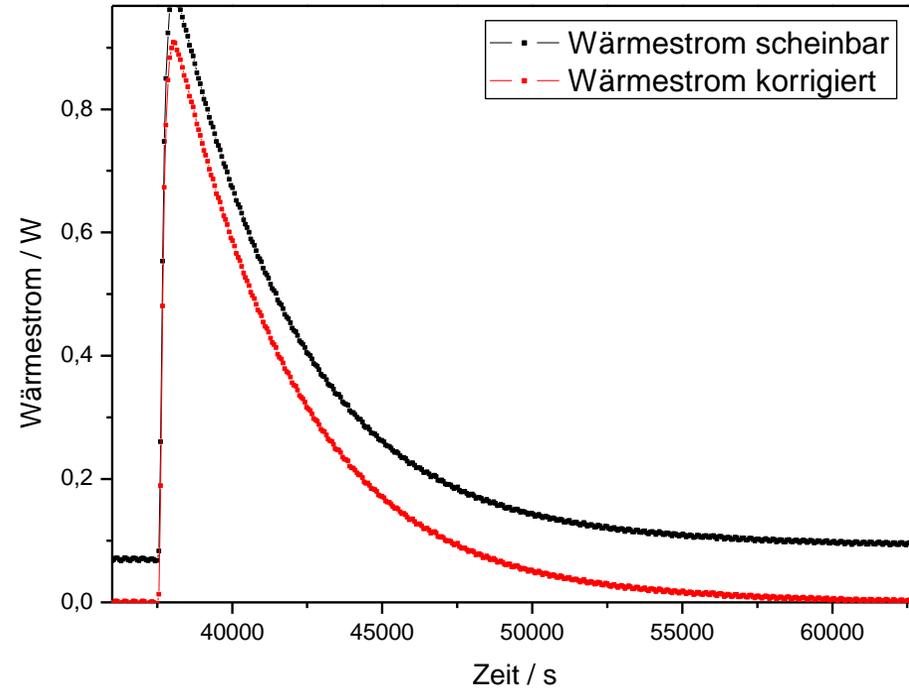
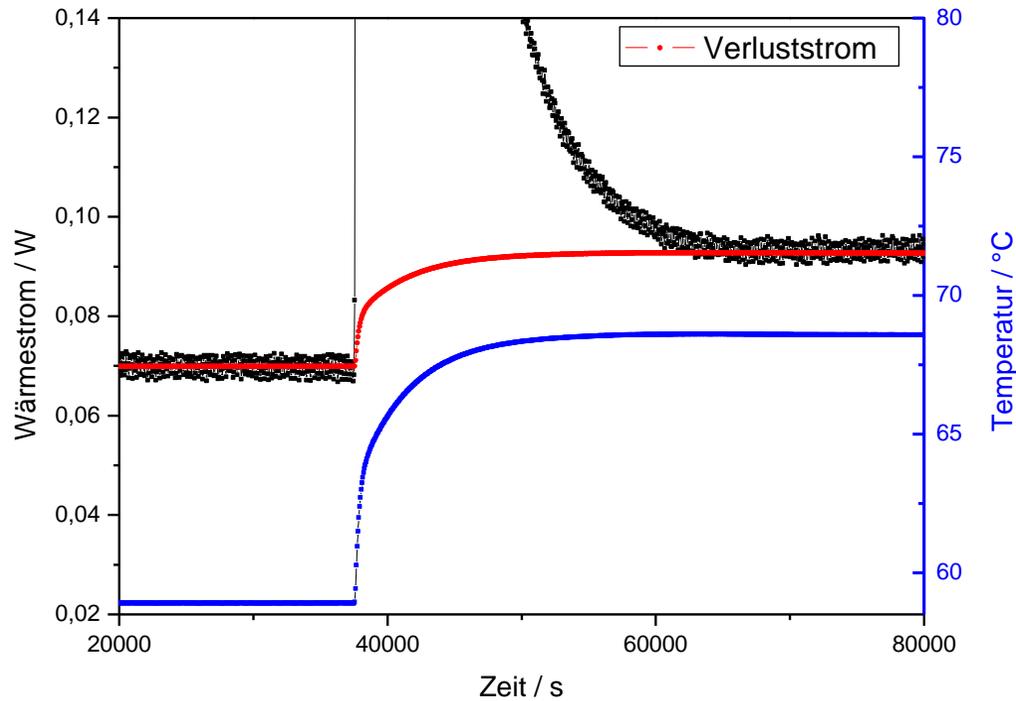
Korrekturverfahren

Wärmeverluststrom



ZAE BAYERN

Bayerisches Zentrum
für Angewandte
Energieforschung

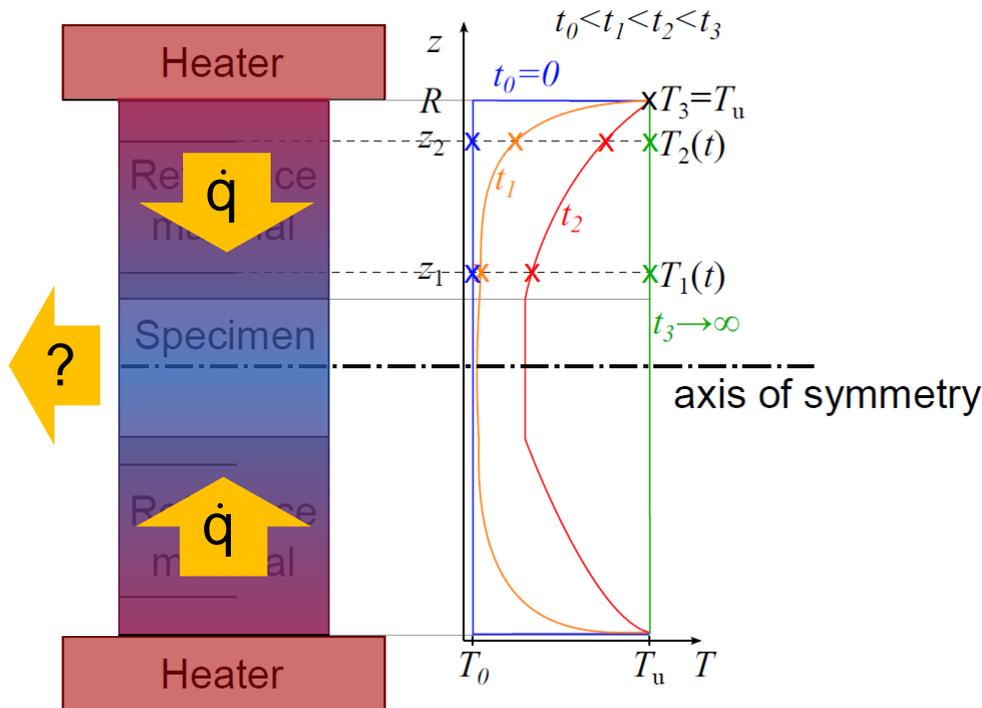


Wärmestrom mit Verluststrom

Wärmestrom korrigiert

Longitudinal Heat Flow Technique

Herausforderungen



- ✓ Nichtlineares Temperaturprofil; deswegen ist die Berechnung des Wärmestromes nicht korrekt

$$\dot{q} \neq -\lambda \frac{\Delta T}{\Delta z}$$

- ✓ Wärmekapazität der Referenzelemente muss berücksichtigt werden
- ✓ Radiale Verluste müssen berücksichtigt werden

Experimentelle Validierung

Verwendete Materialien



ZAE BAYERN

Bayerisches Zentrum
für Angewandte
Energieforschung



Referenzen aus Poly-
etheretherkethon (PEEK)



Edelstahl



Kupfergefäß



RT50

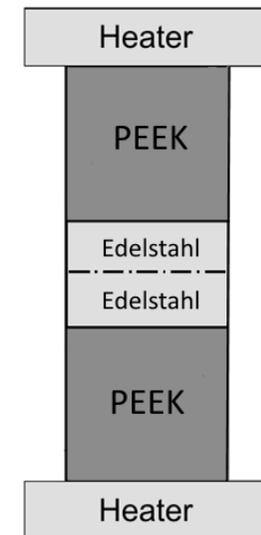
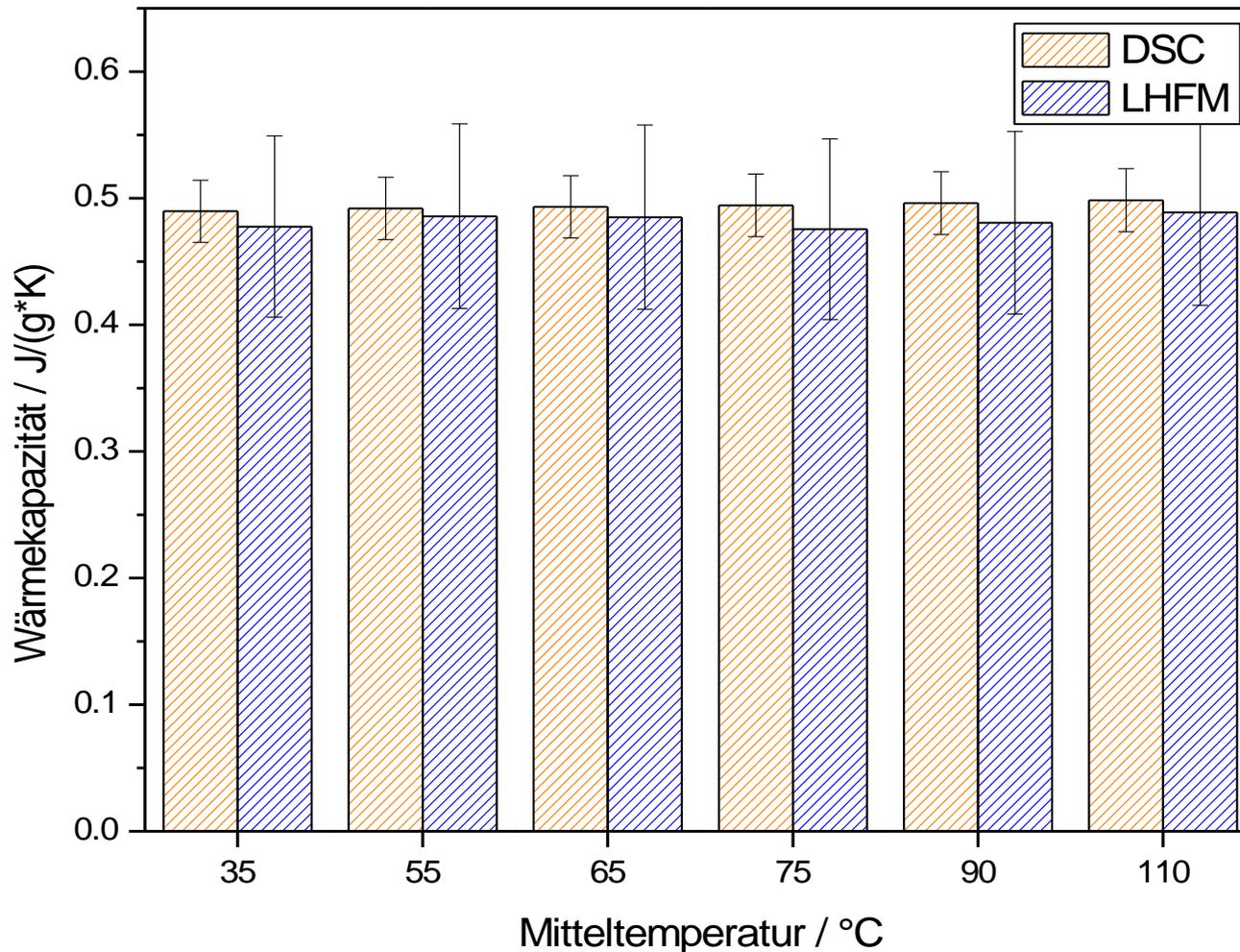
Experimentelle Validierung

Messung Edelstahl



ZAE BAYERN

Bayerisches Zentrum
für Angewandte
Energieforschung



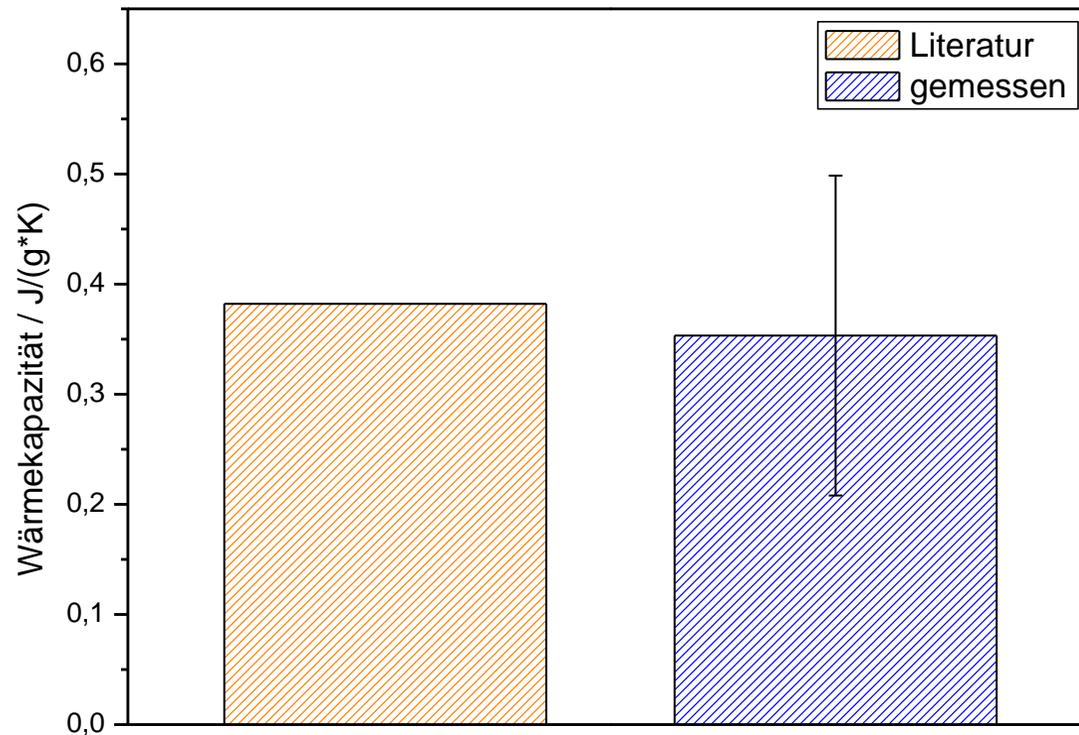
Abweichung zu Differential Scanning Calorimetry (DSC):
Max. -4%

Experimentelle Validierung

Messung Kupfergefäß



ZAE BAYERN
Bayerisches Zentrum
für Angewandte
Energieforschung



Abweichung zu Literaturwert:
-8,1%

Literaturwert Kupfer aus:
KOTZ, John; TREICHEL, Paul; TOWNSEND, John. *Chemistry and chemical reactivity*. Cengage Learning, 2011.

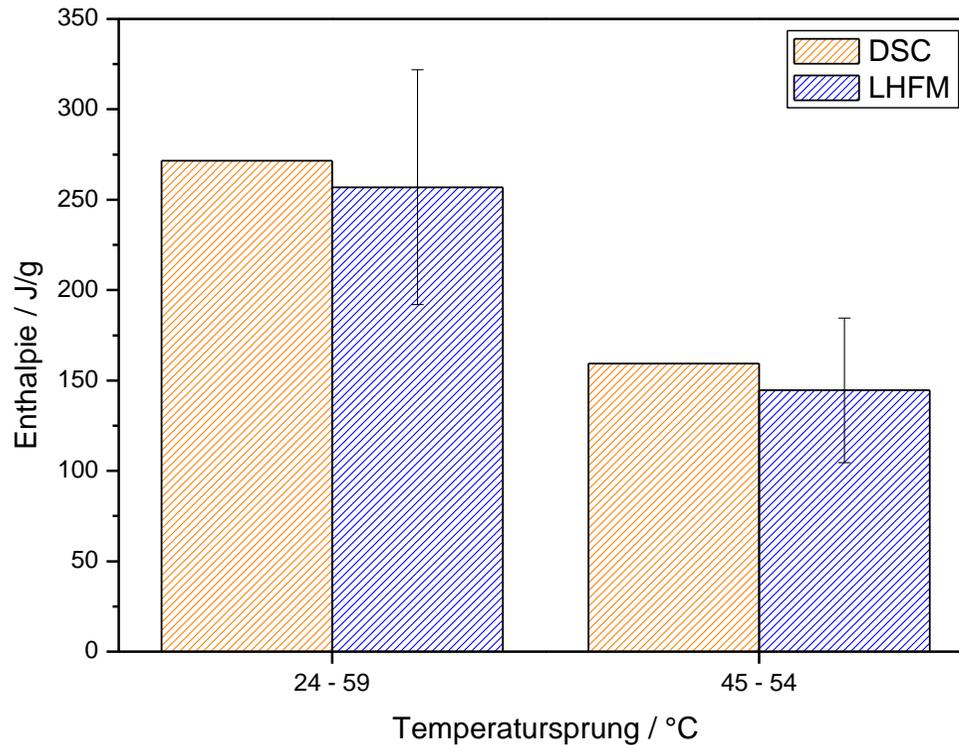
Experimentelle Validierung

Messung RT50 in Kupfergefäß



ZAE BAYERN

Bayerisches Zentrum
für Angewandte
Energieforschung



RT50



Kupfergefäß

- Enthalpiebestimmung prinzipiell möglich
- Korrektur des Wärmeverluststroms und der Leermessung nötig
- Genauigkeit der Enthalpiebestimmung abhängig von:
 - Betrag des Wärmestroms (Enthalpie der Probe)
 - Bei PCMs: Verhältnis Oberfläche / Volumen (interne WÜ-Fläche)
 - Messrauschen (Reglerschwankungen)

- Genauere Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit und –kapazität der Referenzen
- Berücksichtigung der Korrelation der Temperatursensoren
- Kalibrierung Regelungs-Temperatursensoren
- Optimierung Regelparameter der Heizelemente
- Optimierung der Probenkammer-Geometrie
- Optimierung der Schutzringeinstellung

MIT SONNE UND VERSTAND.

© ZAE Bayern



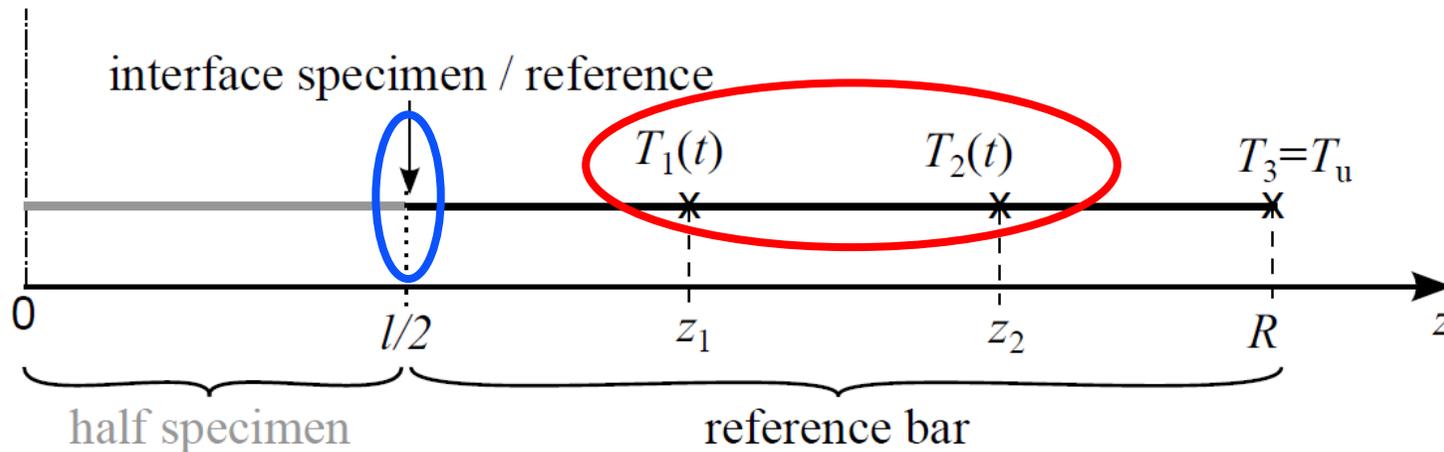
ZAE BAYERN

Bayerisches Zentrum
für Angewandte
Energieforschung

Longitudinal Heat Flow Technique

Simulation setup

Goal: Quantification of deviation from the real values



Simplifications:

- Symmetry
- One-dimensional conduction

Calculation of:

- **Apparent** heat flux
(Temperature difference)
- **Real** heat flux through
interface
(Temperature gradient)

$$\dot{q}^*(t) = -\lambda_r \frac{\Delta T(t)}{\Delta z}$$

$$\dot{q}(t) = -\lambda \frac{\partial T}{\partial z}$$

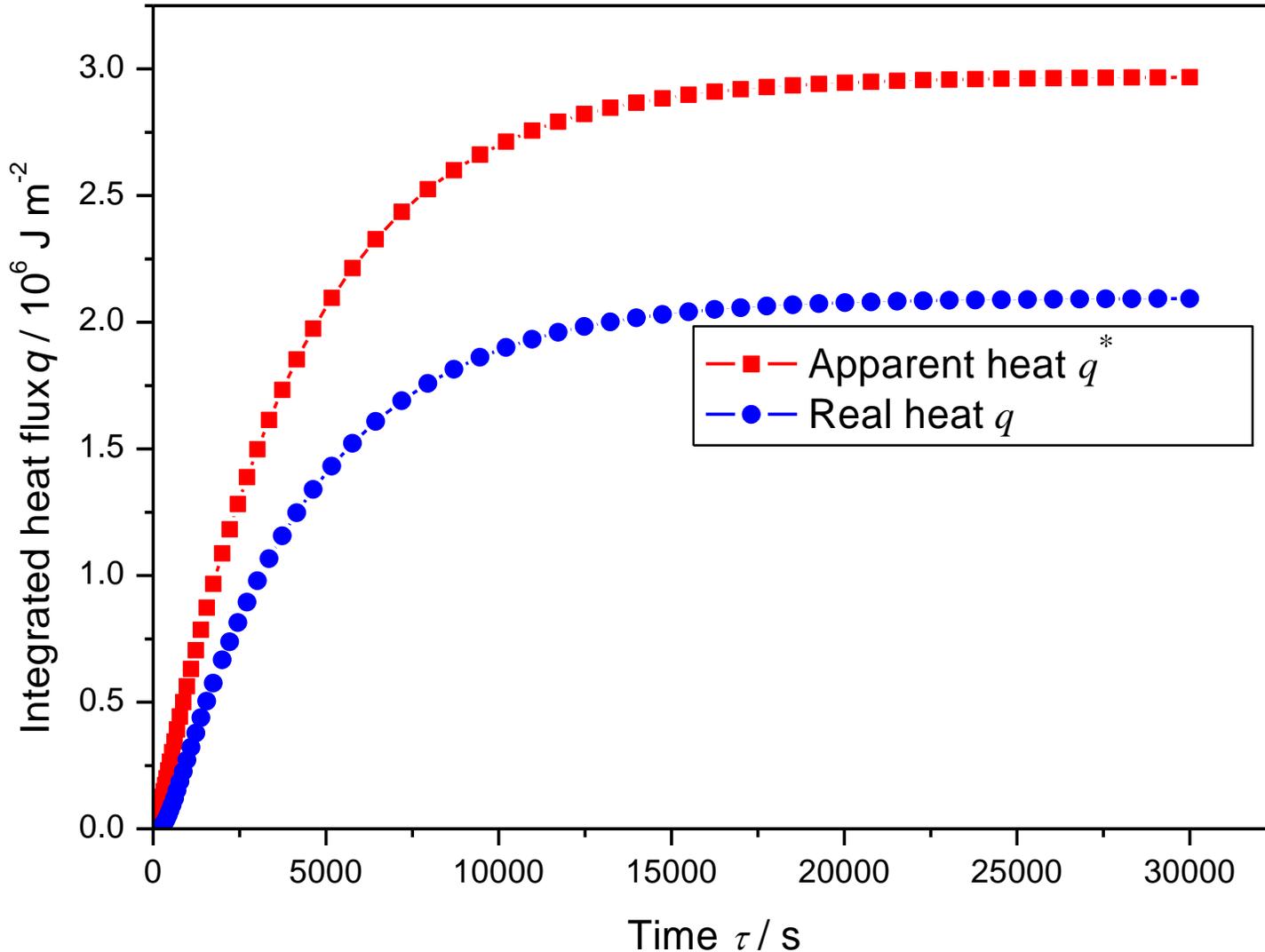
Simulation Results

Correction with empty measurement



ZAE BAYERN

Bayerisches Zentrum
für Angewandte
Energieforschung



$$\dot{q}^*(t) = -\lambda_r \frac{\Delta T(t)}{\Delta z}$$

$$\dot{q}(t) = -\lambda \frac{\partial T}{\partial z}$$

Integrated heat flux

$$q(\tau) = \int_0^{\tau} \dot{q}(t) dt$$