

Maciej Jaworski

Instytut Techniki Ciepłej

POMIARY TEMPERATURY PRZEMIANY FAZOWEJ I STOPNIA PRZECHŁODZENIA MATERIAŁÓW STOSOWANYCH DO AKUMULACJI CIEPŁA (PCM)

W pracy omówiono prostą metodę określania temperatury przejścia fazowego (topnienia) oraz stopnia przechłodzenia w procesie krzepnięcia materiałów, które są rozważane jako czynniki robocze w układach akumulacji ciepła (materiały PCM). Przedstawiono również wyniki pomiarów wymienionych wielkości fizycznych dla wodnych roztworów glikolu etylenowego i propylenowego w zakresie stężeń od 0 do 30% (ułamek objętościowy).

WSTĘP

Akumulacja ciepła jest najbardziej efektywna w przypadku wykorzystania efektów cieplnych przemian fazowych I rodzaju, głównie związanych ze zmianą stanu skupienia ciec-z-ciało stałe – substancjami akumulującymi są tzw. materiały PCM (ang. *phase change materials*). Materiały, aby mogły być wykorzystane w układach akumulacji ciepła, muszą spełniać określone warunki. Spośród wielu właściwości szczególną uwagę przywiązuje się do takich, jak: temperatura przemiany fazowej, ciepło przemiany fazowej, ciepło właściwe (dwie ostatnie wielkości określają pojemność cieplną materiału), gęstość, przewodność cieplna, stabilność a także toksyczność i możliwość wchodzenia w reakcje z materiałami konstrukcyjnymi. Dobór odpowiedniego materiału do projektowanego akumulatora ciepła wymaga przeprowadzenia różnorodnych badań, często bardzo czasochłonnych i kosztownych. Konieczność prowadzenia badań własnych wynika również z braku informacji o wymienionych właściwościach dla materiałów, które nie są powszechnie stosowane.

Wśród wymienionych wyżej właściwości fizycznych charakteryzujących materiały PCM, ważne znaczenie mają temperatura przemiany fazowej oraz występujące w materiale przegrzania i przechłodzenia, w warunkach charaktery-

stycznych dla pracy magazynu ciepła (określonych m.in. przez wielkość pojemników, szybkości zmian temperatury itp.). Jak wynika z wielu badań [1, 2, 3], układy akumulujące ciepło działają tym efektywniej (zarówno w ujęciu energetycznym jak i egzergetycznym), im mniejsza jest różnica między temperaturą źródła ciepła a temperaturą przemiany fazowej (temperaturą, przy której materiał PCM pochłania największą ilość energii). Istnieją jednak ograniczenia nie pozwalające na dowolne zmniejszanie tej różnicy temperatury. Jednym z nich jest konstrukcja akumulatora jako wymiennika ciepła (zmniejszenie ΔT wymusza zwiększenie powierzchni wymiany ciepła). Innym, równie ważnym, są występujące w materiale przegrzania i przechłodzenia, które powodują, że proces przemiany fazowej w danym układzie rozpoczyna się w innej temperaturze niż jej temperatura równowagowa.

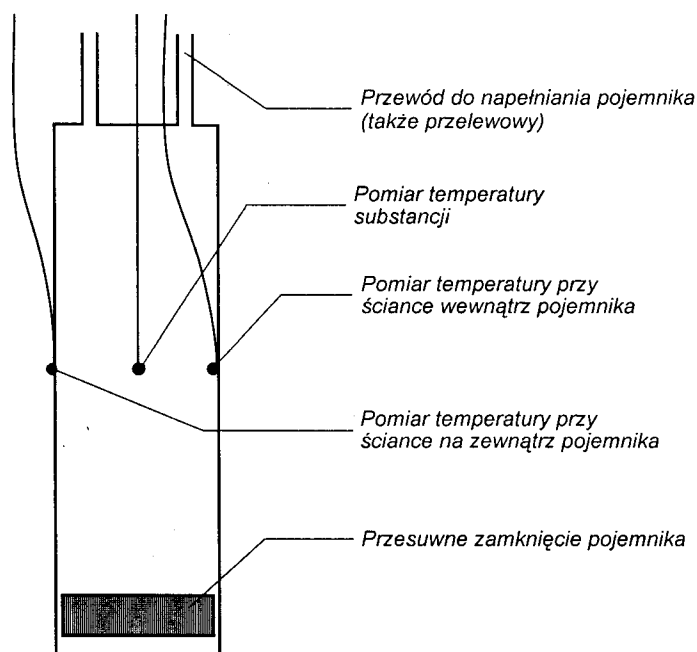
W Instytucie Techniki Ciepłej PW, w ramach badań procesów akumulacji ciepła, prowadzone są badania materiałowe, w których wykorzystuje się zarówno standardowe techniki pomiarowe (np. kalorymetr skaningowy DSC) jak i układy analizatorów termicznych, projektowane specjalnie do określania wybranych właściwości materiałów PCM [4, 5]. Jednakże układy te mają pewne ograniczenia, głównie ze względu na zakres temperatury pracy jak i wielkość próbek (np. kalorymetr DSC nie pozwala na określenie przegrzań i przechłodzeń ponieważ próbki badanej substancji są bardzo małe – są to próbki o masie rzędu kilkudziesięciu miligramów).

W pracy omówiono prostą technikę pomiarową, pozwalającą na bardzo szybki, ale jednocześnie stosunkowo dokładny, pomiar temperatury przejścia fazowego oraz stopnia przechłodzenia badanej substancji w układzie o pojemności porównywalnej z rzeczywistymi elementami akumulującymi. Układ pomiarowy pozwala na wykonywanie badań w zakresie temperatury od -30°C (zakres ten wynika z użytych w stanowisku termostatów).

1. OPIS STANOWISKA POMIAROWEGO I METODYKI BADAŃ

Pomiar wymienionych właściwości substancji opiera się na analizie przebiegów zmian temperatury w próbce w czasie jej chłodzenia (lub ogrzewania) w określonym zakresie temperatury [5, 6]. Ze względu na zachodzące w materiale przemiany fazowe (charakteryzujące się względnie dużymi efektami cieplnymi, w stosunku do ciepła właściwego) wykresy zmian temperatury nie są monotoniczne, mimo monotonicznego zaburzenia (w przybliżeniu jednostajne zmiany temperatury termostatu). Położenie pewnych charakterystycznych elementów wykresu wskazuje temperaturę przemian fazowych, jak również pozwala określić (o ile te zjawiska występują) stopień przechłodzenia lub przegrzania.

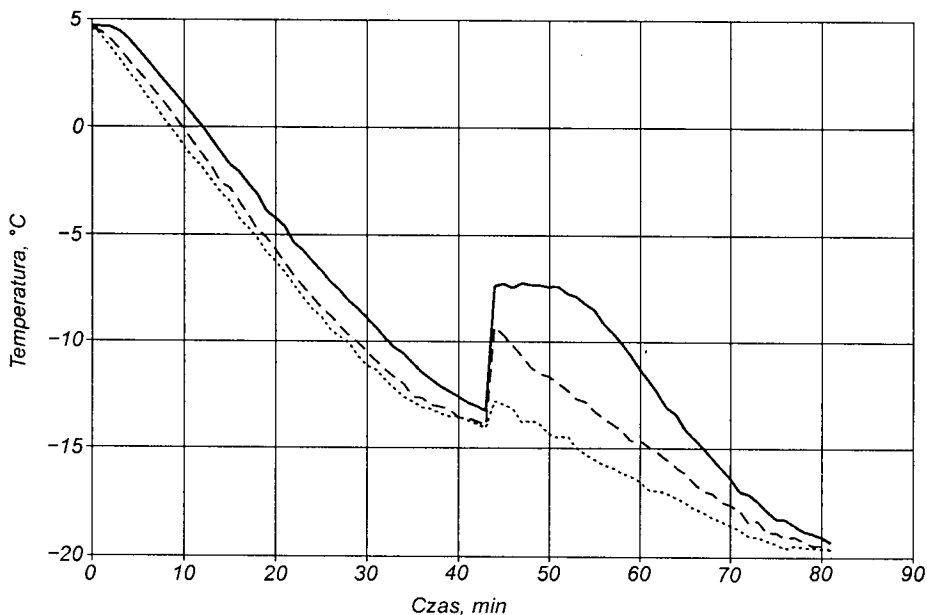
Podstawowym elementem układu pomiarowego (rys. 1) jest walcowy pojemnik z tworzywa sztucznego o średnicy 20 mm i wysokości ok. 70 mm (grubość ścianki ok. 1 mm). Pojemność części pomiarowej (objętość badanej próbki substancji) wynosi ok. 20 cm³. W górnej części przyklejone są dwie rurki służące do napełniania układu, które w trakcie pomiaru spełniają także rolę kanałów przelewowych. Zarówno rurki w górnej części pojemnika jak i jego dolne zamknięcie za pomocą ruchomego tłoka stanowią zabezpieczenie przed uszkodzeniem, które mogłoby być spowodowane zmianami objętości badanej substancji w czasie pomiaru (w czasie topnienia lub zestalania).



Rys. 1. Schemat stanowiska do pomiarów temperatury krzepnięcia i stopnia przeschłodzenia

W układzie znajdują się trzy termoelementy: spoina pomiarowa jednego jest usytuowana centralnie wewnątrz pojemnika, dwa pozostałe są przyklejone do ścianki po stronie wewnętrznej oraz na powierzchni zewnętrznej. Są to termoelementy chromel-alumel (firmy Omega) o średnicy termoelektrod 0,12 mm w osłonie z teflonu; spoiny pomiarowe mają średnice ok. 0,8 mm. Zasadnicze znaczenie ma termoelement umieszczony centralnie w pojemniku. Jego wskazania są podstawą do określania szukanych parametrów materiałowych. Pomiar temperatury były dokonywane przy użyciu rejestratora Molytek 2702, zawierającego wysokiej klasy przetwornik analogowo-cyfrowy, co pozwalało zarówno na rejestrację na taśmie papierowej jak i na rejestrację w postaci cyfrowej (w komputerze podłączonym za pośrednictwem łącza RS-232).

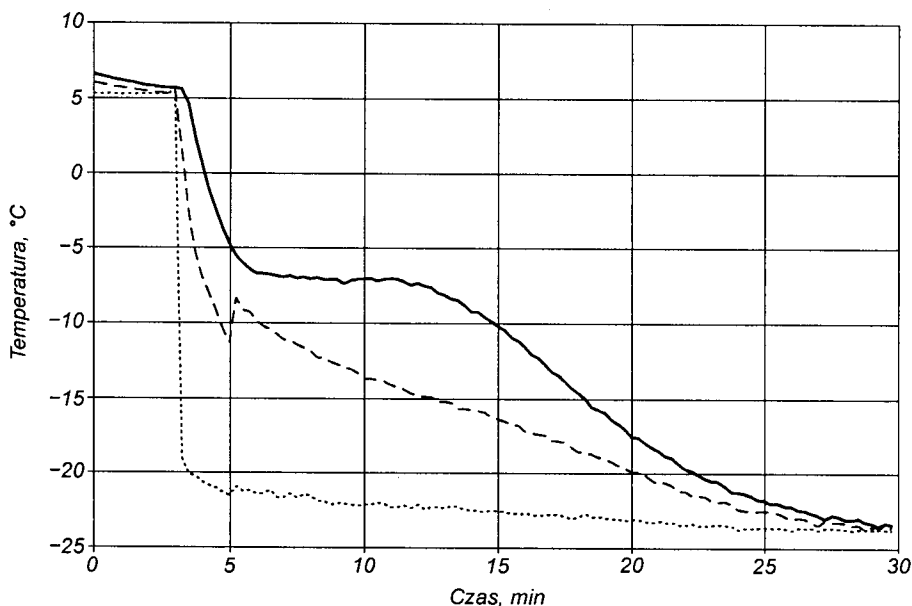
Po napełnieniu pojemnika substancją badaną był on umieszczany w termostacie (o początkowej temperaturze 5°C – ten poziom temperatury wynikał z właściwości badanych substancji). Następnie termostat był chłodzony do temperatury niższej niż spodziewana temperatura przemiany fazowej oraz przechłodzenie. W tej fazie procesu rejestrowano zmiany temperatury w układzie. Przykładowy wykres zmian temperatury mierzonej przez trzy termoelementy w czasie chłodzenia termostatu pokazano na rys. 2. Wyniki te uzyskano dla 15% wodnego roztworu glikolu etylenowego.



Rys. 2. Zmiany temperatury w układzie pomiarowym w czasie chłodzenia termostatu; linia ciągła – wskazania termoelementu umieszczonego centralnie, linia przerywana – wskazania termoelementu po stronie wewnętrznej przy ścianie, linia kropkowa – wskazania termoelementu przy ścianie na zewnątrz pojemnika

Pomiar realizowany w warunkach chłodzenia próbki razem z termostatem przebiegał stosunkowo wolno. Termostat o pojemności 6 dm^3 (mieszanka wody i glikolu etylenowego 1:1 objętościowo) potrzebował ok. 80 min na obniżenie temperatury od 5 do -25°C (rys. 2). W takich warunkach proces krzepnięcia rozpoczynał się po osiągnięciu przez substancję badaną temperatury wyraźnie niższej od równowagowej temperatury przemiany fazowej – wystąpiło zjawisko przechłodzenia substancji. Początkowi krzepnięcia towarzyszy gwałtowny skok temperatur wskazywanych przez wszystkie czujniki, przy czym największa jest zmiana temperatury czujnika wewnętrznego – pokazuje on temperaturę substancji, pozostałe wskazują średnią ważoną temperatur substancji, ścianki pojemnika oraz czynnika w termostacie.

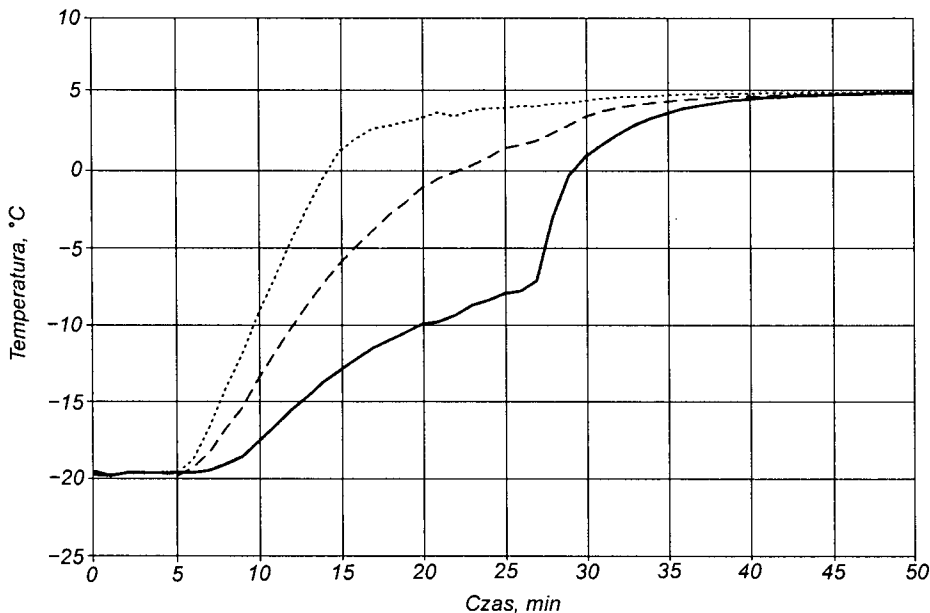
Po rozpoczęciu procesu krzepnięcia temperatura wskazywana przez wewnętrzny czujnik przez dłuższy czas utrzymuje się praktycznie na stałym poziomie (fluktuacje temperatury wynikają z zaburzeń w torze pomiarowym). Poziom ten określa wartość temperatury przemiany fazowej. Natomiast stopień przechłodzenia jest określany jako różnica między temperaturą przemiany a najniższą temperaturą wskazywaną przez wewnętrzny czujnik w początkowej fazie chłodzenia. Wielkość przechłodzenia zależy oczywiście o warunków procesu – od szybkości zmian temperatury, wielkości próbki itp. – widać to wyraźnie na rys. 3, na którym pokazano wyniki pomiaru zrealizowanego wg innej procedury.



Rys. 3. Zmiany temperatury w układzie pomiarowym po jego zanurzeniu w termostacie o temperaturze -25°C (oznaczenia linii jak na rys. 2)

W tym drugim przypadku pojemnik z badaną substancją (taki sam roztwór glikolu etylenowego) o temperaturze 5°C umieszczono w termostacie wcześniej schłodzonym do temperatury -25°C . Przebieg chłodzenia był dużo szybszy, nie zaobserwowano również przechłodzenia w całej objętości próbki – nieznaczne przechłodzenie wystąpiło jedynie w sąsiedztwie ścianki pojemnika (co widać na linii przerywanej). Krzywa zmian temperatury wewnątrz pojemnika – linia ciągła – posiada wyraźne plateau. Podobnie jak w opisanym wcześniej przypadku, w czasie krzepnięcia temperatura wskazywana przez wewnętrzny czujnik utrzymywała się na stałym poziomie – także tutaj to wskazanie jest miarą temperatury przemiany fazowej. Niezależnie od procedury pomiarowej uzyskiwano identyczne wartości temperatury przemiany fazowej, różnice rzędu $0,2^{\circ}\text{C}$ wynikały z ogólnych błędów pomiaru temperatury.

Nieco inny charakter miały krzywe zmian temperatury w czasie ogrzewania próbki – na rysunku 4 pokazano wynik rejestracji temperatury w określonych punktach układu w czasie wygrzewania pojemnika z termostatem od -20°C do 5°C (ten sam roztwór glikolu etylenowego). Przebieg zmian temperatury w czasie wskazuje na wystąpienie endotermicznej przemiany (topnienie) w danym zakresie temperatury, jednak nie pozwala na wyznaczenie wartości temperatury charakterystycznej dla tej przemiany – w tym przypadku temperatura topnienia wyznaczona na podstawie krzywych chłodzenia wynosi $-6,6^{\circ}\text{C}$.



Rys. 4. Zmiany temperatury w układzie pomiarowym w czasie jego ogrzewania z termostatem (oznaczenia jak na rys. 2)

Różnica przebiegu zmian temperatury w fazie chłodzenia i ogrzewania wynika z innych warunków wymiany ciepła w obu przypadkach. W początkowym okresie chłodzenia, kiedy istnieje tylko faza ciekła, intensywność wymiany ciepła w pojemniku jest stosunkowo duża (oprócz przewodzenia występuje także konwekcja). Powoduje to, że różnice temperatury w układzie nie są duże (jak widać na rys. 2 maksymalna różnica między temperaturą wewnątrz pojemnika i ścianką w tej fazie procesu wynosi ok. $1,5^{\circ}\text{C}$). Dzięki temu możliwe jest również uzyskanie przechłodzenia w całej objętości układu. W przypadku ogrzewania, kiedy na początku jest tylko faza stała i jedynym mechanizmem transportu ciepła jest przewodzenie, w układzie występują znacznie większe gradienty temperatury. W tych warunkach, zanim wewnątrz układu substancja osiągnie temperaturę przemiany fazowej (a tym bardziej ją przekroczy, tzn.

wystąpi zjawisko przegrzania) przy ścianie (przy granicy układu) zacznie się proces topnienia – pojawia się front międzyfazowy, który przemieszcza się w głąb układu.

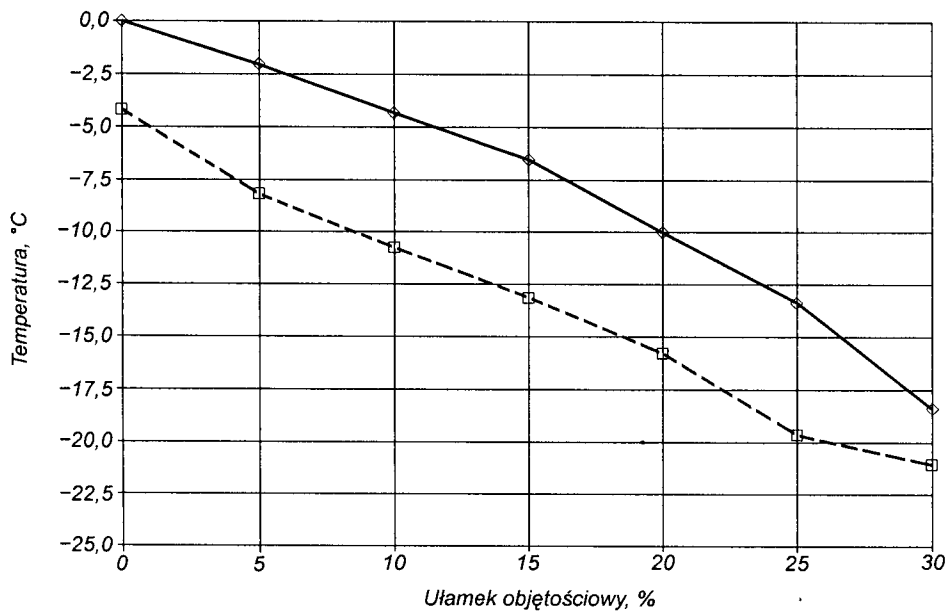
Fakt, że w czasie pomiarów realizowanych w fazie ogrzewania nie zaobserwowano zjawiska przegrzania mógł wynikać również ze stosunkowo dużej szybkości zmian temperatury. Termostaty wykorzystane w pomiarach nie pozwalały jednakże na regulację szybkości narastania temperatury i ewentualną obserwację przegrzań przy wolnym ogrzewaniu pojemnika.

2. WYNIKI POMIARÓW TEMPERATURY KRZEPNIĘCIA I PRZECHŁODZEŃ WYBRANYCH SUBSTANCJI

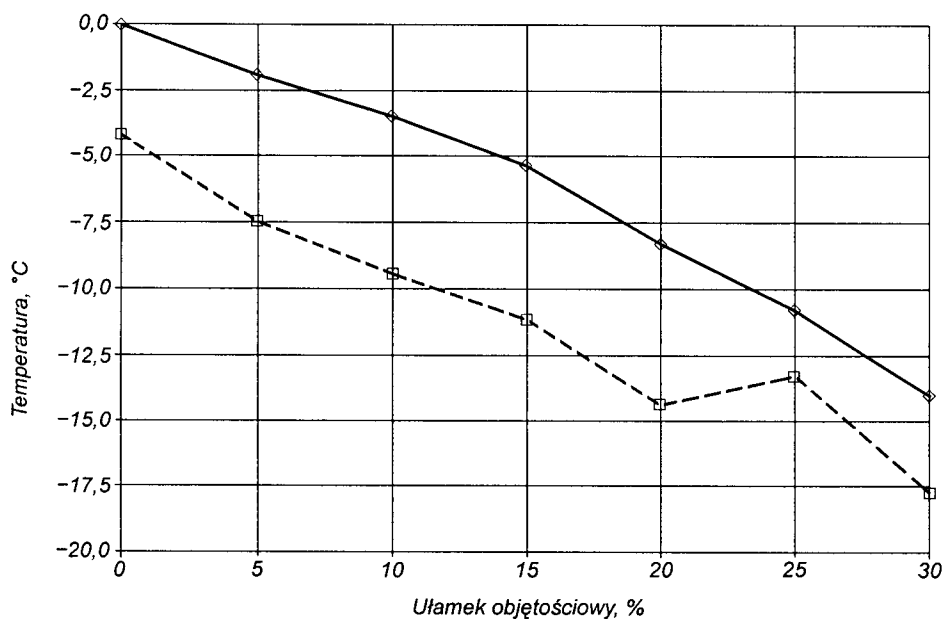
Akumulacja energii na sposób ciepła odgrywa znaczącą rolę nie tylko w systemach, których celem jest ogrzewanie (szeroko rozumiane), ale również w układach chłodniczych – elementy akumulacyjne mogą zwiększyć efektywność na przykład systemów klimatyzacji. Stąd istnieje konieczność poszukiwania materiałów PCM także w zakresie niskich temperatur przemian fazowych – w zależności od konkretnego przeznaczenia do -30°C i niższych.

Stosunkowo tanimi substancjami (co jest również bardzo istotnym czynnikiem), które mogłyby być rozważane jako materiały PCM w niskich temperaturach, są wodne roztwory glikoli. Jak wiadomo dodatek glikolu do wody powoduje obniżenie jej temperatury krzepnięcia. Biorąc pod uwagę stosunkowo duże ciepło topnienia wody (335 kJ/kg) w porównaniu z typowymi materiałami PCM (najczęściej w zakresie od 150 do 300 kJ/kg) widać, że istnieje możliwość uzyskania na bazie wody substancji akumulującej o dobrych parametrach.

W celu uzyskania pełniejszych informacji dla tych czynników, przy użyciu wyżej omówionej metody przeprowadzono pomiary temperatury krzepnięcia wodnych roztworów glikolu etylenowego ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$) oraz wodnych roztworów glikolu propylenowego ($\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_2$) w zakresie stężeń do 30% (ułamek objętościowy). Wyniki pomiarów przedstawiono na rys. 5 i 6. Wyniki pomiarów wielkości przechłodzenia uzyskano dla procedury wolnego chłodzenia próbki z termostatem – w takich warunkach przebiegu procesu przechłodzenia są największe, stąd wyniki pokazane na rysunkach wskazują raczej na to, jak duże mogą być przechłodzenia. W rzeczywistych warunkach pracy np. akumulatora ciepła przechłodzenia mogą być znacznie mniejsze. Świadczy o tym również wynik uzyskany dla 25% roztworu glikolu propylenowego (rys. 6), który wyraźnie odbiega od pozostałych – tak wyraźna rozbieżność była spowodowana nieokreślonym zaburzeniem w trakcie pomiaru. Należy również pamiętać, że w praktyce stosowane są różnorodne zabiegi, których celem jest usunięcie zjawisk przechłodzeń i przegrzań, jako niekorzystnych w procesach wymiany ciepła.



Rys. 5. Temperatura krzepnięcia (linia ciągła) oraz minimalna temperatura fazy ciekłej (przechłodzenia) dla wodnego roztworu glikolu etylenowego w funkcji stężenia



Rys. 6. Temperatura krzepnięcia (linia ciągła) oraz minimalna temperatura fazy ciekłej (przechłodzenia) dla wodnego roztworu glikolu propylenowego w funkcji stężenia

3. PODSUMOWANIE

Przedstawiono metodę wyznaczania temperatury przejść fazowych (topnienia-zestawienia) materiałów roboczych w układach akumulacji ciepła (PCM). Wielkość próbki badanej substancji (objętość ok. 20 cm³) oraz występujące w czasie pomiaru szybkości zmian temperatury pozwalają na rejestrację przegrzań i przechłodzeń, jakie mogą wystąpić w rzeczywistym elemencie układu akumulującego. Możliwość badania takich (niekorzystnych) zjawisk stanowi istotną zaletę omawianej metody, uzyskanie tego typu informacji o zachowaniu się materiału w procesach topnienia i zestawienia jest praktycznie niemożliwe na przykład w kalorymetrze DSC.

Przedstawiono podstawowe, istotne z punktu widzenia zastosowania do akumulacji ciepła, charakterystyki wodnych roztworów glikolu etylenowego i propylenowego – temperaturę krzepnięcia (topnienia) w funkcji stężenia. Substancje te, ze względu na dostępność i cenę, mogą być traktowane jako materiały magazynujące ciepło (PCM), a przedstawione w pracy informacje mogą być podstawą doboru odpowiedniego roztworu do konkretnego zastosowania (w tym przypadku w technice chłodniczej)*).

Bibliografia

- [1] Domański R., Jaworski M., Rebow M.: Theoretical investigation of dual medium 100 MJ PCM storage unit. *Prace Naukowe PW. Konferencje*, z. 6, Materiały II Konferencji na temat „Problemy Badawcze Energetyki Ciepłej”, OW PW, Warszawa 1995.
- [2] Krane R.J.: A second law analysis of the optimum design and operation of thermal energy storage systems. *Int. J. Heat Transfer*, vol. 30, no 1, 1987, pp. 43–57.
- [3] Domański R., Fellach G.: Exergy analysis for the evaluation of a thermal system employing PCMs with different melting temperature. *Applied Thermal Engineering*, vol. 16, no. 11, 1996.
- [4] Domański R.: Zagadnienia magazynowania energii cieplnej. *Prace Naukowe PW, Mechanika*, z. 103, Warszawa 1987.
- [5] Domański R., Jaworski M.: Measurements of thermal properties of PCM materials. *Proceedings of 6th International Conference on Thermal Energy Storage CALORSTOCK'94*. Espoo, Finland 1994, pp. 487–494.
- [6] Bo H., Gustafsson E.M., Setterwall F.: Tetradecane and hexadecane binary mixtures as phase change materials (PCMs) for cool storage in district cooling systems. *Energy*, 24 (1999), pp. 1015–1028.

*) Praca była częściowo finansowana ze środków grantu rektorskiego (nr ITC) 503/R/1131/4001/009.

MEASUREMENTS OF THE TEMPERATURE OF PHASE CHANGE AND SUBCOOLING OF MATERIALS USED IN THERMAL ENERGY STORAGE (PCM)

Summary

A simple method for the determination of selected thermal properties of PCM (*Phase Change Materials*) is described. The thermal properties under consideration are the temperature of phase change, subcooling and superheating phenomena. This technique allows the investigation of technical-grade materials, as the sample is sufficiently large. The resulting measurements for water-ethylene glycol mixtures (for different concentrations) are also presented. This kind of substance seems to be attractive as a thermal storage material, and can be used for the improvement of the performance characteristics of cooling systems based on thermoelectric refrigeration units.