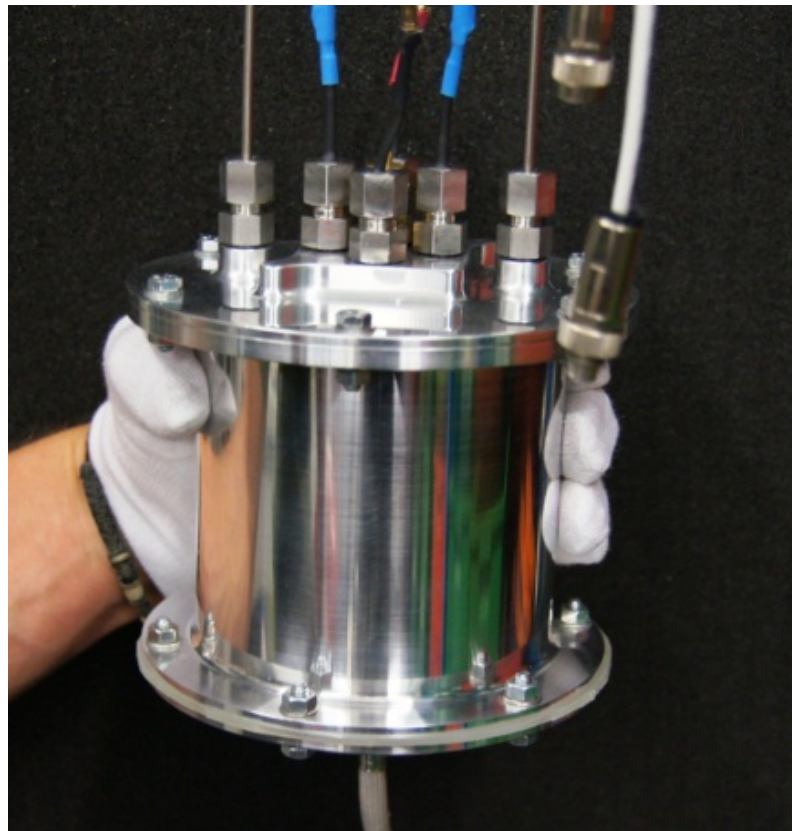




Schlussbericht 1. Dezember 2017

Messung der Wärmekapazität von Solarfluiden



© SPF 2017



Datum: 1. Dezember 2017

Ort: Rapperswil

Auftraggeberin:

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

Auftragnehmer:

SPF Institut für Solartechnik
Hochschule für Technik HSR
Oberseestr. 10, CH-8640 Rapperswil
www.spf.ch

Autoren:

Michel Haller, michel.haller@spf.ch
Andreas Bohren, andreas.bohren@spf.ch
Andreas Reber, andreas.reber@spf.ch

BFE-Bereichsleitung: Andreas Eckmanns, andreas.eckmanns@bfe.admin.ch

BFE-Programmleitung: Elimar Frank, elimar.frank@frank-energy.com

BFE-Vertragsnummer: SI/500315-03

Für den Inhalt und die Schlussfolgerungen sind ausschliesslich die Autoren dieses Berichts verantwortlich.

Bundesamt für Energie BFE

Mühlestrasse 4, CH-3063 Ittigen; Postadresse: CH-3003 Bern
Tel. +41 58 462 56 11 · Fax +41 58 463 25 00 · contact@bfe.admin.ch · www.bfe.admin.ch



Zusammenfassung

In diesem Projekt wurde eine Mess-Apparatur aufgebaut, mit welcher die spezifische Wärmekapazität c_p von Wärmeträgerfluiden mit einer Messunsicherheit von $\pm 0.3\%$ bestimmt werden kann.

Die Apparatur wird im Weiteren für die Qualitätssicherung am SPF eingesetzt, und steht anderen für Mess-Aufträge zur Verfügung. Dies bietet ein grosses Potenzial für Hersteller von Wärmeträgerfluiden, die ihren Kunden genauere Stoffdaten zur Verfügung stellen können, für die Betreiber und Überwacher von grossen Anlagen, welche die Energiebilanz der Anlage genauer überwachen und ausweisen können, sowie für Forscher und Entwickler, die genaue Energiebilanzen von Prototypen erstellen wollen, welche mit anderen Wärmeträgerfluiden als Wasser arbeiten.

Résumé

Un appareillage de mesure permettant de mesurer la chaleur spécifique (c_p) de différents fluides caloporteurs avec une précision de $\pm 0.3\%$ a été construit au cours de ce projet.

Cet appareillage est usuellement utilisé au SPF comme garantie de qualité mais peut également servir pour des contrats de mesure. Un potentiel important est escompté pour tous les fluides caloporteurs autres que l'eau. En particulier, seront intéressés les producteurs de fluide caloporteur souhaitant mettre à disposition de leurs clients les caractéristiques précises de leurs produits, les opérateurs et gérants de grosses installations souhaitant améliorer la précision de leurs bilans énergétiques et améliorer leurs suivis ainsi que les chercheurs et développeurs voulant établir des bilans énergétiques précis pour leurs prototypes.

Summary

In this project a calorimeter was built for the measurement of the specific heat c_p of heat transfer fluids with a measurement uncertainty of $\pm 0.3\%$.

The apparatus will be used for quality assurance at the SPF, and is available for measuring fluids of third parties as well. This brings significant advantages for manufacturers and suppliers of heat transfer fluids that can deliver physical properties of their fluids with higher accuracy, for facility operators of large systems that can survey the energy balance of their systems with higher accuracy, and for researchers and developers that may determine more accurately the energy balance of prototype systems that use heat transfer media other than water.



Inhalt

Zusammenfassung	3
Résumé	3
Summary	3
1 Einführung	5
2 Ziele	6
3 Erreichte Resultate	6
3.1 Messunsicherheit nach GUM.....	6
3.2 Wiederholbarkeit und Vergleich mit Referenz-Daten	7
4 Diskussion und Ausblick	10
5 Bibliographie	10



1 Einführung

Die Genauigkeit der empirischen Bestimmung von Energiebilanzen, Wirkungsgraden und Erträgen solarthermischer Kollektoren, sowie von PVT-Anlagen, Wärmepumpen oder Wärmekraftmaschinen, ist unter anderem auch abhängig von der Genauigkeit der in der Berechnung eingesetzten spezifischen Wärmekapazität c_p des Wärmeträgerfluides. Die Angabe dieser spezifischen Wärmekapazität erfolgt in der Regel durch den Hersteller, mit einer Messunsicherheit von $\pm 3-5\%$. Damit sind diese Stoffwerte für die heute hohen Ansprüche an die Genauigkeit von Energiebilanzen nicht ausreichend genau. Exaktere Messwerte sind nur in Ausnahmefällen vorhanden oder schwierig aufzutreiben.

Insbesondere für thermische Solaranlagen ist jedoch die genaue Kenntnis der Wärmekapazität des Solarfluides in Abhängigkeit der Temperatur äusserst wichtig, um die effektiven Energieflüsse innerhalb der Anlagen zu verstehen. Ausserdem kann nur so die Leistungsfähigkeit einer Anlage bei Betrieb mit verschiedenen Fluiden verglichen und simuliert werden.

Ist der Wärmeträger eine Mischung, wie das bei Frostschutz-Wärmeträgern üblicherweise der Fall ist, so muss die eingesetzte Konzentration mit der vom Hersteller angegebenen Konzentration exakt übereinstimmen. Eine Diskrepanz zwischen der angenommenen und der tatsächlichen Konzentration kann entstehen, wenn

- im Falle einer Mischung von Flüssigkeiten mit unterschiedlichem Dampfdruck in einem offenen System der flüchtigere Anteil der Mischung auf Grund partieller Verdampfung oder Verdunstung verloren geht. Im Falle von in Solaranlagen und Erdsonden eingesetzten Frostschutzmitteln auf Wasser Glykol-Basis kann so mit zunehmender Betriebsdauer die Glykolkonzentration zunehmen.
- Bei Wärmeträgerverlust die Anlage mit einer anderen Konzentration oder mit Wasser nachgefüllt wird.

Eine veränderte Konzentration kann über die Dichtemessung zwar festgestellt werden, eine Korrektur der angenommenen Stoffwerte auf eine andere Konzentration, als sie ursprünglich angenommen wurde, ist jedoch mit grossen Unsicherheiten behaftet, da die c_p -Werte der Fluide nicht für jedes Mischungsverhältnis hinreichend bekannt sind.

Eine Übersicht über Verfahren zur Bestimmung von kalorimetrischen Grössen von Stoffen, Mischungen und Reaktionen geben Sarge et al. (2014). Die Bestimmung der spezifischen Wärme erfolgt in einer klassischen Apparatur indem eine bekannte Masse einer Substanz in einen möglichst adiabaten Behälter (Kalorimeter) gegeben wird und durch Zufuhr von Wärme – meist durch einen Elektroheizstab – eine Temperaturänderung bewirkt wird, welche in Zusammenhang mit der erfolgten Wärmezufuhr gebracht werden kann. Bei grösseren Fluidvolumen wird das Fluid dabei meist durch ein Rührwerk in Bewegung gehalten und durchmischt, für kleinere Volumina sind kommerziell erhältliche Apparaturen erhältlich welche nach dem Verfahren der Differential Scanning Calorimetry (DSC) arbeiten und Genauigkeiten von 1 – 5 % erreichen (Sarge et al. 2014, p.109).



Neben diesem klassischen Ansatz werden von Sarge et al. für die Bestimmung von Reaktionswärmen und Wärmekapazitäten auch Methoden der Durchflusskalorimetrie beschrieben (Sarge et al. 2014, p.170ff & 199).

Nach unseren Recherchen gibt es keine kommerziell verfügbaren Geräte welche in der Lage wären, die spezifische Wärmekapazität von Fluiden mit der für unsere Anwendung ausreichenden Genauigkeit zu bestimmen.

Aus diesen Gründen hat das SPF selber eine Anlage zur Bestimmung der Wärmekapazität von flüssigen Wärmeträgerfluiden entwickelt.

2 Ziele

Ziel dieses Projektes war die Entwicklung eine Anlage oder Messapparatur, welche für die Bestimmung der Wärmekapazitäten von flüssigen Wärmeträgern bei Temperaturen zwischen 20 und 85 °C verwendet werden kann. Dabei soll die Messunsicherheit der Resultate unter 1 % liegen.

3 Erreichte Resultate

Nachdem der anfänglich über längere Zeit verfolgte Ansatz ein klassisches adiabates Kalorimeter mit Rührwerk zu bauen auf Grund unlösbarer technischer Probleme eingestellt werden musste, wurde ein neuer Ansatz gewählt, mit welchem die gesteckten Ziele erreicht werden konnten. Die mit der neuen Anlage erreichbare Messunsicherheit liegt bei ca. 0.3 %, wie die in Abschnitt 3.1 gezeigte Aufstellung der Teil-Unsicherheiten zeigt. Um diese sehr tiefen Messunsicherheiten zu erreichen, muss die Anlage vorgängig mit Wasser als Referenzmedium kalibriert werden. In Abschnitt 3.2 werden Resultate von Messungen mit Wasser und mit Frostschutzmittel gezeigt.

3.1 Messunsicherheit nach GUM

Die Gesamtmessunsicherheit nach GUM (ISO 1995) kann gemäss Gleichung 1 als Wurzel der Quadratsumme der vorgängig durch ein Divisor (2 für Normalverteilung bzw. $\sqrt{3}$ für Rechteckverteilung) geteilten Teilunsicherheiten U_1 bis U_4 berechnet und als erweiterte Messunsicherheit nach Gleichung 2 beschrieben werden.

Gesamt Messunsicherheit

$$U = \sqrt{\frac{U_1^2}{2} + \frac{U_2^2}{2} + \frac{U_3^2}{\sqrt{3}} + \frac{U_4^2}{\sqrt{3}}}$$

Gleichung 1

Erweiterte Gesamtmessunsicherheit

$$U' = 2 \cdot U$$

Gleichung 2



Für den vorliegenden exemplarischen Fall (Messung des am SPF standartmässig eingesetzten Glykols) beträgt die erweiterte Gesamtmessunsicherheit U' 0.27 % (Tabelle 1).

Tabelle 1: Messunsicherheitsbudget nach GUM, für Antifrogen N, 33%.

Grösse	Bezeichnung	Quelle	Verteilung	Divisor Berechnung Standard Messunsicherheit	Unsicherheit				Std. Messunsicherheit u				Einheit
					27 °C	46 °C	65 °C	85 °C	27 °C	46 °C	65 °C	85 °C	
U1	Streuung cp	Eigene Messung	Normal	2	1.1	1.0	1.1	2.2	0.54	0.48	0.53	1.10	J/(kgK)
U2	Unsicherheit Anlagenkalibration	Eigene Messung & Daten NIST (1)	Normal	2	8.54	8.47	8.44	8.42	4.27	4.24	4.22	4.21	J/(kgK)
U3	Unsicherheit Messgerät	Eigene Messung	Rechteck	1.732	1.67	2.01	2.25	2.19	0.96	1.16	1.30	1.27	J/(kgK)
U4	Messwiederholbarkeit	Eigene Messung & Schätzung	Rechteck	1.732	4.0	4.0	4.0	4.0	2.31	2.31	2.31	2.31	J/(kgK)
Messunsicherheit: ($U = \sqrt{\text{Summe}(U_i^2)}$)									4.98	4.99	5.01	5.09	J/(kgK)
Erweiterte Messunsicherheit: ($U' = k \cdot U$)									9.95	9.97	10.02	10.17	J/(kgK)
									0.27%	0.27%	0.27%	0.27%	%

(1) National Institute of Standards and Technology

3.2 Wiederholbarkeit und Vergleich mit Referenz-Daten

Abbildung 1 zeigt die Wiederhol-Genauigkeit der Messung der Wärmekapazität von Wasser zwei Wochen nach der Kalibration, nachdem die Anlage in der Zwischenzeit zur Messung anderer Wärmeträger verwendet worden ist. Die Messwerte weichen gegenüber den Referenz-Stoffdaten von NIST¹ im Temperaturbereich 25 – 85 °C um max. 3 kJ/(kg·K) ab, was einer relativen Unsicherheit von < 1 ‰ entspricht (Tabelle 2), was deutlich geringer ist als die berechnete und in Abbildung 1 dargestellte Gesamt-Messunsicherheit, und in der gleichen Grössenordnung wie die Unsicherheit der Daten von NIST.

¹ NIST Standard Reference Database 69, June 2005 Release, <http://webbook.nist.gov>, Isobaric Properties for Water, Eds. P.J. Linstrom and W.G. Mallard, Accessed on Jan. 30 2006

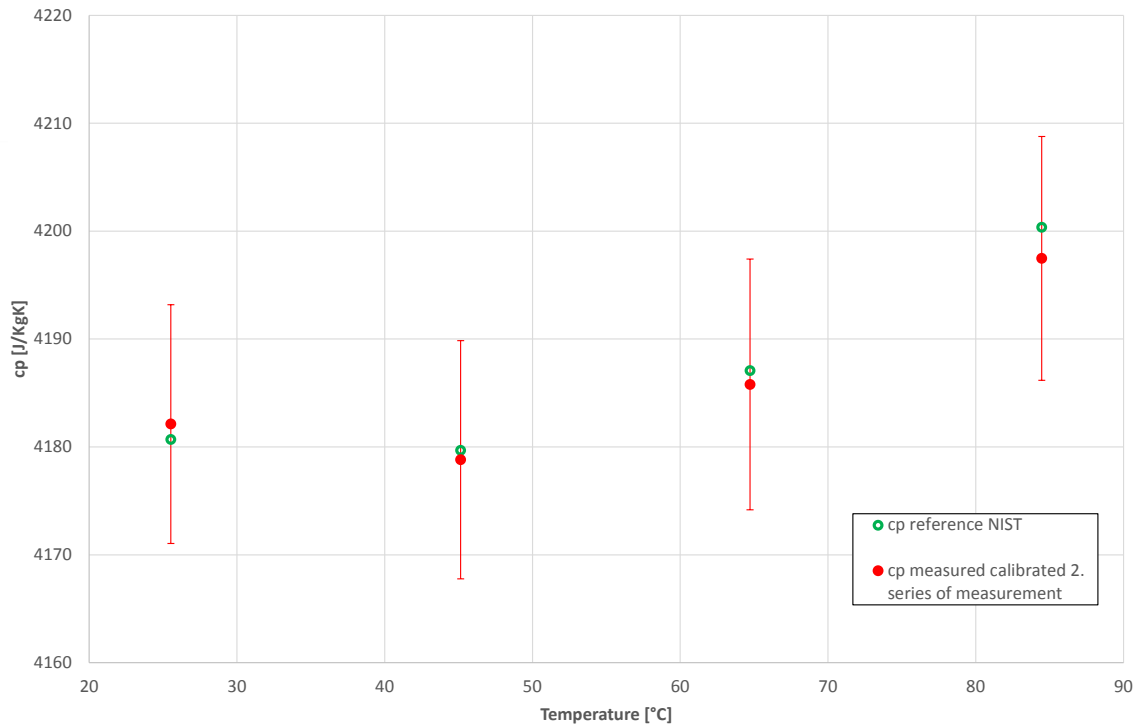


Abbildung 1: Messwiederholbarkeit Wasser nach zwei Wochen und Messung anderer Fluide.

Tabelle 2: Messabweichung der zweiten Messung von Wasser zwei Wochen nach der Kalibration.

Temperatur	25.5	45.1	64.7	84.5
cp water NIST	4181	4180	4187	4200
cp water calibrated 1. series of m. (calibration)	4181	4179	4187	4201
cp water calibrated 2. series of measurement	4182	4179	4186	4197
Relative difference cp 1. series	-0.01%	0.02%	0.00%	0.00%
Relative difference cp 2. series	0.03%	-0.02%	-0.03%	-0.07%

Abbildung 2 zeigt die spezifische Wärmekapazität des am SPF eingesetzten Wasser-Glykolegemisches Antifrogen N von Clariant bei vier Temperaturen, gemessen ohne und mit Kalibration der Anlage (uncalibrated / calibrated), sowie bestimmt auf Grund der Herstellerangaben (Clariant).

Die Konzentration dieser Antifrogen-N Mischung wurde auf Grund des Brechungsindex auf 32.76 ± 0.04 Vol% (2σ) bestimmt. Daraus ergibt sich eine Unsicherheit des cp von maximal ± 0.03 % bei der angenommenen Konzentration dieser Frostschutzmischung.

Es zeigt sich, dass die mit der Anlage bestimmten Messwerte bereits ohne Kalibration der Anlage innerhalb von ± 1 % Abweichung sowohl von den kalibrierten als auch von den Herstellerangaben liegen. Die Messunsicherheit mit der kalibrierten Anlage ist deutlich geringer als die Messunsicherheit die der Hersteller für die von ihm deklarierten Daten angibt. Die Resultate liegen ausnahmslos innerhalb des Messunsicherheitsbereichs der Herstellerdaten.

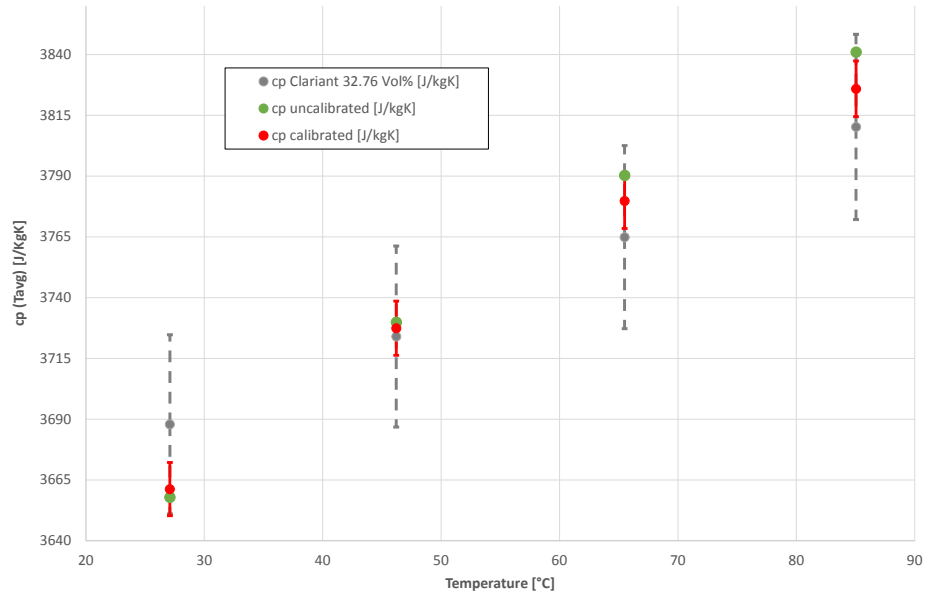


Abbildung 2: Gemessene spezifische Wärmekapazität (unkalibriert und kalibriert) von Antifrogen N im Vergleich zu den Hersteller-Angaben.

Abbildung 3 zeigt Messresultate eines weiteren Frostschutzmittels auf der Basis von Wasser-Glykol des Herstellers Clariant. Zur Überprüfung der Wiederholbarkeit der Messungen wurden zwei Messreihen durchgeführt. Der Übersichtlichkeit halber werden die Messunsicherheiten nur für die erste Serie der Messungen dargestellt. Auch hier zeigt sich, dass die Resultate innerhalb der Messunsicherheiten der Herstellerdaten liegen, jedoch eine geringere Messunsicherheit aufweisen als diese. Die Wiederholbarkeit ist mit Abweichungen von $\pm 0.065\%$ wiederum kein dominierender Faktor für die Gesamt-Messunsicherheit.

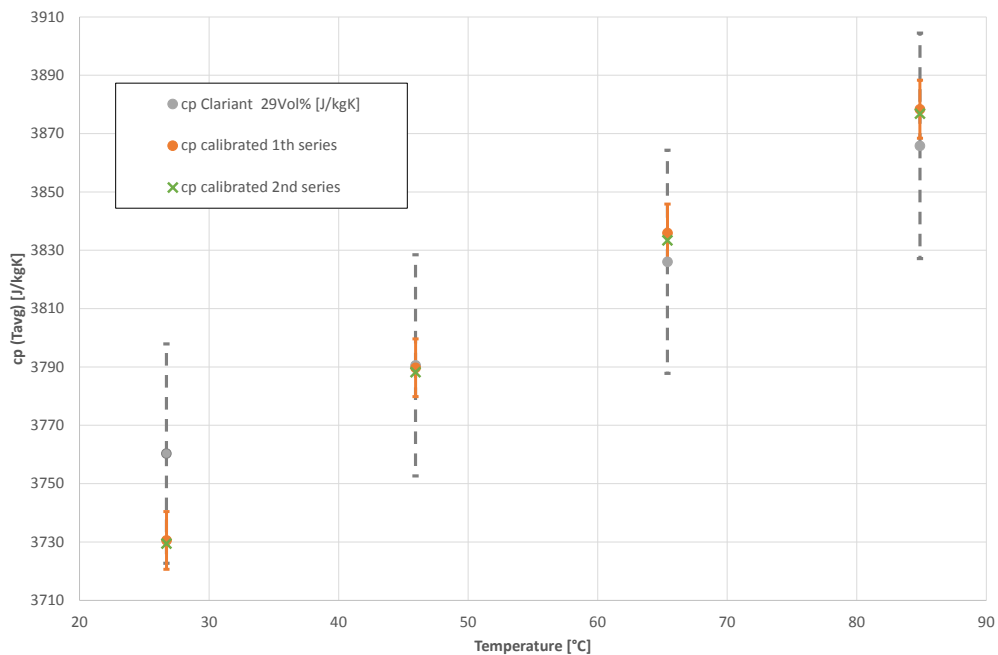


Abbildung 3 : Messresultate für einen weiteren Wärmeträger (Frostschutz-Mischung) für zwei nacheinander durchgeführte Messreihen.



4 Diskussion und Ausblick

Das gesteckte Ziel, eine Mess-Apparatur zu bauen, mit welcher die spezifische Wärme von Wärmeträgerfluiden mit einer Messunsicherheit von weniger als 1% gemessen werden kann, wurde deutlich übertroffen. Die mit der neuen Apparatur erzielten Resultate weisen gemäss Berechnung nach GUM eine Messunsicherheit von weniger als 0.3 % auf.

Somit kann die spezifische Wärme von Wärmeträgern um Faktor 3 – 10 genauer bestimmt werden, als dies mit den derzeit verfügbaren Stoffdaten der Hersteller möglich ist.

Die Apparatur wird im Weiteren für die Qualitätssicherung am SPF eingesetzt, und steht anderen für Mess-Aufträge zur Verfügung. Es konnte bereits für einen Kunden ein entsprechender Messauftrag durchgeführt werden. Dies bietet ein hohes Potenzial für

- die Hersteller, die ihren Kunden genauere Stoffwerte ($\pm 0.3\%$ für cp) zur Verfügung stellen können.
- die Betreiber und Überwacher von grossen Anlagen, um ihre spezifischen Mischungen mit eventuell unsicherer Zusammensetzung und Konzentration vermessen und so die Energiebilanz der Anlage genauer überwachen und ausweisen zu können.
- Forscher und Entwickler, die genaue Energiebilanzen ihrer Prototypen erstellen wollen.

Weiter ist geplant, dass der derzeitige Messbereich der Anlage von 25 °C – 80 °C erweitert wird auf – 10 °C bis 100 °C.

5 Bibliographie

ISO, 1995. *Guide to the expression of uncertainty in measurement*. Switzerland.

Sarge, S.M., Höhne, G.W.H. & Hemminger, W. eds., 2014. *Calorimetry: Fundamentals, Instrumentation and Applications*. Wiley.