

Verbundprojekt Energie Optimiertes Bauen (EnOB)
Thematischer Verbund LowEx

Entwicklung eines Messverfahrens zur Bestimmung des thermischen Beladungsgrades von PCM-Paraffin-Speichern

Förderkennzeichen 032 7370F

Projektpartner: Brandenburgische Technische Universität Cottbus
Lehrstuhl Angewandte Physik / Thermophysik, Dr. Andreas Donath
Lehrstuhl Polymermaterialien, Prof. Monika Bauer

Autoren: Ulrich R. Fischer
Ulrich Maschke
Jürgen Schneider (Kap. 5)

Ansprechpartner PTJ: Dipl.-Ing. Jürgen Gehrman, Dipl.-Ing. Rolf Stricker

Beginn der Förderung: 01.11.2004
Ende der Förderung: 29.02.2008

35. Ausgabe, April 2009

Förderung des FIA-Projektes: Bundesministerium für Wirtschaft und Technologie, BMWi
Projektentwicklung: Projektträger Jülich PTJ, Forschungszentrum Jülich GmbH
Projektdurchführung: Fachinstitut Gebäude-Klima e. V., Danziger Str. 20, 74321 Bietigheim-Bissingen,
Tel.: 07142/788899-0, Fax: 07142/788899-19, E-mail: info@fgk.de, Internet: <http://www.fgk.de>
Redaktion der FIA-NEWS: Günther Mertz M.A., Dipl.-Ing. Claus Händel
www.fia-news.de

7 Zusammenfassung und Ausblick

Das Ziel des Forschungsprojektes bestand in der Entwicklung von Messverfahren für den thermischen Speicherzustand eines PCM-Paraffin-Latentwärmespeichers sowie bei PCM-Paraffin Putzen oder Boards. Die Messverfahren sollen die Änderung geeigneter physikalischer Kennwerte beim Phasenwechsel des Paraffins ausnutzen sowie als Grundlage für die Entwicklung eines Sensormusters dienen.

Es sollten weiterhin PCM-befüllbare Sandwichpaneele auf Epoxidharzbasis mit einem drainagefähigen Stürzkern in einem Versuchsaufbau als Demonstrator für die Anwendung der Sensormuster getestet werden.

Bei der Messung von physikalischen Kennwerten während des Phasenwechsels von Paraffin wurden folgende wesentliche Ergebnisse gefunden:

Die Messungen der temperaturabhängigen **relativen Dielektrizitätskonstante** wurde an Paraffinen, mikroverkapseltem Paraffin (Micronal[®]) sowie diversen paraffinhaltigen Baustoffen (Maxit clima Putz, porosierter Ziegel, porosierte Porenbetondämmplatte etc.) während des Phasenwechsels ausgeführt.

Nur beim „reinen“ Paraffin (gemeint sind hiermit auch Paraffin-blends mit Molekülen unterschiedlicher Kettenlänge) kann mit der Präzisions-Messbrücke eine signifikante Änderung der relativen Dielektrizitätskonstante ϵ von etwa 2 -3 % beim Schmelzen bzw. Erstarren des Paraffins nachgewiesen werden. Die Vereinfachung des Messverfahrens und die Miniaturisierung der Messsonde würden aber zu einer unzureichenden geringen Sensibilität des Verfahrens führen.

Beim reinen pulverförmigen mikroverkapselten Paraffin (Micronal[®]) ist die Änderung zwar noch eindeutig reproduzierbar, aber mit $\epsilon < 1\%$ sehr gering. Die Korrelation zwischen den Umwandlungstemperaturen, die aus den ϵ -Messungen bzw. aus DSC-Messungen bestimmt wurden, ist gut.

Keine eindeutig reproduzierbaren Ergebnisse lieferten die Messungen der relativen Dielektrizitätskonstante mit der Präzisionsmessbrücke an paraffinhaltigen Baustoffen. Ein günstiges dielektrisches Messverfahren mit einer vergleichsweise preiswerten Messbrücke und idealerweise sehr kleinem Messkondensator ist nach dem jetzigen Kenntnisstand nicht realisierbar.

Die Methode der Messung der relativen Dielektrizitätskonstante ist daher als einfaches kostengünstiges Verfahren zur Detektierung des Schmelzzustandes wenig geeignet.

An Paraffin erfolgten **Ultraschallmessungen** während des Erstarrungsvorgangs. Über eine Ultraschalltransmissions- oder Reflexionsmessung mit anschließender (relativ aufwendiger) Fouriertransformation und Auswertung kann aus dem Frequenzspektrum eindeutig zwischen Paraffin „fest“ oder „flüssig“ unterschieden werden. Als einfaches kostengünstiges Verfahren scheint es nicht sinnvoll.

Die maximale Amplitude des Empfangsimpulses wird mit zunehmender Kristallisation des Paraffins geringer. Da eine eindeutige Quantifizierung nicht möglich, ist dieser Kennwert nicht verwendbar.

Die Bestimmung des Schmelzzustandes über die Ultraschalllaufzeit und damit der Ultraschallgeschwindigkeit im Paraffin ist im vorliegenden Anwendungsfall ebenfalls zu störungsbehaftet.

Messungen der gerichteten und gestreuten **Strahlungstransmission** bei Wellenlängen von 180 nm bis 3200 nm (UV-VIS-NIR) ergaben einen deutlichen Anstieg um mehr als 80 % beim Phasenwechsel fest-flüssig von Paraffinen im sichtbaren und nahen Infrarotbereich. Dieses Ergebnis macht die Strahlungstransmission daher zu einem geeigneten Sensorprinzip.

Weitere Tests an dünnen Folien aus in einem Copolymer eingebettetem mikroverkapselten Paraffin BASF Micronal® lieferten beim Phasenwechsel zwar einen reproduzierbaren Effekt mit sinkender Strahlungstransmission beim Schmelzen des Paraffins, als Grundlage für einen Sensor ist dieser Effekt allerdings zu gering.

Im Ergebnis der Messungen physikalischer Eigenschaften von Paraffin beim Phasenwechsel wurde die optische Transmission als Grundlage für das Sensorprinzip ausgewählt. Als geeignete Sensorelemente bieten sich kommerzielle **Optokoppler** mit einem typischen Wellenlängenbereich von 950 nm an, die in Abhängigkeit von der Transmission zwischen einer Infrarotdiode und einem Strahlungsempfänger eine Ausgangsspannung liefern. Der Einsatztemperaturbereich liegt derzeit bei -20°C bis 90°C. Verschiedene Baugrößen solcher Optokoppler im Millimeterbereich wurden geeignet modifiziert, mit einem zusätzlichen Temperatursensor ausgestattet und in längeren Zyklentests erprobt. Für diese Tests wurden zwei Zyklenmessplätze für geregeltes Aufschmelzen und Erstarren eines Paraffinvolumens aufgebaut. Für die Anwendung der Optokoppler war weiterhin die Entwicklung einer Ansteuerelektronik erforderlich, die in verschiedenen Varianten weiterentwickelt wurde. Ein möglicherweise ungünstiger Einfluss der Eigenerwärmung des Optokopplers wurde mit 3-dimensionalen FEM-Temperaturfeld-Berechnungen überprüft und konnte ausgeschlossen werden.

Prinzipiell konnte die reproduzierbare Funktionsweise dieser optischen Sensoren zur Detektion des Phasenwechsels von Paraffin im Labor praktisch nachgewiesen werden. Für die Erweiterung des Einsatzgebietes auf Kompositmaterialien mit Paraffingehalt ist eine Verkapselung des Sensors mit einem kleinen eingeschlossenen Paraffinvolumen sinnvoll. Hierzu wurden verschiedene Gehäuseformen getestet, weitere Entwicklungen zu kleineren Gehäusebauformen und einer dauerhafteren Abdichtung sind noch erforderlich.

Der wichtigste Vorteil des optischen Sensors im Vergleich zur Temperaturmessung ist die Detektion eindeutiger Umschaltzeitpunkte „flüssig ⇒ fest“ bzw. „fest ⇒ flüssig“ unabhängig von der unterschiedlichen zeitlichen Länge des Heiz- bzw. Kühlplateaus in der Temperaturkurve während des Phasenwechsels des Paraffins. Er unterliegt weiterhin keiner zeitlichen Langzeitdrift. Im Gegensatz zur Temperaturmessung besteht daher nicht die Unsicherheit, insbesondere in der Abkühlphase eine völlig falsche quantitative Angabe des Beladungszustandes zu erhalten.

Für die Anwendung bei **PCM-haltigen Putzen und Boards** einschließlich aktiver Kühlkonzepte bietet sich wegen der eindimensionalen Wärmeströme der Einsatz von Wärmestromsensoren an.

In einem Testaufbau mit dem PCM-haltigen Putz Maxit-Clima, in den in verschiedenen Tiefen der Putzschicht Wärmestromsensoren eingebettet wurden, konnte gezeigt werden, dass die Wärmestromsignale besser als die Temperatursignale zur Detektion der Schmelzfront in der Putzschicht geeignet sind. Wird außerdem der äußerste Wärmestromsensor auf der dem Wärmestromeintritt

gegenüberliegenden Putzoberfläche mit einer sehr dünnen PCM-Puttschicht überdeckt, so signalisiert diese Schicht mit einem sehr scharfen Peak in der Wärmestromkurve das völlige Aufschmelzen des PCM in der gesamten Puttschicht.

Dieses Ergebnis führte zu dem Konzept und der Anfertigung von speziellen Wärmestromsensoren, die mit einer 1 – 2 mm dicken, mikroverkapseltes Paraffin enthaltenden Schicht versehenen wurden. Die Dicke und der PCM-Gehalt der Spezialschicht wurden optimiert. Diese Wärmestromsensoren können so direkt auf PCM-Putze bzw. PCM-Boards geklebt werden. Das Signalbild von Wärmestromsensoren wurde unter Variation verschiedener Versuchsparameter in FEM-Berechnungen modelliert. Der Einsatz der speziellen Wärmestromsensoren wurde in mehreren laborativen Versuchsständen für die Detektion des Schmelzzustandes an PCM-Putz Maxit-Clima sowie am BASF-Smartboard™ jeweils für Fälle mit und ohne Kühlung durch Kapillarrohrmatten getestet. Es wurden Einsatzkriterien für die Anwendung der speziellen Wärmestromsensoren bestimmt. Insbesondere können durch geeignete Applikation von zwei der speziell beschichteten Wärmestromsensoren auf den Außenoberflächen eines PCM-Putzes oder PCM-Boards die Zeitpunkte des Durchtritts der Schmelzfront bzw. der Erstarrungsfront für den Fall hinreichend gleichmäßiger Heiz- bzw. Kühlraten detektiert werden. Dieses Ergebnis ist für Regelkonzepte bei der Anwendung von PCM-Putzen oder PCM-Boards interessant.

Es wurden verschiedene Versuchsmuster von **Sandwichpaneelen** mit Deckschichten aus einem Epoxidharz-Verbundmaterial und einem drainagefähigen Kern für die Befüllung mit Paraffinen hergestellt und erprobt. Die mechanische Steifigkeit der Paneele kann durch Modifikation der Deckschichtstruktur und des Materials des Stützkerns gut für unterschiedliche Anwendungsfälle variiert werden. Durch den hohen Befüllungsgrad von ca. 80 Vol % Paraffin erreichen die Paneele bei nur 10 mm Dicke eine sehr hohe Schmelzenthalpie pro Fläche von 640 kJ/m². Die Wärmeleitfähigkeit von 0,15 W·m⁻¹·K⁻¹ senkrecht zur Oberfläche ist noch geringfügig kleiner als z.B. die des BASF Smartboards™ mit 0,18 W·m⁻¹·K⁻¹. Für die Ausführung des Randverbundes wurden verschiedene Techniken mit verpressten Rändern oder verklebten Rahmenleisten getestet, die aber in der gegenwärtigen Form noch keine dauerhafte Versiegelung gewährleisten und weiter entwickelt werden müssen. Weiteres Entwicklungspotential besteht in der Erhöhung der Wärmeleitfähigkeit durch Modifikation der Deckschichten mit z. B. einem Verbundmaterial aus Kohlenstofffasern oder der Materialien für den Stützkern.

In der letzten Projektphase wurden der optische Sensor sowie die PCM-Paraffin-gefüllten Sandwichpaneele einem Praxistest in einer Testzelle unterworfen. Dazu wurde je ein optischer Sensor in eines von 8 Paneelen der Größe 1,20 m × 0,80 m × 0,01 m integriert. Die Paneele wurden weiterhin auf beiden Oberflächen mit Wärmestrom- und Temperatursensoren ausgestattet und so auf dem Boden der Testzelle mit einer 2,70 m × 2,70 m großen nach Süden ausgerichteten Glasfassade ausgelegt. Jedes der Paneele enthält ca. 5,8 kg Paraffin RT 26 (Schmelztemperatur 26°C), so dass die gesamte Umwandlungsenthalpie im Testraum 6355 kJ ist.

An Tagen mit Sonnenstrahlung werden die Paneele in Abhängigkeit vom Tagesgang der Sonne und vom Azimutwinkel nacheinander aufgeschmolzen. Die Reihenfolge des Aufschmelzens wird durch die in den Paneelen integrierten optischen Sensoren

detektiert. Diese Detektion korreliert gut mit den Informationen der Temperatursensoren und der Wärmestromsensoren auf der Paneelrückseite. Während des ca. einjährigen Dauertests wiesen einige der PCM-gefüllten Paneele Undichtigkeiten auf, die zum teilweisen Auslaufen des PCM führten. In diesen Fällen waren die optischen Sensoren nicht mehr vollständig im Paraffin eingetaucht und lieferten fehlerhafte Signale.

Es wurde ein eindeutiger Einfluss des Schmelzverhaltens der Paneele auf die Raumtemperatur festgestellt, wobei jedoch eine genaue Quantifizierung wegen eines fehlenden Vergleichsraumes nicht möglich war.

Insgesamt wurde im Rahmen dieses Forschungsvorhabens mit der optischen Transmission im nahen Infrarotbereich ein geeigneter physikalischer Kennwert für das Sensorprinzip zur Detektion des Phasenwechsels an Paraffinen ausgewählt. Auf der Grundlage dieses Prinzips wurden mehrere Muster eines optischen Sensors sowie eine geeignete Ansteuerelektronik aufgebaut und im Labor in Zyklentests und in praktischen Versuchen getestet. Weitere Entwicklungen zur Miniaturisierung des Sensors erscheinen sinnvoll.

Weiterhin wurde für die Anwendung an PCM-Putzen und PCM-Boards ein mit einer speziellen mikroverkapseltes Paraffin enthaltenden Schicht versehener Wärmestromsensor entwickelt, der in praktischen Einsatzfällen Vorteile bei der Detektion der Schmelz- bzw. Erstarrungsfront bietet.

Aus den Ergebnissen der Arbeit folgen eine Reihe von Anknüpfungspunkten für weitere Untersuchungen. So ist für die Anwendung des beschichteten Wärmestromsensors die Weiterentwicklung einer speziellen Software erforderlich, die die von dem Sensor erzeugten Peaks in der Wärmestromkurve eigenständig detektiert. Das ist die Grundlage für die Einbindung des Sensors in Regelmechanismen z. B. bei Kühlkonzepten von Räumen mit PCM-Boards mit aktiver Kühlung durch Kapillarrohrmatten.

Für die Erschließung praktischer Anwendungen für den optischen Sensor ist ein umfassender Test eines großen Paraffinspeichers mit optischen und Temperatursensoren sowie vergleichender genauer Messung der zugeführten und abgeführten Wärmemengen über Durchflussmengenähler sinnvoll.