

Präzise Bestimmung der Wärmekapazität organischer Wärmeträger

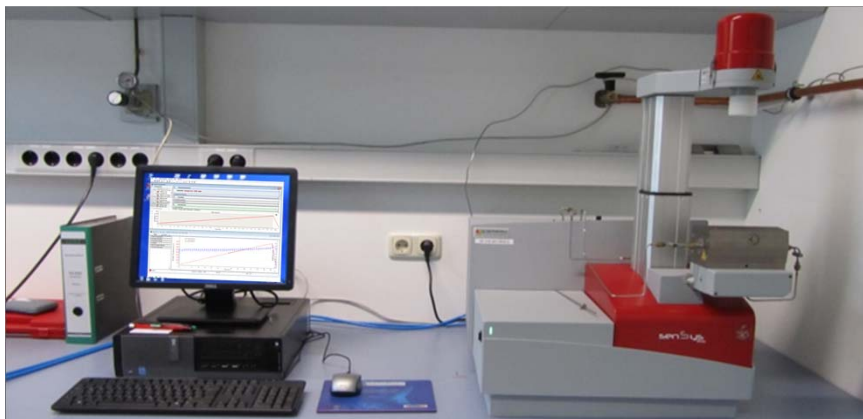


Abbildung 1: Dynamisches Differenzkalorimeter mit Calvet-Detektor für präzise Wärmekapazitätsbestimmungen

Organische Wärmeträger

Organische Wärmeträger werden in der Verfahrenstechnik zur Wärmeübertragung im Bereich $\sim 140 - 400^\circ\text{C}$ verwendet, um Herstellungs- oder Verarbeitungsprozesse thermisch kontrolliert durchzuführen. Durch den geringen Dampfdruck können die Wärmeträgeranlagen dabei häufig druckfrei oder für geringe Überdrücke ausgelegt werden. Auch in der Energietechnik werden organische Wärmeträger eingesetzt, da sie die Wärmeübertragung bis 400°C mit vergleichsweise geringen Anforderungen an die Apparatechnik ermöglichen. In solarthermischen Parabolrinnenkraftwerken wird daher überwiegend eine eutektische Mischung von Biphenyl (BP) und Diphenylether (DPO) eingesetzt (Handelsnamen bspw. Dowtherm A, Diphyl oder Therminol VP-1). Siliconöle (bspw. Syltherm 800) werden in dem Bereich dagegen bisher nur in Testeinrichtungen betrieben.

Zur Auslegung der Anlagen müssen die wesentlichen Eigenschaften des Wärmeträgers im Betriebstemperaturbereich vorliegen (vgl. DIN 51522).

Wärmekapazitätsmessung

Die Wärmekapazität wird mittels dynamischer Differenzkalorimetrie (differential scanning calorimetry, DSC) typischerweise nach ASTM E 1269 (Relativmessung gegen Saphir) untersucht und als spezifische Wärmekapazität in den technischen Datenblättern in Form von Ausgleichsfunktionen dargestellt.

Da keine Messwerte zitiert werden, bleiben die Unsicherheit der Angaben sowie der tatsächlich durch Messung als Wärmeträger

abgedeckte Temperaturbereich unklar.

Zur Überprüfung der Wärmekapazität im gesamten Betriebstemperaturbereich von neuen oder gebrauchten Wärmeträgerproben bedarf es eines empfindlichen Instruments. Die Messung bei hoher Temperatur erfordert druckbeständige Tiegel, wodurch diese relativ hohe Massen aufweisen. Der von der DSC erfasste Wärmestrom ist daher überwiegend durch die vergleichsweise hohe Wärmekapazität des Tiegels bedingt. Geräte mit planarer Sensorgeometrie können die Wärmekapazität der Probe daher nur in leichten (wenig stabilen) Aluminiumtiegeln bzw. nur bei mäßigen Temperaturen erfassen. Um Messungen bis über 400°C durchführen zu können, eignen sich Tiegel aus Stahl und der Einsatz eines räumlichen Calvet-Detektors. Dieser bietet eine sehr hohe Empfindlichkeit ($< 2\%$ Unsicherheit) bei den Wärmestrommessungen.

Untersuchungsergebnisse

Als Messgerät diente eine Calvet-DSC (Sensys evo, Setaram), die im Messbereich mittels zahlreicher Referenzen (In, Sn, Bi, Pb, Ag_2SO_4 und CsCl) thermisch kalibriert wurde. Da der Calvet-Detektor (per Joule-Effekt) kalorisch absolut kalibriert wurde, erfolgte die Wärmekapazitätsmessung anstatt nach ASTM E 1269 mittels der Step-Methode als absolute Messung.

Die Richtigkeit von kalorischer und thermischer Kalibrierung wurde u. a. mittels einkristallinem Saphir bestätigt. Zunächst wurden die Wärmeträger im neuwertigen Zustand untersucht. Als Beispiel der eutektischen Mischung von DPO/BP wurde eine Probe Dowtherm A und als Beispiel für ein Siliconöl das

Syltherm 800 als kommerziell verfügbares Polydimethylsiloxan untersucht (s. Abb. 2 + 3; jeweils in Rot: Literaturangaben).

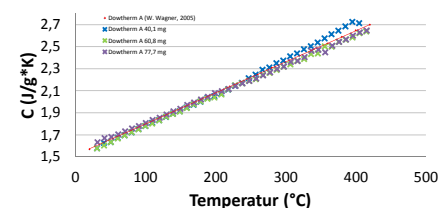


Abbildung 2: Wärmekapazitätsmessung Dowtherm A

Bei geringer Probenmenge werden beim Eutektikum bei hohen Temperaturen größere Wärmekapazitäten gefunden.

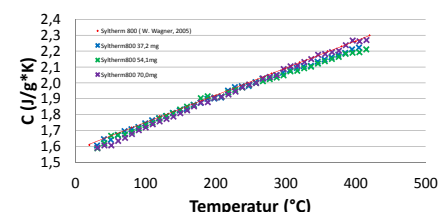


Abbildung 3: Wärmekapazitätsmessung Syltherm 800

Im Gegensatz zum Eutektikum zeigen die Messungen von Syltherm 800 bei geringer Probenmenge bei hohen Temperaturen kleinere Werte. Zugleich sind bei niedrigen Temperaturen die Werte leicht erhöht. Die Reproduzierbarkeit wurde durch mehrfache Messungen in allen Fällen bestätigt. Bei den Messungen wird der Wärmestrom in die Proben als von der Erwärmung der Probe bzw. der Wärmekapazität bedingt interpretiert. Tatsächlich finden in den Tiegel neben der Erwärmung mehrere durch die Wärmezufuhr ausgelöste Vorgänge statt, die sich auf den Wärmestrom auswirken: Zum Einen erhöht sich der Druck durch die Verdampfung von Probe. Zugleich dehnt sich die Probe aus, so dass das Gasvolumen ständig abnimmt. Aufgrund der Prozesse werden auch die Enthalpien von Verdampfung und Kondensation bzw. die Volatilisation und Absorption gelöster Leichtsieder erfasst. Die Übertragung der Ergebnisse auf die Anwendung in CSP Anlagen ist daher kritisch zu prüfen. Die Messung bei maximaler Tiegel füllung lässt eine gute Übertragbarkeit auf die Situation in einem solarthermischen Kraftwerk erwarten.

Die Autoren danken dem Bundesministerium für Wirtschaft und Energie für die Förderung des Projektes SI-HTF (0325453C).

Gefördert durch:



Deutsches Zentrum für Luft- und Raumfahrt (DLR)

Institut für Solarforschung | Solare Verfahrenstechnik | Linder Höhe | 51147 Köln

Christian Jung, Anke Nietsch

Telefon 02203 601-2940 | Telefax 02203 601-4141 | christian.jung@dlr.de

www.DLR.de/sf www.DLR.de/energie