

Messung und Modellierung der effektiven Wärmeleitfähigkeit von Dämmstoffschüttungen für vakuumwärmegeämmte Warmwasserspeicher

Von der Fakultät Energie-, Verfahrens- und Biotechnik der Universität
Stuttgart zur Erlangung der Würde eines Doktor-Ingenieurs (Dr.-Ing.)
genehmigte Abhandlung

Vorgelegt von
Stephan Lang
aus Bad Boll

Hauptberichter: Apl. Prof. Dr.-Ing. Klaus Spindler
Mitberichter: Prof. Dr.-Ing. Ulrich Nieken

Tag der mündlichen Prüfung: 22.02.2022

Institut für Gebäudeenergetik, Thermotechnik und Energiespeicherung
der Universität Stuttgart

2022

Vorwort

Die vorliegende Arbeit entstand weitestgehend während meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Thermodynamik und Wärmetechnik (ITW) und am Institut für Gebäudeenergetik, Thermotechnik und Energiespeicherung (IGTE) der Universität Stuttgart.

Mein Dank gilt allen Personen und Institutionen, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Herrn Prof. Dr.-Ing. Klaus Spindler danke ich sehr für die Betreuung dieser Arbeit, das mir entgegengebrachte Vertrauen und sein Engagement, das einen raschen und erfolgreichen Abschluss der Arbeit ermöglichte. Herrn Prof. Dr.-Ing. Ulrich Nieken danke ich für die kurzfristige Übernahme des Mitberichts und für seine wertvollen Anregungen.

Besonderer Dank gilt meinen Arbeitsgruppenleitern Dr.-Ing. Harald Drück und Dominik Bestenlehner für die gründliche Durchsicht meiner Dissertation und vor allem für die großzügig gewährten und nicht selbstverständlichen Freiheiten und Auszeiten, ohne die ich diese Arbeit nicht fristgerecht hätte fertigstellen können. Ebenso danke ich meinen vormaligen Arbeitsgruppenleitern Dr.-Ing. Dan Bauer und Dr.-Ing. Roman Marx für ihre Unterstützung und die gewährten Freiheiten bei der Erstellung dieser Arbeit sowie allen derzeitigen und ehemaligen Arbeitskollegen, die für eine sehr gute und angenehme Arbeitsatmosphäre, Spaß und guten fachlichen und persönlichen Austausch sorgten.

Allen Studenten, die ich im Rahmen ihrer studentischen Arbeiten betreuen durfte und die insbesondere beim Aufbau und diversen Überarbeitungen der Versuchsanlage und der Laborarbeit unterstützt haben, danke ich sehr herzlich für ihre Mithilfe.

Außerdem danke ich den Firmen Knauf Aquapanel und Nordisk Perlite für die kostenfreie Bereitstellung von Probenmaterial, dem Institut für Feuerungs- und Kraftwerkstechnik (IFK) der Universität Stuttgart für die Durchführung von Laserdiffraktometrie-Messungen, der Firma Netzsch für Vergleichsmessungen der effektiven Wärmeleitfähigkeit, der Firma Micromeritics für Quecksilberintrusions-Messungen, der Firma Quantachrome für Gaspyknometrie-Messungen und der Firma Bruker Optik für Versuche zu FTIR-Messungen.

Besonders herzlich danke ich meiner Familie und allen Menschen, die mich im privaten Bereich auch in schweren Zeiten unterstützt und mir Freude und Halt gegeben haben.

Stuttgart, März 2022

Stephan Lang

Kurzfassung

Das Ziel dieser Arbeit ist es, hinsichtlich Dämmwirkung und Kosten geeignete schüttfähige Wärmedämmstoffe für doppelwandige Warmwasserspeicher mit Vakuumwärmedämmung zu identifizieren und eine Vorhersage über die effektive Wärmeleitfähigkeit in Abhängigkeit von Luftdruck und Temperatur treffen zu können. Zu diesem Zweck werden expandierte Perlite unterschiedlicher mittlerer Korngrößen und Mischungen aus expandierten Perliten und pyrogener Kieselsäure untersucht. Schwerpunkt der Untersuchungen ist die Ermittlung der effektiven Wärmeleitfähigkeit bei unterschiedlichen Luftdrücken und Temperaturen. Die effektive Wärmeleitfähigkeit wird in einer eigens entwickelten Versuchsanlage, nach einem stationären Messprinzip, bei Luftdrücken zwischen 0,001 mbar und Atmosphärendruck von (960 ± 20) mbar sowie bei Probenmitteltemperaturen zwischen -5 °C und 90 °C bestimmt. Die maximale relative Messunsicherheit der Versuchsanlage beträgt < 8 % bei den geringsten und < 3 % bei den höchsten gemessenen effektiven Wärmeleitfähigkeiten. Reine feinkörnige expandierte Perlite mit Dichten der Schüttungen ≥ 182 kg/m³ erreichen bei Luftdrücken $\leq 0,1$ mbar und allen gemessenen Probenmitteltemperaturen die geringsten effektiven Wärmeleitfähigkeiten. Bei einer Probenmitteltemperatur von 48 °C liegen diese bei $\leq 4,84$ mW/(m·K). Mischungen aus einem vergleichsweise grobkörnigen expandierten Perlit mit einer sehr feinkörnigen und feinporigen pyrogenen Kieselsäure können hingegen, bei technisch einfacher zu handhabenden Luftdrücken von > 1 mbar, z. T. geringere effektive Wärmeleitfähigkeiten erreichen als reine expandierte Perlite. Mischungen dieser Komponenten werden in dieser Arbeit erstmals in Form einer losen Schüttung bzgl. ihrer effektiven Wärmeleitfähigkeit untersucht. Bei einer Probenmitteltemperatur von 48 °C werden in diesem Luftdruckbereich effektive Wärmeleitfähigkeiten dieser Mischungen von $> 12,17$ mW/(m·K) gemessen. Anhand der gemessenen effektiven Wärmeleitfähigkeiten sowie weiterer Stoffeigenschaften, werden vollständig prädiktive analytische Modelle der effektiven Wärmeleitfähigkeit entwickelt. Das Modell für Mischungen gilt für ein ausgewähltes Stoffpaar, während das Modell für expandierte Perlite für beliebige ungemahlene expandierte Perlite verwendbar ist. Es handelt sich nach Kenntnis des Autors um das erste vollständig prädiktive analytische Modell der effektiven Wärmeleitfähigkeit für expandierte Perlite, welches auch die Kopplung von Gas- und Festkörperwärmeleitung berücksichtigt und für welches lediglich drei einfach und kostengünstig zu messende Größen bestimmt werden müssen. Diese Größen sind der volumengewichtet gemittelte Korndurchmesser, die mittlere Korndichte sowie die Dichte der Schüttung des expandierten Perlits. Aus den Messwerten der effektiven Wärmeleitfähigkeit wird ein Zusammenhang von volumengewichtet gemitteltem Korndurchmesser zur Kopplung von Gas- und Festkörperwärmeleitung deutlich, der für das Modell für expandierte Perlite verwendet wird. Mit den Modellen ist es nun möglich, ohne entsprechende Messungen, die effektive Wärmeleitfähigkeit von Mischungen aus einem expandierten Perlit und einer pyrogenen Kieselsäure sowie für beliebige ungemahlene expandierte Perlite, mit zufriedenstellender bis hoher Genauigkeit vorherzusagen.

Abstract

The objective of this work is identifying suitable thermal insulation materials for double-walled hot water stores with vacuum thermal insulation regarding effectiveness and costs and predicting their effective thermal conductivities dependent on air pressure and temperature. Therefore, perlites of different grain sizes and mixtures of expanded perlites and fumed silica are investigated. The main focus of these investigations is laid on measurements of the effective thermal conductivity at different air pressures and temperatures. These measurements are carried out in a self-made apparatus with a steady-state measuring principle at air pressures between 0.001 mbar and an atmospheric pressure of (960 ± 20) mbar as well as for mean sample temperatures between $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$ and $90\text{ }^{\circ}\text{C}$. The maximum measuring uncertainty of the measuring apparatus is $< 8\%$ at the lowest and $< 3\%$ at the highest measured effective thermal conductivities. Pure fine-grained expanded perlites with bulk densities $\geq 182\text{ kg/m}^3$ have the lowest thermal conductivities for air pressures ≤ 0.1 mbar for all measured mean sample temperatures. At a mean sample temperature of $48\text{ }^{\circ}\text{C}$, these thermal conductivities are $\leq 4.84\text{ mW}/(\text{m}\cdot\text{K})$. Mixtures of a comparably coarse-grained expanded perlite with very fine-grained and fine-pored fumed silica reach partially lower thermal conductivities than pure expanded perlites at air pressures > 1 mbar. In this work, effective thermal conductivities of these components in form of a loose filling are measured for the first time. At a mean sample temperature of $48\text{ }^{\circ}\text{C}$ and at air pressures > 1 mbar, these mixtures have thermal conductivities of $> 12.17\text{ mW}/(\text{m}\cdot\text{K})$. Furthermore, completely predictive analytical models of the thermal conductivity are developed using measuring data of thermal conductivity and other material properties. Whereas the mixtures' model is only valid for one particular set of materials, the expanded perlites' model is valid for any kind of unground expanded perlites. To the best of the author's knowledge, it is the first analytical model suitable for expanded perlites, which can also predict the coupling of solid and gas thermal conductivity, with the knowledge of only three material properties, that can easily be measured. These material properties are the volume-weighted mean grain size, the mean grain density and the bulk density. The measuring data of the thermal conductivity show a correlation between the coupling of solid and gas thermal conductivity and the volume-weighted mean grain diameter of expanded perlites. This correlation is used for the predictive model. With the models developed within this work, effective thermal conductivities of mixtures from an expanded perlite and fumed silica and of pure unground expanded perlites can be calculated in satisfactory and partially high precision and accuracy, without respective measurements.

Inhaltsverzeichnis

Vorwort	III
Kurzfassung	IV
Abstract	V
Nomenklatur	IX
1 Einleitung und Motivation	1
2 Grundlagen der Wärmetransportmechanismen in Dämmstoffschüttungen	3
2.1 Gaswärmeleitung.....	4
2.2 Festkörperwärmeleitung	7
2.3 Kopplung von Gas- und Festkörperwärmeleitung (Kopplungseffekt).....	8
2.4 Wärmestrahlung.....	9
2.5 Zusammenfassung der Auswirkungen der wichtigsten Einflussgrößen auf die Wärmetransportmechanismen.....	10
3 Literaturübersicht	11
3.1 Vakuumwärmedämmungen.....	11
3.2 Vakuumwärmedämmstoffe.....	13
3.3 Experimentelle Untersuchungen der effektiven Wärmeleitfähigkeit von Perliten, pyrogener Kieselsäure und deren Mischungen in Vakuumwärmedämmungen.....	13
3.4 Analytische Modellierungen der effektiven Wärmeleitfähigkeit von Dämmstoffschüttungen.....	14
3.4.1 Gesamtmodelle der effektiven Wärmeleitfähigkeit.....	14
3.4.1 Modelle der Gaswärmeleitung.....	16
3.4.2 Modelle der Festkörperwärmeleitung	17
3.4.3 Modelle des Kopplungseffekts.....	18
3.4.4 Modelle der Wärmestrahlung.....	19
4 Zielsetzung der vorliegenden Arbeit	21
5 Untersuchte Wärmedämmstoffe	23
5.1 Expandierter Perlit	23
5.1.1 Grobkörniger expandierter Perlit.....	23
5.1.2 Expandierter Perlit mittlerer Körnung	24
5.1.3 Feinkörniger expandierter Perlit.....	25
5.1.4 Gemahlener expandierter Perlit	26
5.1.5 Siebungen expandierter Perlite	27
5.2 Pyrogene Kieselsäure.....	27
5.2.1 Unbehandelte pyrogene Kieselsäure	28

5.2.2	Hydrophobierte pyrogene Kieselsäure.....	29
5.3	Mischungen	30
6	Charakterisierung der untersuchten Wärmedämmstoffe	32
6.1	Mittlerer Korndurchmesser expandierter Perlite.....	32
6.2	Reindichte und mittlere Korndichte expandierter Perlite	34
6.3	Anteil geschlossener Kornporen expandierter Perlite	37
6.4	Mittlere Kornporengröße expandierter Perlite	37
6.5	Mittlere Kornzwischenraum-Porengröße.....	38
6.6	Dichtespezifischer Extinktionskoeffizient und Festkörper-Wärmeleitfähigkeit.....	41
7	Versuchsanlage zur Messung der effektiven Wärmeleitfähigkeit.....	47
7.1	Gesamtaufbau der Versuchsanlage	47
7.2	Zylinderapparatur und Messprinzip	48
7.3	EMSR-Technik.....	51
7.3.1	Messwertaufnehmer.....	51
7.3.2	Temperaturmessung	51
7.3.3	Steuerung, Regelung und Messung der elektrischen Leistung	54
7.3.4	Luftdruckmessung.....	55
7.4	Vakuumtechnik.....	55
7.5	Messablauf.....	56
7.6	Messunsicherheitsbetrachtung	61
7.6.1	Digitalmultimeter.....	62
7.6.2	Luftdruckmessung.....	62
7.6.3	Probenmitteltemperatur	63
7.6.4	Effektive Wärmeleitfähigkeit.....	64
7.7	Vergleich von Messergebnissen mit anderen Messgeräten.....	66
8	Messergebnisse der effektiven Wärmeleitfähigkeit.....	70
8.1	Expandierte Perlite	70
8.2	Pyrogene Kieselsäuren.....	77
8.3	Mischungen aus expandiertem Perlit und pyrogener Kieselsäure	79
9	Vergleich von Kosten, Nutzen und Aufwand der Wärmedämmstoffe	84
10	Analytische Modellierung der effektiven Wärmeleitfähigkeit	87
10.1	Expandierte Perlite	87
10.1.1	Modellierung der Luftwärmeleitung.....	87
10.1.2	Modellierung der Festkörperwärmeleitung	88
10.1.3	Modellierung des Kopplungseffekts.....	90

10.1.4	Modellierung der Wärmestrahlung.....	91
10.1.5	Gesamtmodell der effektiven Wärmeleitfähigkeit	92
10.1.6	Validierung des Gesamtmodells.....	96
10.1.7	Sensitivitätsanalyse.....	101
10.1.8	Modellstudien	105
10.2	Pyrogene Kieselsäure.....	107
10.2.1	Modellierung der Luftwärmeleitung.....	107
10.2.2	Modellierung der Festkörperwärmeleitung	109
10.2.3	Modellierung des Kopplungseffekts	109
10.2.4	Modellierung der Wärmestrahlung.....	109
10.2.5	Gesamtmodell der effektiven Wärmeleitfähigkeit	110
10.3	Mischungen aus expandiertem Perlit und pyrogener Kieselsäure	111
10.3.1	Modellierung der Luftwärmeleitung.....	111
10.3.2	Modellierung der Festkörperwärmeleitung	113
10.3.3	Modellierung des Kopplungseffekts	115
10.3.4	Modellierung der Wärmestrahlung.....	116
10.3.5	Gesamtmodell der effektiven Wärmeleitfähigkeit	116
10.3.6	Validierung des Gesamtmodells.....	116
10.3.7	Sensitivitätsanalyse.....	119
10.3.8	Modellstudien	123
11	Zusammenfassung und Ausblick	126
11.1	Zusammenfassung.....	126
11.2	Ausblick	129
12	Literatur und Normen.....	131
13	Anhang.....	i
A1.	Messwerte zur Ermittlung der dichtespezifischen Extinktionskoeffizienten und Festkörper-Wärmeleitfähigkeiten.....	i
A2.	Einzelabmessungen des Heizzylinders.....	iii
A3.	Ergänzungen zur Messunsicherheitsbetrachtung	iv
A4.	Einfluss des Strahlungshemmers Siliziumkarbid auf die effektive Wärmeleitfähigkeit einer Mischung aus expandiertem Perlit und pyrogener Kieselsäure	viii
A5.	Einfluss einer vorherigen Evakuierung auf die effektive Wärmeleitfähigkeit bei Atmosphärendruck.....	ix
A6.	Kosten-Nutzen-Betrachtung der Wärmedämmstoffe	xii
A7.	Übereinstimmung der Modelle der effektiven Wärmeleitfähigkeit mit Messwerten	xv