

ČESKÉ VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V PRAZE
Fakulta stavební



Akademický rok 2007/2008

Bakalářská práce

Stanovení reakčního tepla mikrokalorimetrií

Microcalorimetric determination of reaction heat

Jméno a příjmení:	Petr Hlaváček
Studijní obor a ročník:	Konstrukce a dopravní stavby, 4. ročník
Školitel:	Ing. Vít Šmilauer, Ph.D.
Katedra:	Katedra stavební mechaniky

Poděkování

Chtěl bych zejména poděkovat mému školiteli, Ing. Vítu Šmilauerovi, Ph.D. nejen za jeho trpělivost a vstřícnost při podnětných konzultacích ale také za pomoc s vytvářením práce v prostředí LaTeX. Dále bych rád poděkoval Martinu Horákovi za konstruktivní debaty na řešené téma. V neposlední řadě patří díky mé rodině a blízkým, bez jejichž podpory a pochopení by práce nemohla vzniknout.

Obsah

1 Úvod	5
2 Rovnice vedení tepla a řešení pomocí MKP s časovou diskretizací	7
2.1 Diferenciální nestacionární 1D rovnice vedení tepla	7
2.2 MKP a časová diskretizace	8
2.3 Formulace 1D axisymetrické úlohy vedení tepla	10
3 Ověření vedení tepla	11
3.1 Předepsaná teplota mezních vrstev	11
3.2 Tepelná kapacita	13
3.3 Vnitřní zdroj tepla	15
4 Aplikace axisymetrického vedení tepla v mikrokalorimetrii	17
4.1 Kalibrace součinitele přestupu tepla na PE ampuli	17
4.2 Přesné určení tepelného toku po vložení ampule	17
4.3 Dekonvoluce reakčního tepla po vložení vzorku	19
5 Závěr	20

Seznam obrázků

1	Konstrukce izotermálního kalorimetru TAM Air.	5
2	Schéma diskretizace, prvků a uzlů.	10
3	Pole teplot na úseku $l = 1$ m s délkou prvku 0,05 m.	13
4	Průběh tepelného toku v levém krajním uzlu.	13
5	Průběh celkového tepla v závislosti na čase.	14
6	Rozdělení teplot v časech.	16
7	Průběh integrovaného tepelného toku po vložení ampule ($T=20^\circ\text{C}$) do kalorimetru ($T=60^\circ\text{C}$).	18
8	Rozložení teplot na prvcích během oteplování z počátečních 20°C	18
9	Průběh tepelného toku do jednotky kalorimetru.	19
10	Schéma provádění experimentu, vlevo otevřená, vpravo uzavřená ampule.	19
11	Průběh tepelného toku v první hodině po vložení ampule, během ustalování teplot na 60°C	20

Anotace

Práce studuje problém časově závislého vedení tepla, jeho řešení ve výpočetním programu MATLAB a následnou aplikaci výpočtu na mikrokalorimetrické experimenty. Během řešení byl zformulován jednoduchý a výstižný numerický nástroj pro úlohu vedení tepla, porovnán numerický výpočet s analytickým řešením a zkalibrovány potřebné parametry pro hodnověrný popis tepelných toků při rozdílných teplotách vzorku a mikrokalorimetru. Celý numerický výpočet pomocí MKP byl sestaven jako 1D a axisymetrická úloha s implementací v prostředí MATLABu se zdrojovým kódem v příloze. Výsledky potvrdily výbornou shodu s experimenty, vhodnost uvažovaných předpokladů výpočtu, numerickou stabilitu při zachování jednoduchosti výpočetního algoritmu s malou spotřebou času.

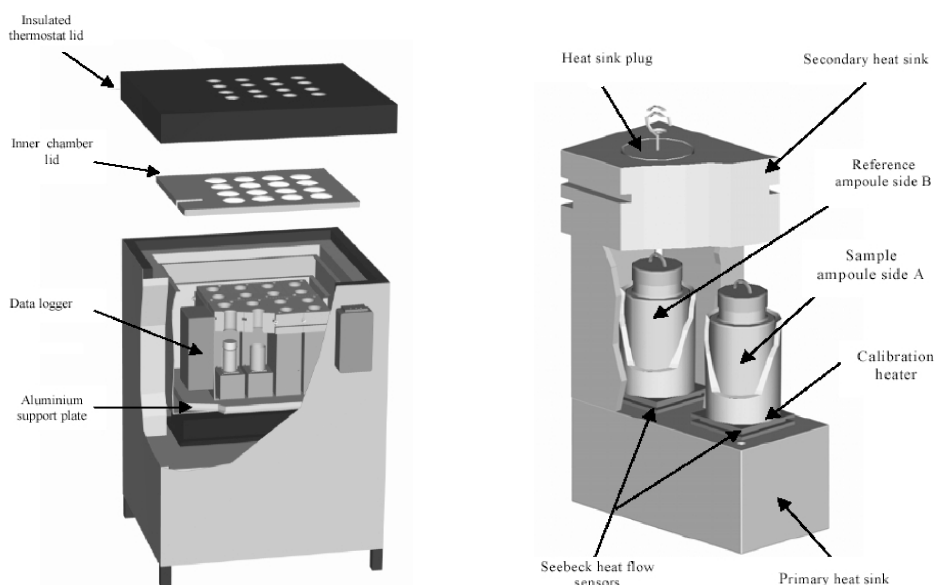
Annotation

The objectives of this work include a non-stationary heat conduction problem, its solution in the MATLAB environment and the application in the microcalorimetry experiments. A simple and descriptive numerical tool was formulated for the heat conduction problem, validated against analytical solution and calibrated for necessary parameters for a heat flow under different sample and microcalorimeter temperatures. The numerical solution of 1D and axisymmetrical problem utilized FEM and was implemented in the MATLAB environment with the source code attached. The results testified excellent agreement with experiments, appropriateness of assumptions, numerical stability while keeping the solution algorithm simple, and low time consumption during the numerical solution.

1 Úvod

Bakalářská práce studuje problém časově závislého vedení tepla, jeho řešení ve výpočetním programu MATLAB a následnou aplikaci výpočtu na mikrokolorimetrické experimenty.

Pro detailní popis exotermických procesů byl Fakultou stavební ČVUT v Praze zakoupen izotermální mikrokolorimetr TAM Air s osmi nezávislými jednotkami [2]. Původně byl kalorimetr konstruován na studium hydratace cementových materiálů, později byl rozšířen o studium vlivu přísad a příměsí na hydrataci cementu. Schéma mikrokolorimetru a páru měřící jednotky je na Obr. 1.



Obrázek 1: Konstrukce izotermálního kalorimetru TAM Air.

Kalorimetr byl již úspěšně použit ke kalibraci modelu hydratace cementu, poslední výzkum alkalicky aktivovaných popílků však otevřel nové použití mikrokolorimetru. Zde vznikají specifické problémy, protože alkalická aktivace probíhá za vyšších teplot (typicky 60°C). Druhý specifický problém vzhledem k cementům je absence dormantní fáze. Při aktivaci dochází naopak k velmi razantnímu uvolňování tepla ihned po styku aktivátoru s aluminosilikátovým materiálem. Vystává otázka, zda je možné tuto dobu úspěšně měřit, protože měření je zatíženo tepelným tokem od jinak teplého vzorku. Úkolem této práce je

- zformulovat jednoduchý a výstižný numerický nástroj pro úlohu vedení tepla,

- ověřit nástroj s analytickými metodami,
- zkalibrovat potřebné parametry pro hodnověrný popis tepelných toků při rozdílné teplotě vzorku a mikrokcalorimetru,
- dekonvulovat měřená data na reakční tepla a ohřívání vzorku.

The Bachelor work studies a nonstationar heat conduction problem its solving in MATLAB programme and the aplication of the work to the microcalorimetric experiments. For the detail characterization of the exothermic processes we have on Civil Engineering faculty at CTU Prag izothermal TAM Air microcalorimetr with eight independent blocks. Scheme see Obr. 1.

The calorimeter was successfully used for the calibration of the cement hydration model, but the last research of the alcali-activated fly ash started new usage of the microcalorimeter. Here are specific problems, because alcali-activation runs at higher temperatures (typically 60°C). Second specific problem with respect to the cement is the absence of dormant phase. There is a strong heat release immediatelly during the activation when the activator comes in contact with the aluminosilicate material. And there is a question if it is possible to make measurement at this time, because there is heat flow from sample which has another temperature. The job of this work is

- to formulate easy and concise numerical tool for heat conduction problem,
- to verify the model with the analytical solutions,
- to calibrate parameters for the authentical heat flow description by different sample and calorimeter temperatures,
- to decompose measured data to reaktion heat and sample heating.

2 Rovnice vedení tepla a řešení pomocí MKP s časovou diskretizací

2.1 Diferenciální nestacionární 1D rovnice vedení tepla

Uvažujme přímý prut s osou v souřadném systému x , o objemu Ω a s okraji Γ . Při nestacionárním vedení tepla se pole teplot na prutu $T(x, t)$ mění i během času. Poté můžeme napsat základní bilanční rovnici 1D vedení tepla, jak uvádí ve své práci např. [1],

$$-\frac{\partial q(x, t)}{\partial x} + \bar{Q}(x, t) = \rho(x, t)c(x, t)\frac{\partial T(x, t)}{\partial t}, \quad (1)$$

kde $\rho(x, t)$ je objemová hmotnost, $c(x, t)$ je měrná tepelná kapacita materiálu, $\bar{Q}(x, t)$ je vnitřní zdroj tepla vztažený na jednotku objemu a $q(x, t)$ je tepelný tok. Tepelný tok lze vyjádřit pomocí Fourierova zákona při uvažování izotropního materiálu jako

$$q(x, t) = -\lambda \frac{\partial T(x, t)}{\partial x}, \quad (2)$$

kde λ je tepelná vodivost.

Nadále budeme předpokládat homogenní izotropní materiál, pro který použijeme konstantní hodnoty $\rho = \rho(x, t)$ a $c = c(x, t)$. Dosazením (2) do (1) dostaneme rovnici vedení tepla v závislosti na poli teplot a vnitřního zdroje [1],

$$\lambda \frac{\partial^2 T(x, t)}{\partial x^2} + \bar{Q}(x, t) = \rho c \frac{\partial T(x, t)}{\partial t}. \quad (3)$$

Pro řešení diferenciální rovnice vedení tepla (3) musí být předepsány okrajové a počáteční podmínky. Počáteční podmínky definují pole teplot v čase nula, tzn. $T(x, 0) = \bar{T}(x, 0)$. Okrajové podmínky mají více forem a uvedeme základní

- Dirichletova hlavní podmínka předepisující teplotu na okraji prutu

$$T(x, t) = \bar{T}(x, t) \quad \text{na okraji } \Gamma, \quad (4)$$

- Neumannova vedlejší podmínka předepisující hustotu tepelného toku

$$q(x, t)n = \bar{q}(x, t) \quad \text{na okraji } \Gamma, \quad (5)$$

s normálou n ve vnějším směru z prutu,

- vedlejší podmínka vyjadřující tepelný tok v závislosti na součiniteli přestupu tepla α v mezní vrstvě dle Newtonova vztahu

$$q(x, t) = \alpha [T(x, t) - \bar{T}(x, t)] \quad \text{na okraji } \Gamma, \quad (6)$$

se zadanou teplotou v mezní vrstvě $\bar{T}(x, t)$.

2.2 MKP a časová diskretizace

Analytické řešení rovnice (3) lze provést pouze pro jednoduché případy a proto bude k řešení použita metoda konečných prvků (MKP), která je velmi univerzální. Slabé řešení pomocí MKP vychází z podmínky nulové virtuální práce teplot přes uvažovaný prvek. Řešení rovnice (3) je splněno pouze v průměru na objemu Ω

$$\int_{\Omega} \left[\rho c \frac{\partial T(x, t)}{\partial t} - \frac{\partial T^2(x, t)}{\partial x^2} - \bar{Q}(x, t) \right] \delta T(x, t) dV = 0. \quad (7)$$

Abychom vyhověli okrajové podmínce (4) musí být $\delta T(x, t)$ na okraji Γ rovno nule. Pro vyloučení druhé derivace teplotního pole použijeme Greenovu větu

$$\int_{\Omega} \rho c \frac{\partial T(x, t)}{\partial t} \delta T dV + \int_{\Gamma} \bar{q}(x, t) \delta T dV - \int_{\Omega} q \delta \frac{\partial T(x, t)}{\partial x} dV - \int_{\Omega} \bar{Q}(x, t) \delta T dV = 0, \quad (8)$$

kde okrajové podmínky (5), (6) vyjadřuje druhý člen v rovnici (8).

Rozdělme prut na konečný počet dílků spojených pouze v uzlových bodech. Pro každý prvek mající objem Ω_e můžeme aproximovat rozdělení teploty v časovém kroku pomocí teplot v uzlových bodech

$$T(x) \approx \mathbf{N}\mathbf{T}, \quad (9)$$

kde \mathbf{N} je známá bázová (interpoláční) funkce, která je funkcí souřadnice x a \mathbf{T} je vektor obsahující teploty v uzlových bodech prvků. Jak vyplývá z rovnice (9) můžeme napsat gradient teploty $\frac{\partial T}{\partial x}$ v každém bodě oblasti Ω_e jako

$$\frac{\partial T}{\partial x} \approx \mathbf{B}\mathbf{T} = \frac{d\mathbf{N}}{dx}\mathbf{T}, \quad (10)$$

kde matice \mathbf{B} obsahuje derivace bázových funkcí. Dosazením rovnice (10) do (2) dostaneme tepelné toky na jednotlivých prvcích

$$q = -\lambda \mathbf{B}\mathbf{T}. \quad (11)$$

Pro získání slabého řešení rovnice (8) je nadále vhodné aproximovat virtuální pole teplot shodnými funkcemi s reálným polem teplot pomocí Galerkinovské aproximace

$$\delta T(x) \approx \mathbf{N}\delta \mathbf{T}, \quad (12)$$

$$\delta \frac{\partial T}{\partial x} \approx \mathbf{B}\delta \mathbf{T}, \quad (13)$$

Nyní můžeme dosazením vztahů (9)-(13) do rovnice (8) získat diskretizované slabé řešení

$$\mathbf{C}\dot{\mathbf{T}} + \mathbf{K}\mathbf{T} = \mathbf{p}, \quad (14)$$

kde tečkou je znázorněna derivace podle času a vektor \mathbf{p} obsahuje okrajové podmínky a vnitřní zdroj tepla. Dílčí matice a vektor pravé strany jsou vyjádřeny jako

$$\mathbf{C} = \int_{\Omega} \mathbf{N}^T \rho c \mathbf{N} d\Omega, \quad (15)$$

$$\mathbf{K} = \int_{\Omega} \mathbf{B}^T \lambda \mathbf{B} d\Omega, \quad (16)$$

$$\mathbf{p} = - \int_{\Gamma} \mathbf{N}^T \bar{q} d\Gamma + \int_{\Omega} \mathbf{N}^T \bar{Q} d\Omega, \quad (17)$$

po explicitním vyjádření podmínky přestupu tepla v mezní vrstvě přejde rovnice (17) do tvaru

$$\mathbf{p} = - \int_{\Gamma} \mathbf{N}^T \alpha (T - \bar{T}) d\Gamma + \int_{\Omega} \mathbf{N}^T \bar{Q} d\Omega. \quad (18)$$

Uzlové teploty \mathbf{T} z rovnice (14) nelze obecně určit pro libovolný čas t z intervalu $\langle 0, t_0 \rangle$, spokojíme se tedy s výpočtem aproximovaných hodnot \mathbf{T}_m z $\mathbf{T}(t_m)$ pro vybrané časové body $(t_m)_{m=0}^M$. Předpokládáme, že časové body mají konstantní rozdíl časů, tzn. že $t_m = m\Delta t$ pro $m = 0, \dots, M$, kde délka časového kroku Δt je definována jako $\Delta t = t_0/M$ pro reálné M . Pro obecnou formulaci numerické integrace definujme parametr τ , který vyjadřuje bod získání derivace pole teplot v časovém kroku. Pro $\tau = 0$ je vyjádření derivace z (14) aproximováno derivací v minulém známém časovém kroku t_m , kdy se jedná o podmíněnou explicitní metodu. Pokud $\tau = 1$ je derivace polí teplot vyjádřena v čase t_{m+1} , jedná se o nepodmíněné implicitní schéma. Při výpočtu uprostřed časového kroku jde o metodu Crank-Nicolson při $\tau = 0,5$.

Při předpokladu známého \mathbf{T}_m může být aproximované $\mathbf{T}_{(m+1)}$ vyjádřeno [1]

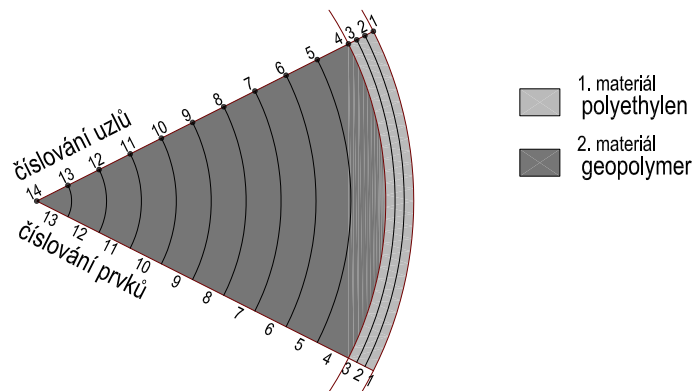
$$\left(\frac{\mathbf{C}}{\Delta t} + \tau \mathbf{K} \right) \mathbf{T}_{m+1} = \left(\frac{\mathbf{C}}{\Delta t} + \tau \mathbf{K} \right) \mathbf{T}_m + (1 - \tau) \mathbf{p}_m + \tau \mathbf{p}_{(m+1)}, \quad (19)$$

kde $\mathbf{T}_{(m+1)}$ na levé straně rovnice (19) jsou neznámé uzlové teploty a všechny členy na pravé straně jsou známy z minulého časového kroku mimo člen $\mathbf{p}_{(m+1)}$ pro přestup tepla (18). Ten musí být rovněž přesunut na levou stranu rovnice.

2.3 Formulace 1D axisymetrické úlohy vedení tepla

Vezmeme-li poloměr jako souřadnici x orientovanou ze středu kružnice směrem ven, viz Obr. 2, můžeme psát 1D rovnici vedení tepla (v radiálním směru) jako

$$\rho c \frac{\partial T(r, t)}{\partial t} = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \lambda \frac{\partial T(r, t)}{\partial r} \right) + \bar{Q}(r, t). \quad (20)$$



Obrázek 2: Schéma diskretizace, prvků a uzlů.

Rozdělíme-li kruh na určitý počet lineárně interpolovaných dílků (např. N dílků a $N + 1$ uzlů) a jsou-li materiálové charakteristiky opět konstantní po délce prvků, můžeme vyjádřit matice \mathbf{C} a \mathbf{K} .

Začneme od i -tého prvku, jehož velikost ve směru r je l_i . Je-li teplota uvnitř prvku brána jako lineární funkce souřadnice r , kde $r \in \langle r_i, r_{i+1} \rangle$ můžeme psát lineární bázovou funkci \mathbf{N} pro i -tý prvek

$$\mathbf{N} = \left[\left(1 - \frac{r - r_i}{l_i} \right), \left(\frac{r - r_i}{l_i} \right) \right]. \quad (21)$$

Geometrická matice \mathbf{B} vycházející z rovnic (10) a (21) je dána

$$\mathbf{B}_i = \left[\frac{-1}{l_i}, \frac{1}{l_i} \right]. \quad (22)$$

Píšeme-li dílčí matice \mathbf{C}_i , \mathbf{K}_i a \mathbf{p}_i tímto způsobem:

$$\mathbf{C}_i = \begin{bmatrix} C_{11}^{(i)} & C_{12}^{(i)} \\ C_{21}^{(i)} & C_{22}^{(i)} \end{bmatrix}, \quad \mathbf{K}_i = \begin{bmatrix} K_{11}^{(i)} & K_{12}^{(i)} \\ K_{21}^{(i)} & K_{22}^{(i)} \end{bmatrix}, \quad \mathbf{p}_i = \begin{Bmatrix} p_1^{(i)} \\ p_2^{(i)} \end{Bmatrix}, \quad (23)$$

dostaneme výsledné globální matice z rovnice (14) následně:

1. $\mathbf{T} = \{T_1, T_2, \dots, T_{(N+1)}\}^T$

2. nenulové i -té a j -té prvky C_{ij} globální lokalizované matice \mathbf{C} jsou:

- v prvním řádku, $C_{11} = C_{11}^{(1)}$, $C_{12} = C_{12}^{(1)}$,

- v i -tém řádku ($N + 1 > i > 1$), $C_{i(i-1)} = C_{21}^{(i-1)}$, $C_{ii} = C_{22}^{(i-1)} + C_{11}^{(i)}$, $C_{i(i+1)} = C_{12}^{(i)}$,

- v posledním řádku, $C_{(N+1)1} = C_{21}^{(N)}$, $C_{(N+1)(N+1)} = C_{22}^{(N)}$,

3. matici \mathbf{K} získáme stejným způsobem jako matici \mathbf{C}

4. i -té prvky p_i globálního vektoru zatížení \mathbf{p} jsou

- $p_1 = p_1^1 = \bar{p}_1$, $p_i = p_2^{(i-1)} + p_1^{(i)} = \bar{p}_i$, $p_{N+1} = p_2^{(N)} = \bar{p}_{N+1}$, kde \bar{p}_i jsou ekvivalentní uzlová zatížení teplotou (na i -tém uzlu).

Po vyčíslení objemového integrálu $d\Omega$ pro cylindrickou geometrii, kde $d\Omega = 2\pi r H_i dr$ a H_i je délka (ve směru souřadné osy) prvku i , obdržíme z rovnic (15) - (17) následující matice

$$\mathbf{C}_i = 2\pi H_i \int_{l_i} \mathbf{N}^T \rho c \mathbf{N} dr = \frac{\pi(\rho c)_i l_i}{6} \begin{bmatrix} r_{i+1} + 3r_i & r_{i+1} + r_i \\ r_{i+1} + r_i & 3r_{i+1} + r_i \end{bmatrix} H_i, \quad (24)$$

$$\mathbf{K}_i = 2\pi H_i \int_{l_i} \mathbf{B}^T \lambda \mathbf{B} dr = \pi \lambda_i \frac{r_{i+1} + r_i}{l_i} \begin{bmatrix} 1 & -1 \\ -1 & 1 \end{bmatrix} H_i, \quad (25)$$

$$\mathbf{p}_i = \left\{ \begin{array}{c} 2\pi \bar{h}_i H_i r_i \\ -2\pi \bar{h}_{i+1} H_{i+1} r_{i+1} \end{array} \right\} + 2\pi H_i \int_{l_i} Q \mathbf{N}^T r dr. \quad (26)$$

Nyní již známe všechny potřebné vztahy a můžeme přejít k vlastnímu výpočtu rovnice (14). Tato úloha byla řešena v programu Matlab, zdrojový kód je uveden v Příloze A.

3 Ověření vedení tepla

3.1 Předepsaná teplota mezních vrstev

Ověření správnosti výpočtu vedení tepla je nejprve provedeno na 1D úloze. Vstupní údaje simulace jsou shrnuty v Tab. 1. Na počátku výpočtu je předepsána teplota ve všech uzlech na 20°C, po dostatečně dlouhé době dojde ke stacionárnímu vedení.

Délka úseku	1,0 m
Počet prvků	20
Součinitel tepelné vodivosti	$\lambda = 10 \text{ W/(mK)}$
Měrná tepelná kapacita	$c = 1000 \text{ J/(kgK)}$
Objemová hmotnost	$\rho = 1000 \text{ kg/m}^3$
Počáteční předepsané teploty	20°C
Teploty mezních vrstev	$\bar{T}(x=0) = 60^\circ\text{C}$ $\bar{T}(x=l) = 20^\circ\text{C}$
Součinitel přestupu tepla	$\alpha = 1,0 \text{ W/(m}^2\text{K)}$
Integrační parametr τ	0.5 (Crank-Nicolson)
Časový krok Δt / počet kroků	10 s / 6001
Doba výpočtu	3 s

Tabulka 1: Formulace úlohy nestacionárního vedení tepla s 20-ti prvky.

Stacionární vedení tepla lze analyticky vyjádřit z rovnice (3), pro $\bar{Q} = 0$ a $\partial T / \partial t = 0$

$$\lambda \frac{d^2 T(x)}{dx^2} = 0, \quad (27)$$

$$\lambda \frac{dT(x)}{dx} - C_1 = 0, \quad (28)$$

$$\lambda T(x) - C_1 x - C_2 = 0, \quad (29)$$

$$T(x) = \frac{C_1 x}{\lambda} + \frac{C_2}{\lambda}, \quad (30)$$

okrajové podmínky:

$$T(0) = 60^\circ\text{C}, \quad T(l) = 20^\circ\text{C}, \quad (31)$$

$$C_2 = T(0)\lambda = 600, \quad (32)$$

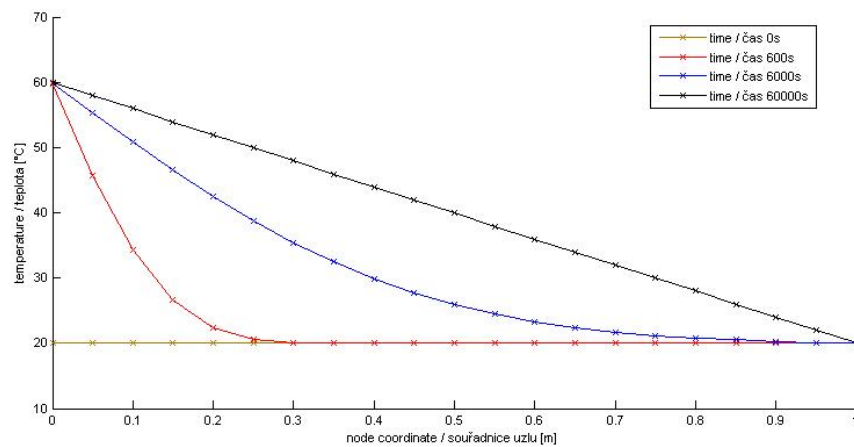
$$C_1 = \frac{\lambda T(l) - C_2}{l} = -400 \quad (33)$$

$$T(x) = -40x + 60, \quad (34)$$

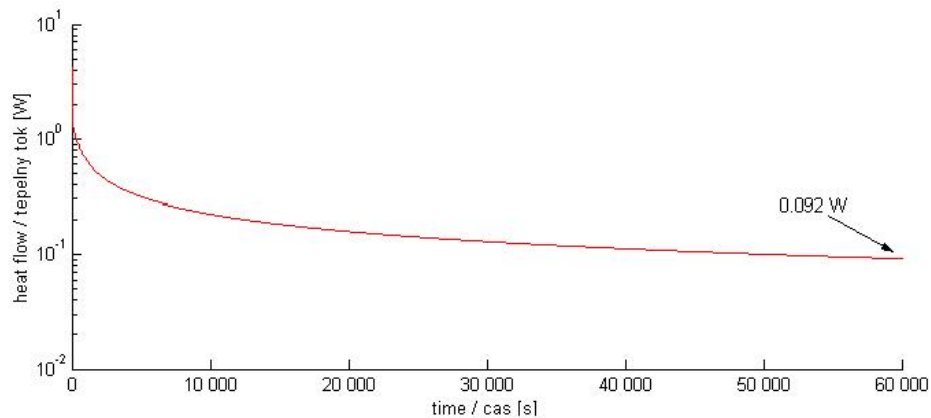
tepelný tok na prutu v ustáleném stavu bude dle rovnice (2)

$$q = -\lambda \frac{T(l) - T(0)}{l} = -10 \frac{20 - 60}{1} = 400 \text{ W}.$$

Řešení získané pomocí MKP je v dobré shodě s analytickým řešením. Na Obr. 4 je po čase 60000 s vidět tepelný tok 400.092 W, který je vyšší o 0.092 W než analyticky vypočtený (relativní chyba 0.025 %). Důvodem je



Obrázek 3: Pole teplot na úseku $l = 1$ m s délkou prvku 0,05 m.



Obrázek 4: Průběh tepelného toku v levém krajním uzlu.

odchylka od předpokladu ustáleného vedení, kdy i po takto dlouhé době hraje roli tepelná energie daná kapacitou materiálu.

3.2 Tepelná kapacita

Výpočet vedení tepla v ustáleném stavu dokáže správnost tepelné vodivosti modelu MKP, jeho kapacitu však musíme ověřit jinak. Tepelná kapacita byla ověřena na 1D axisymetrické úloze Obr. 2, s předepsanou počáteční a výslednou teplotou na koncovém uzlu, Tab. 2

Počet prvků	10
Měrná tepelná kapacita	$c = 1000 \text{ J/(kgK)}$
Hmotnost	$\rho = 3141.5 \text{ kg}$
Počáteční předepsané teploty	20°C
Teplota mezní vrstvy	$\bar{T}(r = l) = 60^\circ\text{C}$
Součinitel přestupu tepla	$\alpha = 200 \text{ W/(m}^2\text{K)}$
Integrační parametr τ	0.5 (Crank-Nicolson)
Časový krok Δt / počet kroků	10 s / 5001
Doba výpočtu	5 s

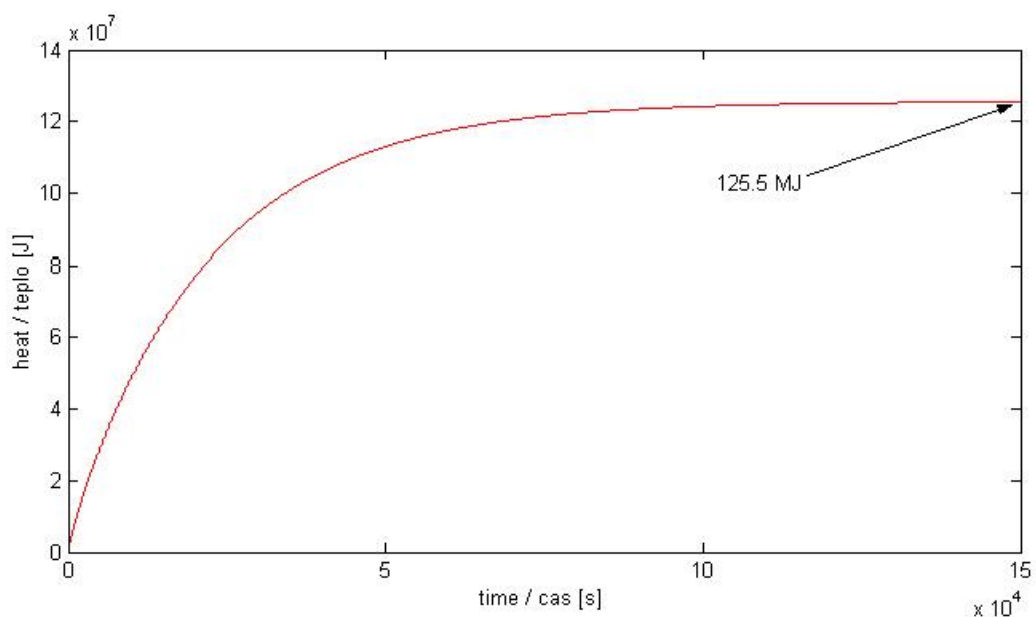
Tabulka 2: Formulace axisymetrické úlohy.

Dosazením hodnot uvedených v Tab. 2 do známého vztahu

$$Q = mc\Delta T \quad (35)$$

dostaneme

$$Q = 3141.5 * 1000 * 40 = 125.6 \text{ MJ} \quad (36)$$



Obrázek 5: Průběh celkového tepla v závislosti na čase.

Výsledek MKP Obr. 5 a analytické řešení (36) jsou ve výborné shodě, správnost zahrnutí tepelné kapacity do modelu MKP byla ověřena.

3.3 Vnitřní zdroj tepla

Výpočtový model prvků s vnitřním zdrojem tepla je ověřen na 1D axi-symetrické úloze, kdy je předepsána na krajních uzlech teplota v mezní vrstvě a mezilehlé prvky jsou zatíženy tepelným zdrojem $\bar{Q} = 20 \text{ kW/m}^3$, vnitřní poloměr (vzdálenost středu válce a vnitřního koncového uzlu) je $l = 1 \text{ m}$, vnější poloměr je $l = 2 \text{ m}$ průřezová plocha prvků A je funkcí poloměru r a materiálové charakteristiky jsou konstanty, Tab. 3. Obr. 2

Délka úseku	1 m
Počet prvků	10
Součinitel tepelné vodivosti	$\lambda = 10 \text{ W/(mK)}$
Měrná tepelná kapacita	$c = 1000 \text{ J/(kgK)}$
Objemová hmotnost	$\rho = 1000 \text{ kg/m}^3$
Počáteční předepsané teploty	60°C
Vnitřní zdroj	$\bar{Q} = 2000 \text{ kW/m}^3$
Teplota mezní vrstvy	$\bar{T}(r = l) = 60^\circ\text{C}$
Součinitel přestupu tepla	$\alpha = 20000 \text{ W/(m}^2\text{K)}$
Integrační parametr τ	0.5 (Crank-Nicolson)
Časový krok Δt / počet kroků	10 s / 8001
Doba výpočtu	10 s

Tabulka 3: Formulace úlohy s vnitřním zdrojem tepla.

Uvažujme ustálený stav, kdy se teplota na daných uzlech v čase nemění. Dosazením $\partial T / \partial t = 0$ do rovnice (20) dostaneme

$$\lambda \left(\frac{\partial^2 T}{\partial r^2} + \frac{\partial T}{r \partial r} \right) + \bar{Q} = 0, \quad (37)$$

$$\text{substituce } \frac{\partial T}{\partial r} = u, \quad (38)$$

$$u' + \frac{u}{r} + \text{konst.} = 0, \quad (39)$$

separací proměnných

$$u' + \frac{u}{r} = 0, \quad (40)$$

$$\frac{du}{dr} = -\frac{u}{r} \Rightarrow \frac{du}{u} = -\frac{dr}{r} \Rightarrow \ln u = -\ln r + k, \quad (41)$$

$$u = e^{(-\ln r + k)} = \frac{K}{r} \Rightarrow u' = \frac{K'(r)}{r} - \frac{K(r)}{r^2}, \quad (42)$$

$$\frac{K'(r)}{r} - \frac{K(r)}{r^2} + \frac{K(r)}{r^2} = -C, \quad (43)$$

$$K'(r) = -Cr \Rightarrow K = -\frac{Cr^2}{2} + B, \quad (44)$$

$$u = \frac{1}{r} \left(-C\frac{r^2}{2} + B \right), \quad (45)$$

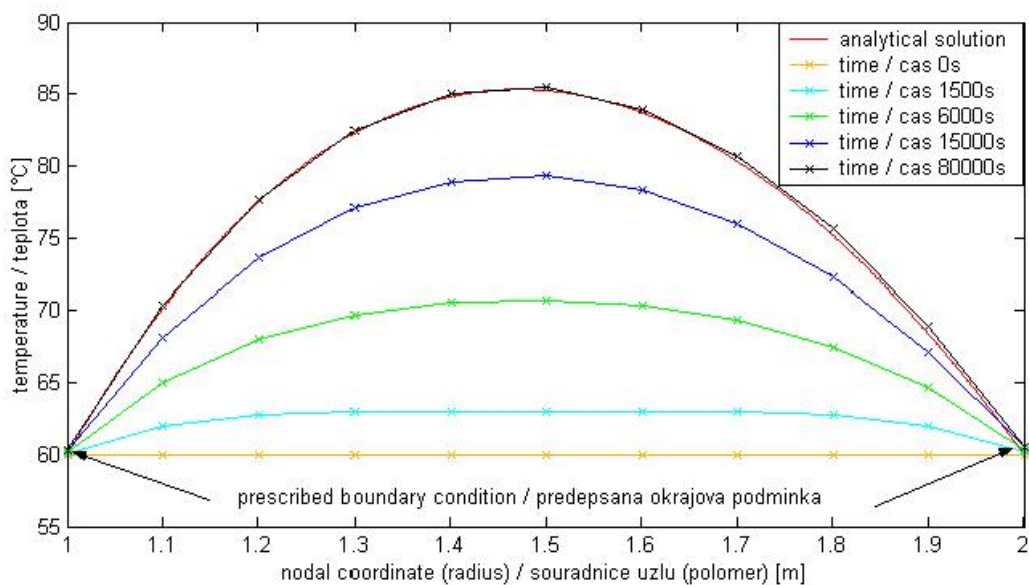
$$y = \int \frac{1}{r} \left(-C\frac{r^2}{2} + B \right) dr = -\frac{Cr^2}{4} + B \ln r + A, \quad (46)$$

okrajové podmínky: $C = Q/\lambda \Rightarrow C = 200,$

$$T(1) = 60^\circ\text{C} \Rightarrow -C/4 + A = 60 \Rightarrow A = 110,$$

$$T(2) = 60^\circ\text{C} \Rightarrow -C + B \ln(2) + A = 60 \Rightarrow B = 216.4,$$

$$T(r) = -50r^2 + 216.4 \ln r + 110 \quad (47)$$



Obrázek 6: Rozdělení teplot v časech.

Výsledek MKP pro ustálený stav je shodný s výsledkem analytického řešení, jak ukazuje Obr. 6. Tímto byla ověřena implementace modelu vedení tepla MKP.

4 Aplikace axisymetricého vedení tepla v mikrokolorimetrii

4.1 Kalibrace součinitele přestupu tepla na PE ampuli

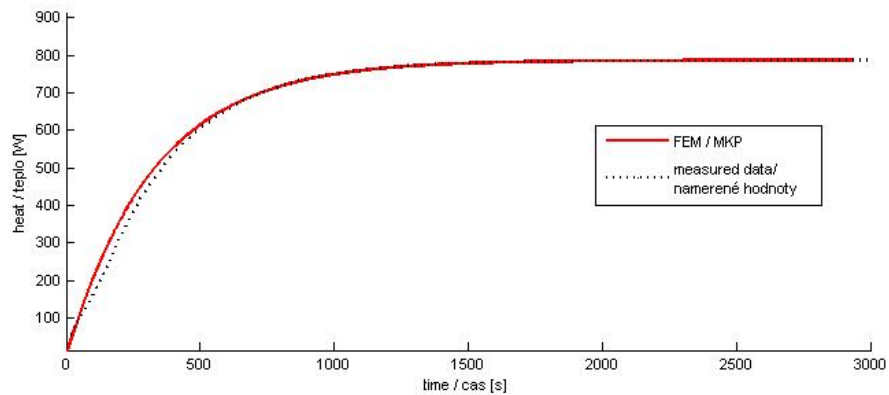
Pro správné kvantitativní předpovědi modelu vedení tepla je třeba určit součinitel přestupu tepla α , který vyjadřuje přestup tepla mezi ampulí a držákem. Kalibrace se provedla na experimentu, kdy se PE ampule naplnila skleněnými kuličkami o známé hmotnosti, tepelné kapacitě a počáteční teplotě. Poté byla vložena do kalorimetrické jednotky a měřen tepelný tok. Pro hodnotu součinitele přestupu tepla α je kritický kontakt ampule s okolním hliníkovým držákem jednotky. Navíc zjednodušení úlohy na 1D nedovoluje uvažovat různé výšky naplnění ampule vzorkem. Obr. 7 porovnává výsledek experimentu a axisymetrické úlohy s výslednou hodnotou $\alpha = 0,063 \text{ W}/(\text{m}^2\text{K})$. Pro výpočet byly uvažovány dva materiály: Polyethylenová ampule PE a v ní vložené skleněné kuličky GP, Tab. 4

	PE	GP
Délka úseku	1,0 mm	12,5 mm
Počet prvků	5	20
Součinitel tepelné vodivosti	$\lambda = 0,300 \text{ W}/(\text{mK})$	$\lambda = 0,166 \text{ W}/(\text{mK})$
Měrná tepelná kapacita	$c = 1260 \text{ J}/(\text{kgK})$	$c = 750 \text{ J}/(\text{kgK})$
Objemová hmotnost	$\rho = 1000 \text{ kg}/\text{m}^3$	$\rho = 1700 \text{ kg}/\text{m}^3$
Počáteční předepsané teploty	20 °C	20 °C
Teplota krajní vrstvy	$\bar{T}(x = 0) = 60^\circ\text{C}$	-
Součinitel přestupu tepla	$\alpha = 0,063 \text{ W}/(\text{m}^2\text{K})$	-
Integrační parametr τ	0.5 (Crank-Nicolson)	
Časový krok Δt / počet kroků	10 s / 6001	
Doba výpočtu	3 s	

Tabulka 4: Formulace úlohy nestacionárního vedení tepla s 25-ti prvky.

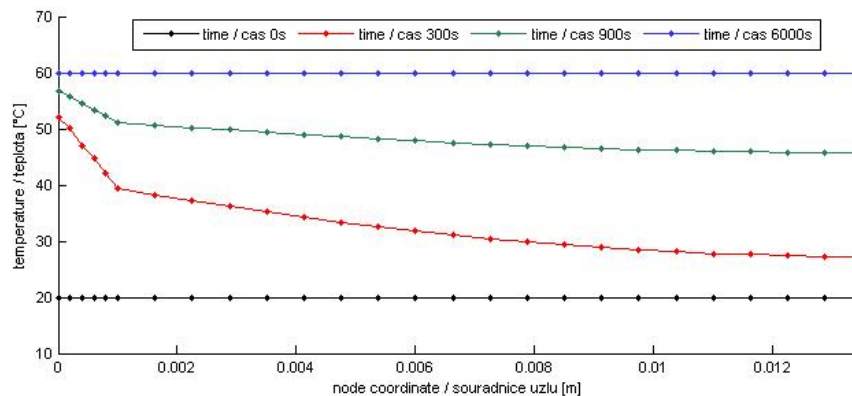
4.2 Přesné určení tepelného toku po vložení ampule

Pro stanovení nulového tepelného toku, tzv. *baseline*, se ponechá delší dobu vzorek v kalorimetru. Ve vzorku nesmí docházet k uvolňování či spotřebě tepla. Od *baseline* se dále určují absolutní hodnoty tepelných toků. Pro správné nalezení *baseline* je požadována stabilita v měřící komoře



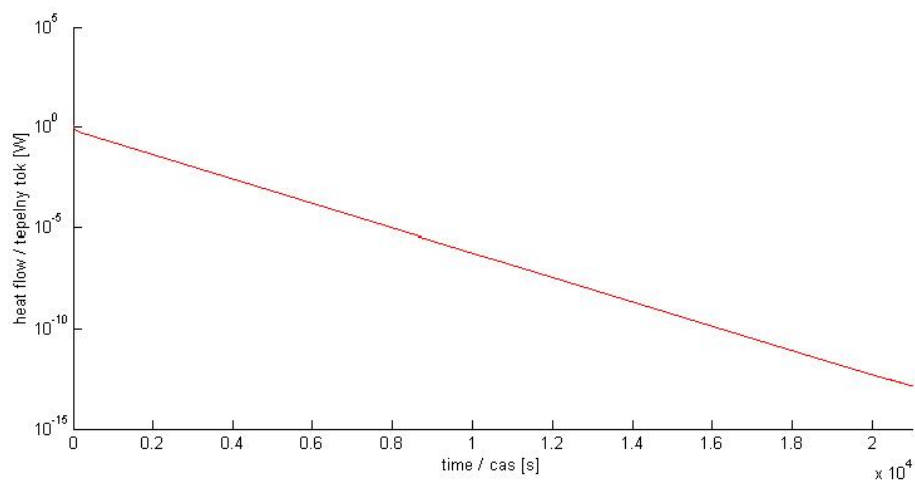
Obrázek 7: Průběh integrovaného tepelného toku po vložení ampule ($T=20\text{ }^{\circ}\text{C}$) do kalorimetru ($T=60\text{ }^{\circ}\text{C}$).

minimálně $2\text{ }\mu\text{W/h}$. Opět byl studován případ, kdy byl v PE ampuli do kalorimetru o teplotě $T=60\text{ }^{\circ}\text{C}$ vložen vzorek s tepelnou kapacitou 750 J/(kgK) a vodivostí $\lambda = 0,166\text{ W/(mK)}$ při teplotě $T=20\text{ }^{\circ}\text{C}$ při užití axisymetrie. Obr. 8 ukazuje rozložení teplot uvnitř vzorku. Největší gradienty teplot jsou na tloušťce stěny PE ampule a limitují rychlé ohřátí obsahu. Relativně vysoká tepelná vodivost ve vzorku zajišťuje rovnoměrnější rozložení teplot.



Obrázek 8: Rozložení teplot na prvcích během oteplování z počátečních $20\text{ }^{\circ}\text{C}$.

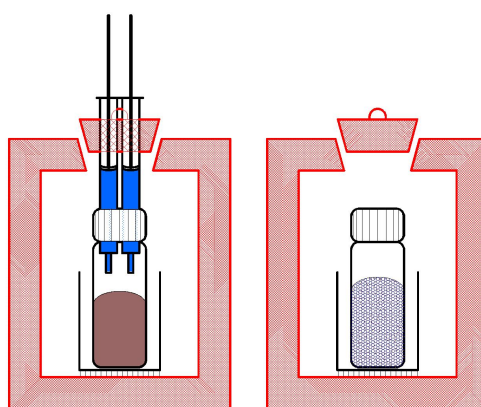
Z Obr. 9 vyplývá, že nutná doba k ustálení z 20 na $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ trvá okolo 6 hodin, pro změnu toku rovnu $2\text{ }\mu\text{W/h}$. Podobné časy byly rovněž experimentálně potvrzeny během určování *baseline*.



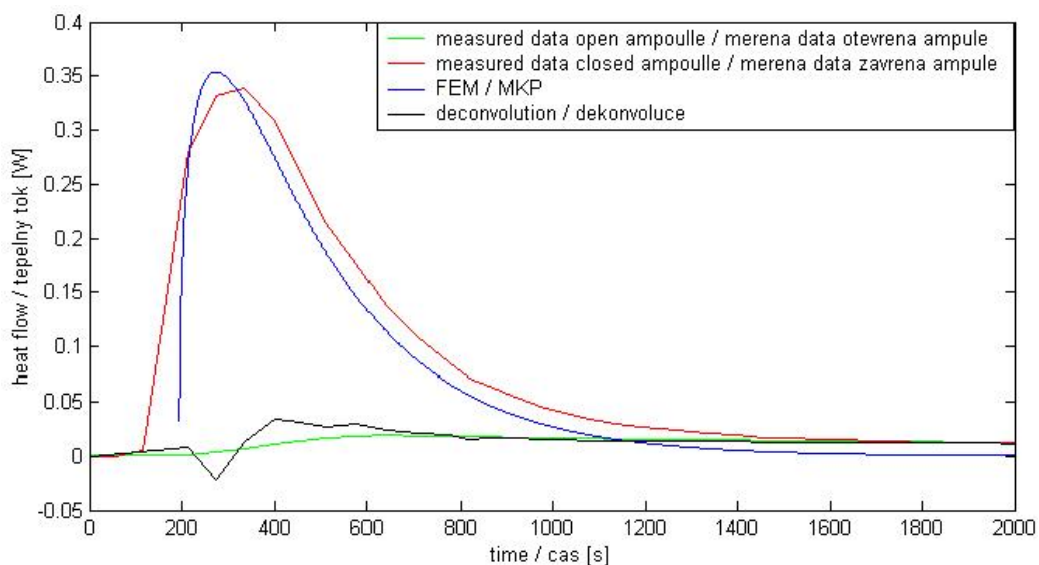
Obrázek 9: Průběh tepelného toku do jednotky kalorimetru.

4.3 Dekonvoluce reakčního tepla po vložení vzorku

Pro pilotní provedení dekonvoluce reakčních tepel byly použity experimenty s otevřenou a uzavřenou ampulí viz Obr. 10, tzv. otevřená ampule byla ohřáta přesně na 60°C v kalorimetru a reakce byla spuštěna až po ustálení teplot. Tzv. uzavřená ampule, s již probíhající reakcí, byla před vložení do kalorimetru vytemperována přibližně na 60°C . Výpočtem MKP byl stanoven tepelný tok mezi uzavřenou ampulí ($T > 60^{\circ}\text{C}$) a kalorimetrem ($T = 60^{\circ}\text{C}$) v první fázi experimentu, zhruba do 1. hodiny (dokud se neustálí teploty) a tento odečten od skutečně naměřených hodnot. Viz Obr. 11



Obrázek 10: Schéma provádění experimentu, vlevo otevřená, vpravo uzavřená ampule.



Obrázek 11: Průběh tepelného toku v první hodině po vložení ampule, během ustalování teplot na 60°C.

Pilotní pokus dekonvoluce ukázal slabá místa této metody, především velkou citlivost na vstupní parametry tedy měrnou tepelnou kapacitu, hmotnost vzorku, vodivost a koeficient přestupu tepla v mezní vrstvě α .

5 Závěr

V práci byl řešen problém časově závislého vedení tepla, který byl úspěšně implementován v prostředí MATLAB. Přes svojí jednoduchost je schopen výstižně popsat mikrokolorimetrická měření. Výsledky potvrdily výbornou shodu s experimenty, vhodnost uvažovaných předpokladů výpočtu, numerickou stabilitu s malou spotřebou výpočetního času. Program bude nadále rozvíjen pro zlepšení výsledků dekonvoluce dat získaných izotermální kalorimetrií a bude poskytnut vývojovému týmu kalorimetru TAM Air ve Švédsku.

Reference

- [1] Bao-Lin Wang, Yiu-Wing Mai: Transient one-dimensional heat conduction problem solved by finite element, Sydney 2004.
- [2] TAM Air User Guide line, Thermometric AB, Nov 2005.
- [3] J. Zeman: Vedení tepla, soubor přednášek k předmětu MKP 1, ČVUT v Praze, <http://ksm.fsv.cvut.cz/~zemanj>

Příloha A

```
%Internal thermal source 1D Axisymmetric elements
%Petr Hlavacek, petr.hlavacek.1@fsv.cvut.cz
%04/2008
%
%Convesion (material, node_number, element_number)
%
%           PE           PE           GP           GP
% (ALPHA)  1 ----- 2 ----- 3 ----- 4 ----- 5
%           1           2           3           4
%
function [] = internal_source()
clear all

%%%%%%%%% INPUT PARAMETERS %%%%%%%%%%

delta = 1;          %-time step [s]
tau = 0.5;         %-method parameter  tau = {0, 0.5, 1}
graph=3;          % 1..temperature  2..heat  3..heatflow
...plotted magnitude

alpha=1;          % [W/(m2 * K)] = [kg/(s3*K)]
T0 = 20;          %-prescribed temperature
Tp = 20;          %-initial temperature
Q = 2000;         % [W/m3]

%%%%%%%%% END INPUT PARAMETERS %%%%%%%%%%

%-shape functions, integrated over " x "

B = [1 -1; -1 1];
N = [1/3 1/6; 1/6 1/3];

%-1. material POLYETHYLEN

PE = 0;           %-number of PE elements
lambda_PE = 0.03; %-[W/mK]
```

```

thickness_PE = 0.001;          %-length of PE [m]
c_PE = 1260;                   %- [J . kg-1 . K-1]
ro_PE = 1000;
if PE==0
    l_PE=0;
else
    l_PE = thickness_PE / PE; %-element length [m]
end;
m_PE = 0.0069;                 %-ampouille weight [kg]
V_PE = m_PE / ro_PE;

%-2.material

PG = 20;                        %number of GP elements
lambda_GP = 10;                 %[W . m-1 . K-1]
thickness_GP = 1;               %length of GP [m]
c_GP = 750;                      %[J . kg-1 . K-1]
ro_GP = 1700;                   % [kg . m-3]
l_GP = thickness_GP / PG;       %-element length
m_GP = 0.016;                   %-weight [kg]
V_GP = m_GP / ro_GP;

% differentiation of 2. material to intercicles
i=0;
radius=zeros(PG+PE+1,1);
area = zeros(PE+PG,1);

rr=zeros(PG+PE+1,1);
h =zeros(PG+PE,1);
l =zeros(PG+PE,1);
lambda =zeros(PG+PE,1);
ro =zeros(PG+PE,1);
c_p = zeros(PG+PE,1);

for i = (1):(PG)
    radius(PE+PG+1-i) = radius(PE+PG+2-i)+l_GP
end;
for i = (1) : (PG)
    area(PE+PG+1-i) = pi*(-radius(PE+PG+2-i)^2+(radius(PE+PG+1-i)^2))
end
area_sum_GP = 0;

```

```

for i = 1 : PG
    area_sum_GP = area(PE+PG+1-i) + area_sum_GP % element mass evaluation
end
for i=(PE+1):(PE+PG)
    h(i) = V_GP/(pi*thickness_GP^2)
    l(i) = l_GP
    lambda(i) = lambda_GP
    ro(i) = ro_GP
    c_p(i) = c_GP
end

% differentiation of 1. material to intercicles

for i = (PG+1):(PE+PG)
    radius(PE+PG+1-i) = radius(PE+PG+2-i)+l_PE
end;
for i = (PG+1):(PG+PE)
    area(PE+PG+1-i) = pi*(-radius(PE+PG+2-i)^2+(radius(PE+PG+1-i)^2));
end;
area_sum_PE = 0;
for i = (1) : (PE)
    area_sum_PE = area(i) + area_sum_PE % element mass evaluation
end;
for i= (1):(PE)
    h(i) = V_PE/area_sum_PE;
    l(i) = l_PE;
    lambda(i) = lambda_PE;
    ro(i) = ro_PE;
    c_p(i) = c_PE;
end;

%node volume
node_volume = zeros(PE+PG+1,1);
for node_num = (1) :(PE+PG+1)
    if (node_num<(PE+1))
        node_volume(node_num) = 0;
    elseif ((node_num>(PE+1)) & node_num<(PE+PG+1))
        node_volume(node_num) = 1./3.*(area(node_num-1)*h(node_num-1))+
2./3.*(area(node_num)*h(node_num))
    elseif (node_num==(PE+PG+1))

```



```

        node_volume(node_num) = 1./3.*(area(node_num-1)*h(node_num-1))
elseif (node_num==(PE+1))
        node_volume(node_num) = 2./3.*(area(node_num)*h(node_num))
end
end
end

%radius
for i = (1) : (PE+PG+1)
        rr(i)=radius(i);
end;

%-global matrixes assembly
K = zeros(PE+PG+1);
C = zeros(PE+PG+1);

for i = 1:(PE+PG)    % i...element number

K(i:i+1,i:i+1)=K(i:i+1,i:i+1)+pi*lambda(i)*(rr(i+1)+rr(i))/l(i)*h(i)*B;
C(i:i+1,i:i+1)=C(i:i+1,i:i+1) + pi*c_p(i)*ro(i)*l(i)/6*h(i)*
        *[rr(i+1)+3*rr(i),rr(i+1)+rr(i);rr(i+1)+rr(i),3*rr(i+1)+rr(i)];
end;

K; %-global conduction matrix
C; %-global capacity matrix

%-solving

Right = C/delta - K * (1-tau);
K(1,1)=K(1,1)+alpha;
Left = K * tau + C/delta;

time = 0;
heat = 0;
heat_flow = 0;
Q_old = Q;
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%

R=zeros(PE+PG+1,1)+Tp;
evaluation_right = zeros(PE+PG+1,1);

```

```

for i=1:(PE+1)
    y(i,1)=l_PE*(i-1);
end;
for i=1:(PG)
    y((PE+1+i),1)=l_PE*PE+l_GP*i;
end;

time_step=0;
while (1) %run till stopped by "break" down
    time_step=time_step+1;
    for node_num=1:PE+PG+1
        evaluation_right(node_num,1) = (1-tau)*(Q_old)*node_volume(node_num)
            +tau*(Q)*node_volume(node_num);
        if (node_num==1)
            evaluation_right(1,1) = evaluation_right(1,1) + (tau-1)*alpha*R(1,1)
                +alpha*T0;
            end;
            Q_old=Q;
        end;
        R =inv(Left)*(Right*R+evaluation_right);

        heat_flow=alpha*(T0-R(1,1))
        heat = alpha*(T0-R(1,1))*delta+heat
        time = time + delta

%%%%%% nodal temperatures plot
graph_plot(graph,y,R,PE,PG,heat,heat_flow,time,time_step)

if (time>1001) %stop parameters
    break
end;

end;

heat
time
R

function graph_plot(graph,y,R,PE,PG,heat,heat_flow,time,time_step)
    timePLOT(time_step,1) = time;
    switch (graph)

```

```

timee 1
    hold off
    plot(y,R,'rx-')
    axis([y(PG+1) y(1) 10 100]);
    pause(0.2)

%     if (time==0)
%     hold on
%     plot(y,R,'rx-')
%     axis([0 y(PE+PG+1) 10 190]);
%     elseif (time==900)
%     plot(y,R,'gx-')
%     elseif (time==1000)
%     plot(y,R,'bx-')
%     elseif (time==30000)
%     plot(y,R,'kx-')
%     end;
timee 2
    heatPLOT(time_step,1) = heat;
    plot(timePLOT,heatPLOT,'r')
    pause(0.02)
timee 3
    heat_flowPLOT(time_step,1) = heat_flow;
    plot(timePLOT,heat_flowPLOT,'r')
    pause(0.02)
end;

```