

ILK Dresden 



Institut für Luft- und Kältetechnik Dresden gGmbH

Messung der Wärmeleitfähigkeit von modernen Fluiden der Kältetechnik – Herausforderung gemeistert mit Zylinderspaltapparatur

Steffen Feja, Matthias H. Buschmann

www.ilkdresden.de

Arbeitsgebiete ILK Thermodynamiklabor 

Thermodynamik von Arbeitsfluiden

Unabhängig, kritisch bestimmte Daten von Kältemittel-Öl-Systemen bilden die Basis, richtige Entscheidungen zu treffen.

<ul style="list-style-type: none"> ▶ Mischbarkeit ▶ Pour Point von Ölen ▶ Flockpunkt / Kristallisation ▶ Dichtebestimmung ▶ Viskositätsuntersuchungen ▶ Dampfdruck ▶ Schaumuntersuchungen 	<ul style="list-style-type: none"> ▶ Wärmekapazität ▶ Wärmeleitfähigkeit ▶ Thermisches Verhalten mit DSC ▶ Dielektrizitätskonstante ▶ Verlustfaktor ▶ Volumenwiderstand ▶ Oberflächenspannung
--	---

0 - 160 bar

-60 - 150 °C

www.ilkdresden.de Feja, S., Buschmann, M.: Messung der Wärmeleitfähigkeit von Fluiden, Sitzung der AK-Thermophysik, Aachen, 09.-10.03.2015 2

Gliederung

- ▶ **Arbeitsfluide der Kältetechnik**
 - ▶ Moderne Arbeitsfluide der Kältetechnik
- ▶ **Vorstellung von Messverfahren zur Wärmeleitfähigkeitsmessung**
 - ▶ Hitzdrahtmethoden am ILK
 - ▶ Hot Bridge Methode in Kooperation mit der PTB Braunschweig
 - ▶ Zylinderspaltmethode
- ▶ **Untersuchungen an Nanofluiden**
 - ▶ Eingesetzte Nanofluide
 - ▶ Ergebnisse der Messungen
- ▶ **Weiterentwicklung Messmethode**
- ▶ **Untersuchungen an Gasen**
- ▶ **Zusammenfassung**

www.ilkdresden.de Feja, S., Buschmann, M.: Messung der Wärmeleitfähigkeit von Fluiden, Sitzung der AK-Thermophysik, Aachen, 09.-10.03.2015 3

Arbeitsfluide der Kältetechnik

▶ **Kältemittel**

Verbesserte Umwelteigenschaften →

	1930's	1950's	1990's	2011	
	CFCs R12, R13 CCl ₂ F ₂ , CClF ₃	HCFCs R22 CHClF ₂	HFCs R134a CF ₃ CH ₂ F	HFOs R1234yf CF ₃ CF=CH ₂	Natürliche KM KWs, CO ₂ , NH ₃
Chlorgehalt	Hoch	Geringer	-	„-“	-
ODP	Hoch	Geringer	-	-	-
GWP	Hoch	Hoch	Hoch	Gering	~ 1

Montreal Protokoll Phase-Out **Kyoto Protokoll Phase-Out**
(F-Gase Verordnung)

www.ilkdresden.de Feja, S., Buschmann, M.: Messung der Wärmeleitfähigkeit von Fluiden, Sitzung der AK-Thermophysik, Aachen, 09.-10.03.2015 4

Arbeitsfluide der Kältetechnik

► **Kältemaschinenöle**

	Mineralöl	Synthetische Öle			
	MO	AB	PAO	PAG	POE
Biologische Abbaubarkeit	--	--	--	+	++
Viskositäts-Temperaturverhalten	-	-	+	+	+
Mischbarkeit mit KW	++	++	++	-	+

www.ilkdresden.de Feja, S., Buschmann, M.: Messung der Wärmeleitfähigkeit von Fluiden, Sitzung der AK-Thermophysik, Aachen, 09.-10.03.2015 5

Arbeitsfluide der Kältetechnik

► **Kühlsole**

- Wärmeträgerfluide bzw. Kälte Träger
- Neu:
 - Fluide auf Basis von nachwachsenden Rohstoffen
 - **Nanofluid**

► **Absorptionskälte**

- Erzeugung von Kälte aus Abwärme durch Ausnutzung der Absorption von Kältemitteln in geeigneten Lösungsmitteln
- Beispiele: NH₃ in Wasser oder Wasser in LiBr-Lösung
- Neu:
 - Ionic Liquids (IL) als Absorptionsmittel

► **Nanofluid**

- Nano Wärmeträger - Nano Öle – Nano Kältemittel – Nano ILs

druckfester Durchsicht-Autoklav mit Nanofluid

www.ilkdresden.de Feja, S., Buschmann, M.: Messung der Wärmeleitfähigkeit von Fluiden, Sitzung der AK-Thermophysik, Aachen, 09.-10.03.2015 6

Messung der Wärmeleitfähigkeit



▶ Vorlaufforschungsprojekt des BMWi

- ▶ Transporteigenschaften neuartiger ökoeffizienter Kältemittel-Öl-Gemische
- ▶ Untersuchung von
 - Reinen Stoffeigenschaften
 - Gemischeigenschaften
 - Transporteigenschaften von additivierten und unadditivierten Ölen
 - Transporteigenschaften vor und nach der Alterung in Autoklaven bzw. Kältekreisläufen



u.a. Entwicklung (Erwerb) der Messmethoden zur Messung von Wärmeleitfähigkeit

Kommerzielle Geräte



▶ Hot Disk

- ▶ nicht druckdicht
- ▶ Kompatibilität mit Kältemitteln fraglich

▶ Laser Flash

- ▶ Nicht druckdicht
- ▶ Beginnende Konvektion bei niedrigen Temperaturen (~ 50 °C)

▶ Hitzdrahtmethode

- ▶ Ein druckfestes Gerät am Markt verfügbar
- ▶ genügte nicht den Ansprüchen
- ▶ Eigenbau notwendig

Aufbau von Messsystemen am ILK

Messmethoden

1. Hitzdrahtmethode

(in Kooperation mit der PTB Braunschweig)

- instationär -

Hitzdraht
Fluid

2. Zylinderspaltmethode

(Weiterentwicklung Eigenbau Dr. Heide)

- stationär -

3. Transient Hot Bridge - instationär

www.ilkdresden.de
Feja, S., Buschmann, M.: Messung der Wärmeleitfähigkeit von Fluiden, Sitzung der AK-Thermophysik, Aachen, 09.-10.03.2015 9

Hitzdrahtmethode

▶ Aufbau der THW-Messzelle

Länge kurzer Draht: 69,32 mm
 Länge langer Draht: 136,77 mm
 Dicke der Drähte: 25 µm

www.ilkdresden.de
Feja, S., Buschmann, M.: Messung der Wärmeleitfähigkeit von Fluiden, Sitzung der AK-Thermophysik, Aachen, 09.-10.03.2015 10

Zylinderspaltmethode

▶ Aufbau der Messzelle

www.ilkdresden.de Feja, S., Buschmann, M.: Messung der Wärmeleitfähigkeit von Fluiden, Sitzung der AK-Thermophysik, Aachen, 09.-10.03.2015 11

Zylinderspaltmethode

▶ Lösung der Wärmeleitungsgleichung
(Fouriersches Gesetz)

▶ Zylinderspalt + Kugelspalt

$$\lambda = \frac{U \cdot I}{2 \cdot \pi \cdot \Delta T \cdot \left[L \cdot \frac{1}{\ln\left(\frac{r_a}{r_i}\right)} + \frac{2 r_i \cdot r_a}{(r_a - r_i)} \right]}$$

▶ K als Konstante der Messzelle

$$\lambda = \frac{U \cdot I}{\Delta T \cdot K} = \frac{Q}{\Delta T \cdot K}$$

www.ilkdresden.de Feja, S., Buschmann, M.: Messung der Wärmeleitfähigkeit von Fluiden, Sitzung der AK-Thermophysik, Aachen, 09.-10.03.2015 12

Zylinderspaltmethode

▶ Temperaturmessung (4-Leiter)

- ▶ Konstanz von ϑ durch Grafikanzeige
- ▶ Superthermometer von Fluke
- ▶ 150 Messwerte → Auslesewert
- ▶ Abweichung von ΔT ist $< 0,1$ mK



▶ Spannung und Strom (4 Leiter)

- ▶ Messung mit Präzisionsmultimetern

▶ 4 Messwerte pro Temperatur

- 2 Spannungen (Leistungen)

$$\Delta\left(\frac{U \cdot I}{\Delta T}\right) < 0.2\%$$

mit $K = \text{konstant}$

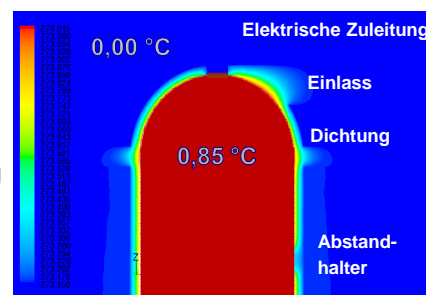
$$\rightarrow \Delta\lambda_{\text{abs}} < 0,2\%$$

- berechnet für Flüssigkeiten
mit $\lambda > 0,7 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

Zylinderspaltmethode

▶ Numerische Simulation von

- ▶ Konvektion
- ▶ Wärmeverluste in den Zuleitungen
- ▶ Inhomogenitäten der Wärmeverteilung
 - ▶ innerhalb des Fluides
 - ▶ durch Einbauten



Ehle et al., J THERMOPHYSICS AND HEAT TRANSFER, 2011

▶ Ergebnis

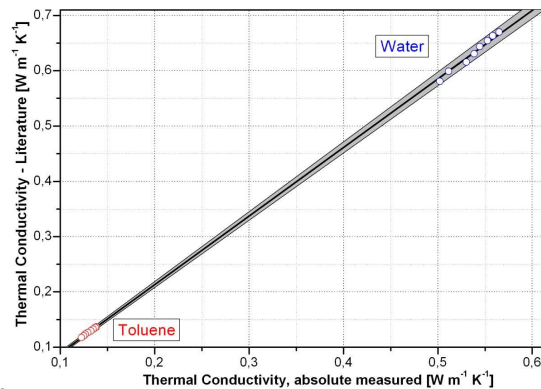
- ▶ **Konvektion** ist vernachlässigbar klein ($u_{\text{konv}} \leq 10^{-5} \text{ m s}^{-1}$)
- ▶ **Wärmeverluste** und **Inhomogenitäten** sind nicht vernachlässigbar
 - ▶ → k kann nicht aus Abmessungen errechnet werden
 - ▶ → Kalibrierung notwendig

Zylinderspaltmethode

► Kalibrierung: Umrechnung der absoluten Werte (λ_{abs}) in reale Werte (λ_{real})

- Messung von Flüssigkeiten mit bekannter Wärmeleitfähigkeit bei verschiedenen Temperaturen
- Erweiterung des Messbereiches
 - Durch weitere Flüssigkeiten
- **Beispiel:** Toluol¹ & Wasser²
- Abweichung: < 2%
- Kalibriergerade (Beispiel):

$$\lambda_{\text{real}} = -0.034702 + \lambda_{\text{abs}} \cdot 1.2401$$



¹ Ramires, M.L.V., Nieto de Castro, C.A., Perkins, R.A., Nagasaka, Y., Nagashima, A., Assael, M.J. and Wakatsuki, W.A., Reference Data for the Thermal Conductivity of Saturated Liquid Toluene over a Wide Range of Temperatures, J. Phys. Chem. Ref. Data, 29, 133-139, 2000.
² Sengers, J.V. and Watson, J.T.R., Improved international formulations for the viscosity and thermal conductivity of water substance, J. Phys. Chem. Ref. Data, 12, 933, 1983.

Zylinderspaltmethode

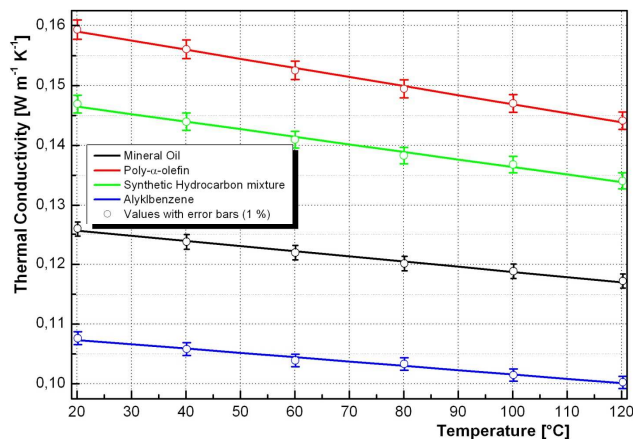
► Wärmeleitfähigkeit von 20 – 120 °C von verschiedenen Ölen

► Fehler < 1 %

- $\rightarrow < 0.002 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$
- Überprüfung der Kalibrierung nach den Tests = gute Übereinstimmung


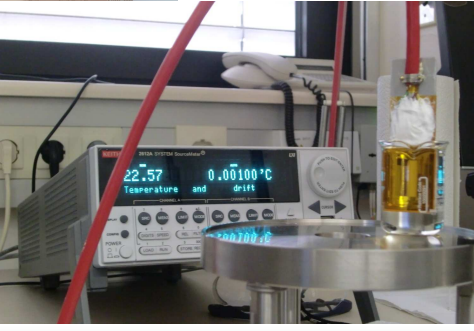
\rightarrow **Gesamtfehler: < 3 %**

(für Flüssigkeiten mit $\lambda > 0.1 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$)



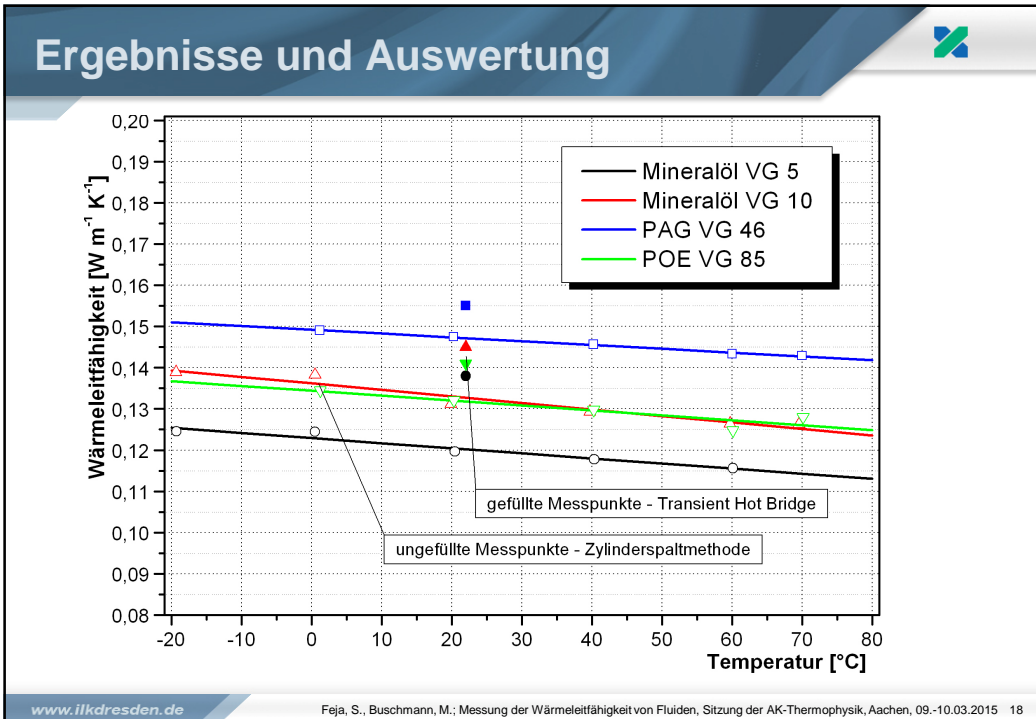
Transient Hot Bridge (PTB)

Ausgabe: „Wärmeleitfähigkeit“
+/- "ISO Messungenauigkeit"

www.ilkdresden.de

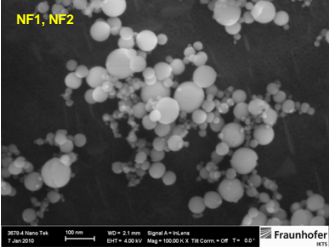
Feja, S., Buschmann, M.: Messung der Wärmeleitfähigkeit von Fluiden, Sitzung der AK-Thermophysik, Aachen, 09.-10.03.2015 17



Nanofluide - Viskosität

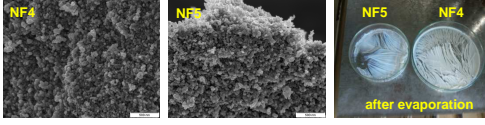
Nanofluid	Particle material	Particle loading	Size of primary particles
NF1 ¹	Al ₂ O ₃	1.00 vol.%	42 nm
NF2	Al ₂ O ₃	3.00 vol.%	42 nm
NF3 ²	SiO ₂	31.10 vol.%	30 nm
NF4 ³	TiO ₂	12.70 vol.%	30-80 nm
NF5 ³	Al ₂ O ₃	12.98 vol.%	30-80 nm

¹ Independent reference measurements by IFAM-Bremen employing laser flash method.
² Reference case from Buongiorno et al. (2009)
³ Material sponsored by Evonik Degussa Germany.



2014 Nano Tek 100 nm WD = 21 mm Signal A = 10.0um DM = 2.0kV Mag = 100000.0 X 20 Conv = DM T = 0.0 Fraunhofer IZT

Sechs Nanofluide mit keramischen und metallischen Partikeln wurden untersucht.





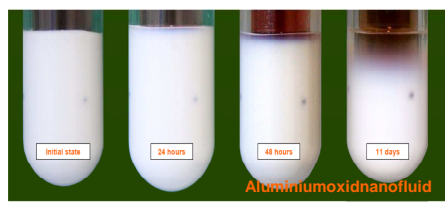
www.ilkdresden.de

Feja, S., Buschmann, M.: Messung der Wärmeleitfähigkeit von Fluiden, Sitzung der AK-Thermophysik, Aachen, 09.-10.03.2015 19

Nanofluide – Kontrolle Versuchsaufbau

Verhalten von Nanofluiden in der Messzelle



Sedimentation wird beachtet.

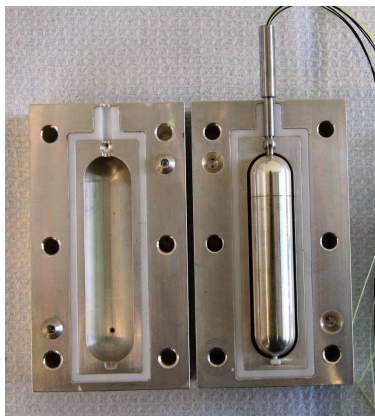
www.ilkdresden.de

Feja, S., Buschmann, M.: Messung der Wärmeleitfähigkeit von Fluiden, Sitzung der AK-Thermophysik, Aachen, 09.-10.03.2015 20

Neubau Messzelle Wärmeleitfähigkeit

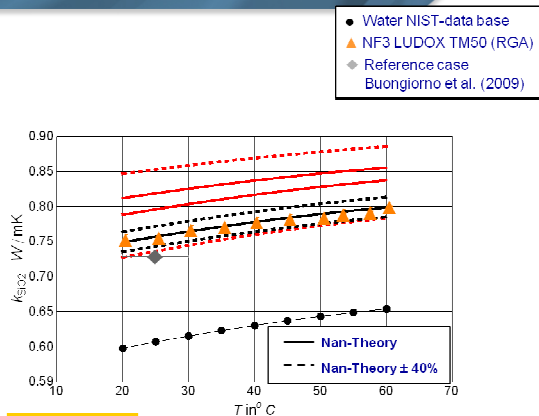
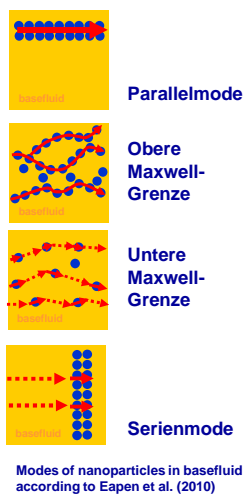


Neuaufbau der Messzelle



- Positionierung der Messzelle vertikal
Weniger Konvektion / Sedimentation
- Zelle aus Kompaktsilber
Erhöhte Inertisierung
Weniger Strahlung
- Zentrierung des Innenzylinders mit
nur 2 Kontaktstellen
- Zentrosymmetrische Anordnung des
Pt 100 im Innenzylinder

Nanofluide - Theorie



Die erweiterte Maxwell-Theorie nach Nan et al. (1997) repräsentiert die Daten keramischer Nanofluide am besten.

Messung von Gasen

► **Kalibrierung mit Stickstoff und Isobutan (R600a) bei 3-4 bar**

- ▶ Wenig Daten verfügbar
- ▶ Messung ist druckabhängig
- ▶ Beispiel: Stickstoff¹ & Isobutan²
- ▶ Abweichung: < 4%

▶ Kalibriergerade (Beispiel):

$$\lambda_{\text{real}} = -0,0036443 + \lambda_{\text{abs}} \cdot 0,96157$$

¹ Stephan, K., Krauss, R., and Laeseck, A., Viscosity and thermal conductivity of nitrogen for a wide range of fluid states. J. Phys. Chem. Ref. Data, 16, 993, 1987
² Younglove, B. A.; et al.; Thermophysical Properties of Fluids. II. Methane, Ethane, Propane, Isobutane; and Normal Butane. J. Phys. Chem. Ref. Data, 16/4, 1987.

www.ilkdresden.de
Feja, S., Buschmann, M.; Messung der Wärmeleitfähigkeit von Fluiden, Sitzung der AK-Thermophysik, Aachen, 09.-10.03.2015 23

Messung von Gasen

► **Wärmeleitfähigkeit von Gasen von 10 – 90 °C**

- ▶ Fehler < 3 %
- ▶ → < 0.8 mW m⁻¹ K⁻¹

▶ Überprüfung mit Literaturdaten = gute Übereinstimmung

→ **Gesamtfehler: < 7 %**
 (für Gase mit λ ~ 15 - 30 mW m⁻¹ K⁻¹)

www.ilkdresden.de
Feja, S., Buschmann, M.; Messung der Wärmeleitfähigkeit von Fluiden, Sitzung der AK-Thermophysik, Aachen, 09.-10.03.2015 24

Zusammenfassung



- ▶ **Ziel: Bestimmung der Wärmeleitfähigkeiten von modernen Fluiden der Kältetechnik**
 - ▶ Methode: Zylinderspaltmethode ohne "Heat Guards"
 - ▶ Relativmethode für Flüssigkeiten und Gase
 - ▶ Sehr gute Ergebnisse für Flüssigkeiten
 - ▶ Ergebnisse für Nanofluide in Übereinstimmung mit gängiger Theorie
 - ▶ Kalibrierung mit Gasen erfolgversprechend
 - ▶ Erste Messungen mit Gasen in Übereinstimmung mit Literatur

ILK Dresden 



**Vielen Dank für Ihre
Aufmerksamkeit**

Institut für Luft- und Kältetechnik
gemeinnützige Gesellschaft mbH
Bertolt-Brecht-Allee 20, 01309 Dresden

Steffen Feja

Tel.: +49 351 / 4081-767
E-Mail: steffen.feja@ilkdresden.de

www.ilkdresden.de