

Roman Domański

Instytut Techniki Ciepłej
Politechniki Warszawskiej

Jerzy R. Moszyński

University of Delaware,
Newark, USA

MOŻLIWOŚCI I PROBLEMY MAGAZYNOWANIA ENERGII CIEPLNEJ

W pracy omówiono możliwości magazynowania energii cieplnej przy wykorzystaniu ciepła właściwego, ciepła przemian fazowych, odwracalnych reakcji chemicznych i produkcji paliw. Przedstawiono zakresy temperatur pracy, pojemności cieplne układów magazynujących energię oraz omówiono kryteria doboru materiałów. Na podstawie przeprowadzonej analizy przedstawiono szereg wniosków dotyczących układów magazynujących ciepło z różnych źródeł. W dodatku zebrano dane dotyczące właściwości cieplnych wybranych materiałów do magazynowania energii cieplnej.

1. WSTĘP

Od wielu lat zagadnienie uzyskania możliwie taniej energii do celów przemysłowych i konsumpcyjnych nabiera coraz większej wagi. Kolejne podwyżki cen ropy naftowej i jej pochodnych, jak również wzrost kosztów budowy elektrowni jądrowych oraz cen paliwa jądrowego zmuszają kraje rozwinięte gospodarczo do poszukiwań nowych źródeł energii lub powrotu do starych znanych źródeł (np. węgiel, energia wiatru, słońca, przypływów itp.). Prowadzone są także intensywne badania nad zagadnieniami dotyczącymi fuzji nuklearnej.

Na znaczące miejsce w krajach takich jak USA, Kanada wysuwają się zagadnienia wykorzystania energii słonecznej, mimo że

prowadzone są także szerokim frontem badania nad energią termiczną oceanów, energią geotermiczną oraz energią wiatrów. Możliwości wykorzystania energii słonecznej wydają się największe, ponieważ istnieją w zasadzie trzy podstawowe sposoby jej spożytkowania. Możliwa jest bowiem bezpośrednia konwersja energii słonecznej na elektryczną, przekształcenie energii promienistej na biomasę (a ta może stanowić paliwo) oraz przekształcenie energii słonecznej w kolektorach na energię cieplną, którą wykorzystujemy pośrednio do produkcji energii elektrycznej lub bezpośrednio do grzania, chłodzenia i w procesach technologicznych.

Należy podkreślić, że kolejne przejścia od energii słonecznej do ostatecznie potrzebnej nam formy energii (np. mechanicznej, elektrycznej) zmniejszają ilość energii efektywnie wykorzystanej, a więc sprawność procesu zmniejsza się. Dlatego do szeregu przypadków praktycznych (np. grzania i chłodzenia mieszkań indywidualnych oraz procesów technologicznych, do których niezbędne jest ciepło) korzystne jest ominięcie bezpośredniej konwersji energii promienistej na elektryczną, gdyż potrzebna jest właśnie energia cieplna. W tej sytuacji, a także w niektórych rozwiązaniach wykorzystujących energię słoneczną do generacji mocy elektrycznej, powstaje konieczność uzyskania stałego źródła ciepła, przy cyklicznym z założenia źródle energii promienistej a także częstych jego niecyklicznych wahaniami.

Zagadnienie magazynowania energii nie jest nowym problemem i od wielu lat stosowano szereg urządzeń i substancji, w których magazynowana była energia, przykładami takich urządzeń, układów i substancji są: akumulatory, elektrownie pompowo-szczytowe, zbiorniki sprężonego powietrza, koła zamachowe, dynamit, kondensacja pary.

W przypadku energii słonecznej istotnym elementem jest cykliczność jej dostarczania oraz zaburzenia w dostarczaniu związane z warunkami klimatycznymi. Wobec tego układy magazynujące energię cieplną pochodzenia słonecznego muszą być tak zaprojektowane, aby przy tych warunkach zapewnić ciągłe dostarczanie ciepła do urządzeń technologicznych lub do ogrzewa-

nia cyklicznego, ale przy cyklu dłuższym niż jedna doba (bez ładowania).

Na podkreślenie zasługuje także szeroki wachlarz problemów dotyczących magazynowania energii cieplnej, bowiem energia ta może być magazynowana zarówno w niskotemperaturowych układach biernych (np. specjalnie przygotowanych ścianach) jak i w układach służących do zasilania tradycyjnych elektrowni ciepłych, gdzie wymagane są wysokie temperatury, a także do procesów technologicznych i elektrowni słonecznych [1]. Problematyka magazynowania energii cieplnej obejmuje zagadnienia wymiany ciepła, chemii, problemy konstrukcyjne oraz zagadnienia analizy ekonomicznej systemu oraz jego bezpieczeństwa. Prace nad zagadnieniami magazynowania energii, a w szczególności energii cieplnej, prowadzone są w wielu krajach.

2. PRZEGLĄD MOŻLIWOŚCI MAGAZYNOWANIA ENERGII CIEPLNEJ

2.1. PODSTAWOWE KRYTERIA DOBORU UKŁADÓW I SUBSTANCJI MAGAZYNUJĄCYCH CIEPŁO

Zasadniczy wpływ na konstrukcję oraz wybór sposobu magazynowania ciepła mają dostępne źródło energii cieplnej oraz cel, do którego energia ta po zmagazynowaniu będzie wykorzystana. Źródło energii decyduje także o możliwości lub konieczności stosowania czynnika pośredniego, który przenosi energię między jej źródłem a układem magazynującym ciepło.

Jako źródło energii cieplnej, która ma być magazynowana, może być rozważana energia promieniowania słonecznego, ciepło odpadowe z procesów przemysłowych oraz z elektrowni tradycyjnych i jądrowych.

Łącznie źródło energii (dostarczające energię w sposób ciągły lub okresowy) oraz cel, do którego ciepło zmagazynowane ma być wykorzystane decydują o takich parametrach jak: ilość magazynowanej energii, temperatury i czasy w jakich układ jest ładowany lub rozładowywany, a więc narzucają także w pewien sposób pojemność cieplną pasożytniczą danego układu

(tzn. ilość energii cieplnej, której nie da się wykorzystać w cyklu rozładowania).

Bardzo istotnymi kryteriami doboru układu są warunki bezpieczeństwa dotyczące bezpośrednio użytkownika i otoczenia oraz koszty całej instalacji łącznie z materiałem. Te ostatnie elementy decydują o gęstościach magazynowanej energii na jednostkę masy układu (lub objętości), nieuniknionych stratach do otoczenia oraz stosowanych materiałach i rozwiązaniach konstrukcyjnych.

Dla układów magazynujących energię słoneczną o temperaturach ładowania decyduje w zasadzie typ kolektora słonecznego. Jako jedno z podstawowych kryteriów do oceny przydatności substancji do magazynowania energii podaje się jej cenę odniesioną do ilości energii możliwej do magazynowania. Obecnie, za opłacalne uważa się materiały, w których możliwe jest zmagazynowanie 1000 kJ za cenę $2 \div 3$ \$ USA.

2.2. SPOSOBY MAGAZYNOWANIA ENERGII CIEPLNEJ

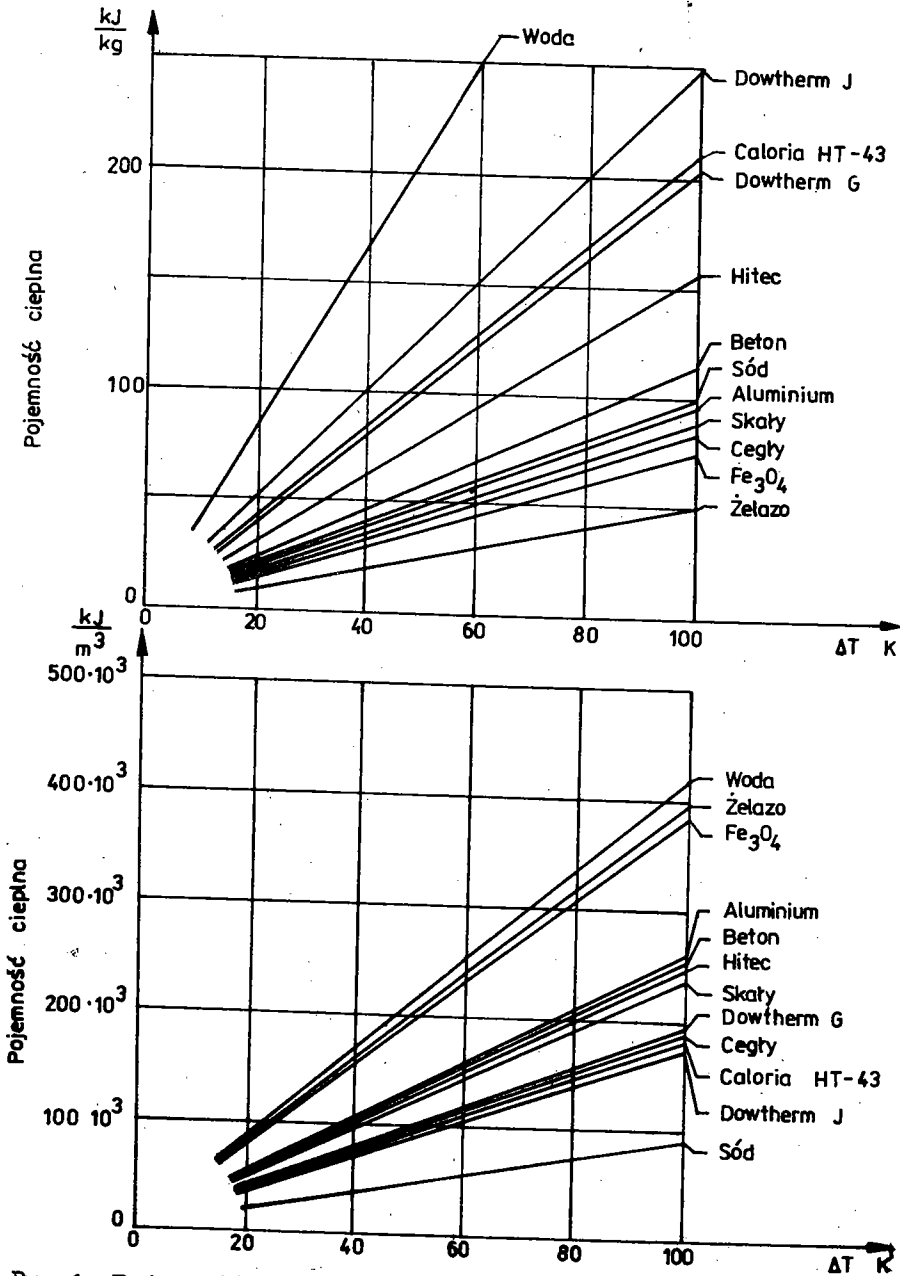
Energia cieplna może być magazynowana na wiele różnych sposobów, zależnie od celu, do jakiego ma być użyta oraz dostępnych środków. Zagadnieniami tymi zajmuje się na świecie bardzo wielu badaczy [1], [2], [3], [4].

W celu usystematyzowania zagadnienia przedstawiony zostanie pewien podział możliwości magazynowania energii. Ze względu na zwartość pracy poszczególne sposoby magazynowania energii będą omówione w sposób bardzo krótki.

1. Magazynowanie energii przez wykorzystanie ciepła właściwego

Metoda ta jest metodą najprostszą, bowiem energia magazynowana jest przez podwyższenie temperatur czynnika zamkniętego w odpowiednio skonstruowanym zbiorniku. Jako czynnik akumulujący energię używane są ciecze i ciała stałe.

Najczęściej stosowane ciecze to woda, glikole, specjalne oleje (np. krzemowe), stopione woski i czynniki chłodzące (np. "Dowtherm", "Caloria", "Hitec"). Przy tym sposobie magazynowa-



Rys.1. Pojemność cieplna w funkcji przyrostu temperatury dla wybranych cieczozy i ciał stałych, przy założeniu stałości ciepła właściwego

nia energii czynnik magazynujący może być jednocześnie nośnikiem energii między zbiornikiem a źródłem energii.

W przypadku materiału w postaci ciała stałego stosowane i rozważane są złoża i materiały naturalne (marmur, piaskowiec, piasek, itp.) oraz takie materiały jak betony, bloki żeliwne (z odpowiednimi kanałami), złoża kul szklanych, kwarcowych oraz specjalnie preparowanych tworzyw sztucznych.

Na rys.1 przedstawiono zmiany pojemności cieplnej dla wybranych ciał stałych i cieczy w funkcji przyrostu temperatury, przy założeniu, że ciepło właściwe tych ciał jest stałe w tym zakresie temperatur.

Ten sposób magazynowania energii może być zrealizowany przy wykorzystaniu naturalnego rozmieszczenia zbiorników wodnych, pokładów skalnych i wodonośnych. W tego typu naturalnych układach rozważane są możliwości sezonowego magazynowania energii (w okresach lato-zima) wykorzystywanej odpowiednio do ogrzewania i chłodzenia. Na podstawie teoretycznych rozważań np. dla okolic Yamamoto City (Japonia) przewiduje się odzyskiwanie do 95% wpompowywanej energii cieplnej w trzecim i dalszych cyklach [5]. Prace nad zagadnieniami sezonowego magazynowania energii prowadzone są w USA, ZSRR, Kanadzie [6], [7].

2. Magazynowanie energii w procesie zmiany fazy

W odróżnieniu od poprzedniego sposobu magazynowania energii cieplnej, w procesie przemiany fazowej mogą być dostarczane lub odebrane znaczne ilości ciepła, praktycznie przy bardzo niewielkich zmianach temperatur.

Zależnie od interesującego zakresu temperatur (z uwagi na warunki pracy źródła oraz odbiornika) oraz od przewidywanych warunków pracy mogą być stosowane bardzo różnorodne materiały, np.: metale (Al, Na), stopy dwu- i wieloskładnikowe, eutektyki soli, mieszaniny w fazie stałej, woski, parafiny oraz specjalnie preparowane substancje organiczne (np. polietylen dużej gęstości HDPE [8]).

Rozważane są przemiany fazowe różnego rodzaju, najczęściej w zagadnieniach praktycznych wykorzystane jest topnienie materiałów.

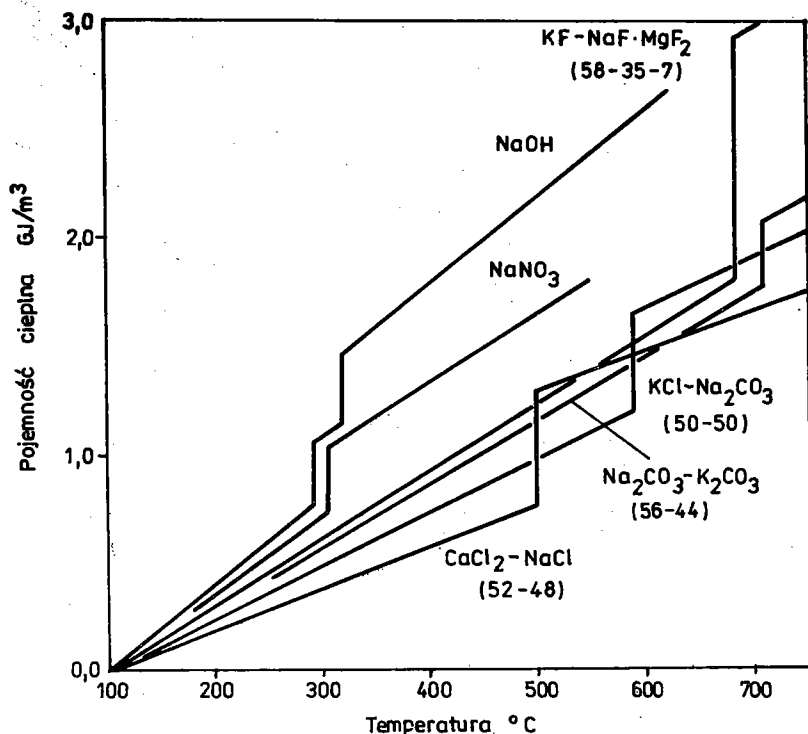
Na podstawie pracy [9] można stwierdzić, że przy założeniu proporcjonalności energii wiązań do temperatury przemiany (topnienia) istnieje możliwość wyznaczenia skrajnych pojemności cieplnych możliwych do uzyskania w przemianie topnienia. I tak w pracy [9] podano, że dla substancji organicznych o temperaturze przemiany $T < 400$ K. zmiany energii odniesione do jednostki objętości w czasie przemiany fazowej są mniejsze od 300 MJ/m^3 , dla substancji nieorganicznych dla maksymalnej gęstości upakowania ($\frac{\rho}{M} \leq 0,1 \cdot 10^3 \text{ kmol/m}^3$, gdzie ρ - gęstość substancji [kg/m^3], M - masa cząsteczkowa [kg/kmol]), wartość graniczna zmian energii na jednostkę objętości wynosi $\leq 1000 \text{ MJ/m}^3$. Dla temperatur $T \leq 400$ K i najbardziej typowych wielkości ρ/M dla substancji nieorganicznych należy oczekiwać maksymalnych wartości na poziomie $\sim 300 \text{ MJ/m}^3$.

Szereg danych materiałowych potwierdza te szacunkowe obliczenia. Na rys.2 zebrane dane na temat zmian pojemności cieplnej odniesionej do jednostki objętości dla wybranych materiałów do magazynowania energii cieplnej.

Ze względu na zasadnicze znaczenie problemów materiałowych wiele prac poświęconych jest tym zagadnieniom. Szereg informacji o materiałach do magazynowania energii w procesach przemian fazowych można znaleźć w pracach [10], [11], [12], [13]. W pracy [13] podane są własności dla szeregu eutektyk, w zakresie od $30 \div 70^\circ\text{C}$. Dzięki możliwościom preparowania stopów eutektycznych możliwe jest magazynowanie energii przy wykorzystaniu procesu topnienia, praktycznie w dowolnym przedziale temperatur aż do temperatury przemiany rzędu 1200 K (np. eutektyka Si/Mg). Zasadnicze ograniczenie stanowi toksyczność materiałów, ich stabilność w kolejnych cyklach, własności korodujące oraz cena.

Istnieje możliwość (jak już uprzednio zaznaczono) wykorzystania innych przemian fazowych. Jako przykładowe można wymienić przemiany zachodzące w ciałach stałych, i tak czterotlenek wanadu (V_2O_4) ulega przemianie, której pojemność cieplna wynosi 210 MJ/m^3 , a selenek srebra (Ag_2Se) przemianie o pojemności cieplnej 190 MJ/m^3 . Przy tym sposobie magazynowania energii problemem staje się zmiana objętości ciała stałego w procesie transformacji ciała stałego. Podobne problemy wy-

stępują przy wykorzystaniu przemiany topnienia lub zmiany stopnia hydracji i muszą być uwzględnione przy projektowaniu wymiennika ciepła.



Rys.2. Pojemność ciepła w odniesieniu do jednostki objętości w funkcji temperatury dla wybranych materiałów do magazynowania energii cieplnej, ulegających przemianie fazowej (w nawiasach podano procentowy udział molowy)

Oczywiście, w szeregu konkretnych przypadków korzystne mogą okazać się inne rodzaje przemian lub transformacji, a więc przemiana ciecz - gaz (np. woda w temp. 373 K ma ciepło parowania 2260 kJ/kg), ciało stałe - gaz (jod przykładowo sublimuje w temperaturze ~293 K przy ciśnieniu 0,043 kPa (0,33 mm Hg) pobierając 245 kJ/kg ciepła). Jest możliwa także do wykorzystania transformacja cieczy w ciecz, ale ilości energii wydzielanej lub pochłanianej są małe.

3. Magazynowanie ciepła w procesach uwalniania i wiązania wody w hydratách

Przy tym sposobie magazynowania energii cieplnej pojawia się, jako podstawowy, problem segregacji uwolnionej wody od substancji wiążącej tę wodę. Wymaga to specjalnego preparowania hydratu a w niektórych przypadkach zabiegów mechanicznych (np. mieszanie złoża lub obracanie pojemników zawierających hydrat). W wielu przypadkach dodatkowo występuje topnienie substancji wiążącej wodę w postaci hydratu po całkowitym lub częściowym uwolnieniu wody [14].

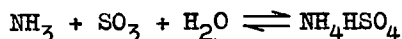
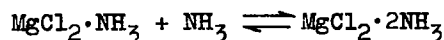
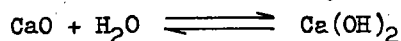
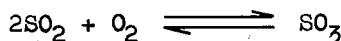
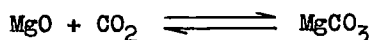
Dodatkowe trudności powoduje fakt, że uwolniona woda przy temperaturze powyżej 100°C (pod normalnym ciśnieniem) zamienia się w parę i przy dalszym dostarczaniu energii zbiornik staje się zbiornikiem ciśnieniowym, a więc wymaga dodatkowych zabezpieczeń. Przykłady typowych hydratów rozważanych do magazynowania energii podano w dodatku materiałowym.

4. Magazynowanie energii cieplnej w reakcjach chemicznych

Energia cieplna może być magazynowana poprzez wyzwalenie i pochłanianie ciepła w odwracalnych reakcjach chemicznych. Aby było możliwe praktyczne wykorzystanie reakcji chemicznych, substraty i produkty reakcji powinny nadawać się do łatwego przechowywania, najlepiej jako ciecz lub ciało stałe. Korzystne jest także, gdy w reakcji powstają dwie fazy łatwe do rozdzielenia (np. ciało stałe i gaz), aby zapobiec reakcji odwrotnej.

Gęstość magazynowanej energii w odwracalnych reakcjach chemicznych jest ogólnie biorąc wyższa niż ciepło przemian fazowych. Ponadto niektóre z komponentów są tanie, co może stanowić także przewagę tego sposobu magazynowania energii. Różnego typu reakcje chemiczne omawiane są przykładowo w pracach [2], [15], [16], [17], [18]. Obiecujący jest także fakt, że przy wykorzystaniu entalpii tworzenia związku chemicznego możliwe jest magazynowanie ciepła nawet w warunkach zbliżonych do warunków otoczenia, a więc prawie bez strat.

Przedmiotem intensywnej badań są np. reakcje



Niektóre z tych reakcji wymagają odpowiednich katalizatorów.

Reakcje chemiczne stwarzają duże możliwości, bowiem endotermiczna reakcja redukcji trójtlenku siarki, zachodząca w wysokiej temperaturze przy użyciu katalizatorów, pozwala na uzyskanie dwutlenku siarki i tlenu, które następnie mogą być przesyłane na duże odległości rurociągiem i oddawać ciepło w odpowiednim reaktorze z wymiennikiem ciepła w czasie reakcji utlenienia w obecności katalizatora. Trójtlenek siarki może być przesyłany ponownie rurociągiem do reaktora ze źródłem ciepła (np. kolektora słonecznego). Ten typ reakcji otrzymał nazwę "thermochemical pipeline reaction".

Inny sposób magazynowania energii cieplnej w reakcjach chemicznych to wykorzystywanie zmian stężenia niektórych rozтворów wodnych. I tak w temperaturach 338 K ÷ 523 K wykorzystuje się zmiany stężeń H_2SO_4 w wodzie - ten typ reakcji nosi nazwę "Chemical heat storage".

Obiecujące wydają się także reakcje związane z odwracalnym rozkładem wodorków metali, ze względu na znaczne ilości energii możliwe do magazynowania w jednostce masy wodorku (np. dla MgH_2 ~ 11 MJ/kg) oraz fakt, że wodorki mają dobre przewodnictwo cieplne.

W dodatku dla wybranych reakcji podano standardowe entalpie reakcji oraz temperaturę przemiany T^* , obliczoną jako stosunek standardowej entalpii reakcji do standardowej entropii reakcji

$$T^* = \frac{\Delta H^0}{\Delta S^0}$$

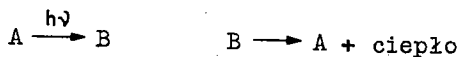
Temperatura ta odpowiada wartości stałej równowagi reakcji równej jedności pod ciśnieniem 0,1 MPa.

Niestety dość znaczne potencjalne możliwości magazynowania energii cieplnej, przy pomocy odwracalnych reakcji chemicznych, nie znalazły do chwili obecnej szerszego potwierdzenia eksperymentalnego w postaci efektywnego i ekonomicznie uzasadnionego układu komercyjnego. Zasadnicze obawy budzi powtarzalność cykli łączenia i rozpadu danych związków przez długi okres czasu.

5. Reakcje fotochemiczne

Niektóre substancje rozpadają się na elementy prostsze pod wpływem pochłaniania światła monochromatycznego lub pełnego widma widzialnego, pobierając przy tym energię. W ciemności substancje te natychmiast (lub po określonym czasie) wracają do stanu poprzedniego oddając ciepło.

Schematycznie reakcję taką można przedstawić w sposób następujący:



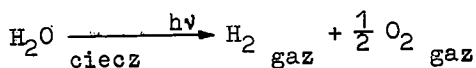
Oczywiście A musi być dobrym absorberem promieniowania, B winno być nieczułe na promieniowanie. Przykładem takich substancji mogą być roztwory jodu w benzenie, CCl_4 (tetrze), alkoholu oraz karbonylek niklu. Różne typy reakcji fotochemicznych podane są w pracy [18].

W punkcie tym należy wymienić także możliwość absorbowania promieniowania podczerwonego lub słonecznego przez substancje specjalne. Przykładowo, stopiona sól "Hitec" (53KNO_3 , 40NaNO_2 , 7NaNO_3) o punkcie topnienia 415 K i zakresie pracy do ~ 673 K przez dodanie około 0,1% wagowo $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ zwiększa swą absorbcyjność około jedenastu razy w porównaniu z czystą solą.

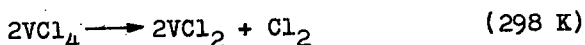
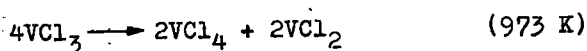
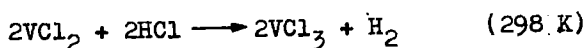
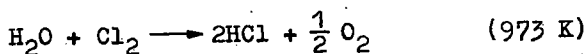
6. Pośrednie magazynowanie energii cieplnej poprzez produkcję paliwa

W szeregu prac rozważa się możliwość wykorzystania energii słonecznej do produkcji paliwa, które może być zużyte w innym miejscu i dowolnym czasie [1], [19], [20], [21], [22].

Najczęściej rozważana jest możliwość otrzymywania wodoru z wody



Otrzymany w ten sposób wodór byłby skraplany i przesyłany w postaci ciekłej do odbiorców jako czyste (nie dające zanieczyszczeń) paliwo. W pracy [1] przedstawiony jest bardziej skomplikowany cykl chemiczny pozwalający na otrzymywanie wodoru



Taki cykl wymaga dolnego i górnego źródła ciepła oraz złożonego reaktora chemicznego.

Rozważana jest także możliwość produkcji innych paliw, a szczególnie metanu.

Osobnym zagadnieniem jest problem wytwarzania biomasy. Zagadnienie to, podstawowe z punktu widzenia wyżywienia ludzi i zwierząt, nabiera coraz większego znaczenia także z punktu widzenia magazynowania i konwersji energii. Jest ono bardzo istotne, bowiem średnie roczne napromieniowanie dla różnych obszarów świata waha się w granicach od 300 W/m^2 (Morze Czerwone) do 121 W/m^2 w Warszawie i $\sim 105 \text{ W/m}^2$ w Anglii i przez wprowadzenie odpowiednich upraw można poprzez proces fotosyntezy produkować biomasę stanowiącą np. paliwo.

Wytworzone w procesie fotosyntezy związki organiczne, mimo niskiej sprawności procesu (średnio w ciągu roku sprawność wynosi $1 \div 3\%$) mogą stanowić ogromne źródło energii, bowiem energia słoneczna docierająca do powierzchni ziemi w ciągu ~ 6 dni jest równoważna całym światowym udowodnionym rezerwow paliw naturalnych (praca D.C. Hall'a [24]).

Zagadnieniami dotyczącymi produkcji biomasy zajmują się ośrodki badawcze w ZSRR, USA, Indiach, Brazylii oraz w wielu krajach europejskich [23], [24], [25], [26], [27], [29]. W pracy [29] przedstawiono w jednym z podrozdziałów wybrane zagadnienia produkcji biomasy.

2.3. ZAKRESY TEMPERATUR PRACY I PRZEWIDYWANE POJEMNOŚCI CIEPLNE UKŁADÓW MAGAZYNUJĄCYCH CIEPŁO

Na podstawie szeregu prac można stwierdzić, że magazynowanie energii cieplnej będzie miało zastosowanie w bardzo szerokim zakresie temperatur.

Za najbardziej interesujące można uznać następujące przedziały temperatur:

- 1) do celów chłodzenia (klimatyzacji) $278 \div 288 \text{ K}$ ($5 \div 15^\circ\text{C}$)
- 2) do ogrzewania wymuszonego ciepłym powietrzem $303 \div 308 \text{ K}$ ($20 \div 25^\circ\text{C}$)
- 3) do ogrzewania pośredniego, np. wodą, budynków mieszkalnych i pomieszczeń przemysłowych $318 \div 338 \text{ K}$ ($45 \div 65^\circ\text{C}$)
- 4) do chłodzenia absorpcyjnego $360 \div 453 \text{ K}$ ($87 \div 180^\circ\text{C}$)
- 5) do chłodzenia adsorpcyjnego $390 \div 453 \text{ K}$ ($117 \div 180^\circ\text{C}$)
- 6) do otrzymywania pary i do parowych systemów wytwarzania energii elektrycznej powyżej 453 K ($> 180^\circ\text{C}$).

Zakres temperatur od $350 \div 450 \text{ K}$ jest interesujący ogólnie dla procesów przemysłowych (np. suszarniczych).

Dokonując wyboru źródła energii cieplnej (kolektora, ciepła odpadowego z reaktora jądrowego czy elektrowni konwencjonalnej) należy uwzględnić fakt, że przedstawione optymalne zakresy temperatur ustalono przy założeniu, że energia cieplna jest magazynowana w procesie przemiany fazowej, w przypadku magazynowania przy wykorzystaniu ciepła właściwego trzeba więc uwzględnić podwyższenie górnej granicy temperatur oraz zapewnić niezbędne dla danego określonego cyklu grzania i chłodzenia ΔT .

Istotnym zagadnieniem jest ustalenie optymalnych, z punktu widzenia potrzeb a także możliwości źródła (często pracującego okresowo), pojemności układu magazynującego ciepło. Należy tu rozdzielić problemy magazynowania krótkoterminowego (h, dni) od magazynowania sezonowego. W przypadku tego ostatniego wykorzystuje się w zasadzie naturalne zbiorniki ciepła, które w sposób naturalny limitują pojemność układu i jego straty do otoczenia. Dla takich przypadków trudno mówić ogólnie o ustalaniu pojemności cieplnej układu, a każdy przypadek należy rozważyć osobno w sposób szczegółowy.

Na podstawie literatury dla przypadków magazynowania krótkoterminowego można stwierdzić, że do ogrzewania domków jednorodzinnych niezbędna jest pojemność od 360 MJ do 1000 MJ, dla celów handlowych podaje się pojemności $\sim 36\ 000$ MJ, a dla celów przemysłowych $\sim 360\ 000$ MJ. Pojemności te wyliczono w sposób szacunkowy, w oparciu o zapotrzebowanie energii na pracę układu bez zakłóceń w okresie dwu lub trzech dni przy niedostarczaniu energii ze źródła (np. znikome nasłonecznienie). Kryterium to przestaje mieć istotne znaczenie jeżeli np. rozważane jest ogrzewanie budynku skojarzone z innymi sposobami grzania (gaz, ropa, energia elektryczna).

Warunki wymiany ciepła w układzie powinny być tak dobrane, aby pełny cykl ładowania mógł nastąpić dla układów słonecznych w czasie $6 \div 8$ h, a w układach wykorzystujących energię pozaszczytową w czasie ~ 8 h.

Z punktu widzenia odbiorcy istotne jest, aby układ magazynujący ciepło mógł pracować niezawodnie przez kilka lat, a więc przez kilka tysięcy cykli ładowania i rozładowania. Straty ciepła z układu powinny być tak małe aby w czasie kilkakrotnie przekraczającym czas ładowania nie odgrywały istotnej roli.

3. WYBRANE ZAGADNIENIA DOTYCZĄCE DOBORU MATERIAŁÓW DO MAGAZYNOWANIA ENERGII CIEPLNEJ I ICH WŁASNOŚCI

Praktycznie, niezależnie od rozpatrywanego zakresu temperatur oraz pojemności cieplnej układu rozważany materiał wi-

nien być poddany ocenie na podstawie czterech podstawowych kryteriów: termodynamicznego, kinetycznego, chemicznego i ekonomicznego.

Każde z tych kryteriów może być określone w sposób bardziej szczegółowy dla wybranego sposobu magazynowania energii cieplnej.

Ogólnie można stwierdzić, że materiały służące do magazynowania powinny mieć następujące cechy:

1. Możliwie dużą pojemność cieplną, a ponadto:

a) punkt topnienia, przemiany fazowej lub chemicznej powinien znajdować się trochę powyżej temperatury ochładzania zło-
ża a trochę poniżej temperatury czynnika dostarczającego ener-
gię,

b) materiał nie powinien ulegać przechłodzeniu i przegrza-
niu (muszą być zapewnione punkty nukleacji przez odpowiednie
dodatki),

c) pojemność cieplna powinna być stała w kolejnych cyklach
grzania i chłodzenia.

2. Topić się w sposób całkowity tak, aby ciecz i ciało
stałe miały identyczny skład. W przeciwnym wypadku może nastą-
pić segregacja, a więc i zmiany w składzie chemicznym.

3. Dobrą przewodność cieplną w obu stanach skupienia, je-
żeli występuje zmiana stanu skupienia.

4. Wykazywać jak najmniejsze zmiany objętości w czasie
transformacji (w przeciwnym przypadku powoduje to utrudnienie
rozwiązań konstrukcyjnych).

5. Być stabilne pod względem składu chemicznego i struk-
tury tak, aby kolejne cykle grzania i chłodzenia nie powodowa-
ły segregacji i rozkładu chemicznego.

Jest to szczególnie istotne w podwyższonych temperaturach
(a więc w stanie ciekłym) ze względu na możliwość dyfuzji ato-
mów.

6. Nie powinny reagować z materiałem zbiornika lub wymien-
nika. Jest to poszerzenie kryterium piątego. Przewidywany czas
pracy układu do magazynowania energii cieplnej wynosi 10 do
20 lat.

7. Nie powinny być niebezpieczne (ponieważ zawsze należy
przewidywać możliwość wycieku ze zbiornika). To znaczy nie po-

winy być łatwopalne ani trujące. To kryterium ma znacznie mniejsze zastosowanie w przypadku budowy urządzeń do celów specjalnych.

8. Powinny być tanie i łatwo dostępne. To kryterium nie jest jednoznaczne, bowiem należy każdorazowo oceniać koszty całego układu (wymiennika, kolektorów lub koszt energii odpadowej) i cena materiału w niektórych przypadkach może nie być decydująca. Często obecne koszty danego materiału są znacznie wyższe niż te, które będą obowiązywały w przypadku jego masowej produkcji.

Jako uzupełnienie, w Dodatku zawarto tabele z niektórymi własnościami cieplnymi dla wybranych materiałów dla różnych sposobów magazynowania energii cieplnej. Ze względu na znaczne zmiany cen szeregu materiałów na rynkach światowych nie podano w zestawieniu ich cen.

Jednym z podstawowych kryteriów doboru materiału jest jego pojemność cieplna (ciepło topnienia lub transformacji), niestety dla szeregu istniejących materiałów dane literaturowe się rozbiegają, różniąc się czasem dwukrotnie (np. ciepło topnienia LiF podane przez American Institute of Physics Handbook wynosi 387,6 J/g, a w pracy [1] 928,8 J/g). Podobne różnice występują dla wielu innych materiałów i dotyczą one także temperatury przemiany.

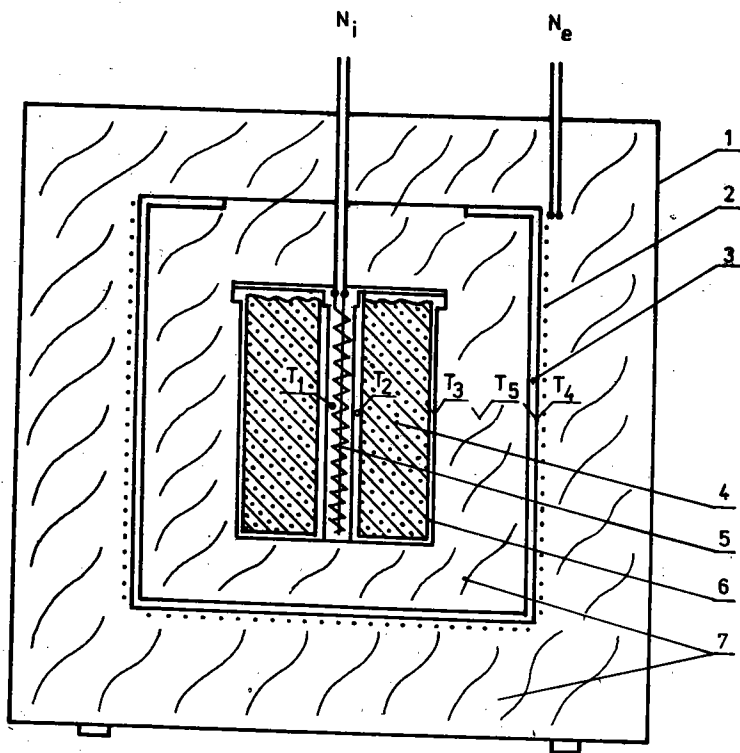
Na szczególne podkreślenie zasługuje fakt, że większość danych dotyczy pierwszego cyklu danej przemiany, a z punktu widzenia magazynowania energii istotna jest pojemność cieplna po wielu cyklach grzania i chłodzenia. Na temat zmian pojemności cieplnej w kolejnych cyklach grzania i chłodzenia brak jest danych dla wielu materiałów.

Ze względu na konieczność badania próbek stosunkowo dużych, o masie kilkudziesięciu gramów (substancje niezbyt czyste) tak, aby wyniki badań mogły być przenoszone na zjawiska zachodzące w rzeczywistych pojemnikach zawierających od kilkuset gramów do kilku kilogramów, typowe metody pomiaru ciepła przemian fazowych, takie jak DTA i DSC nie mogą być bezpośrednio stosowane.

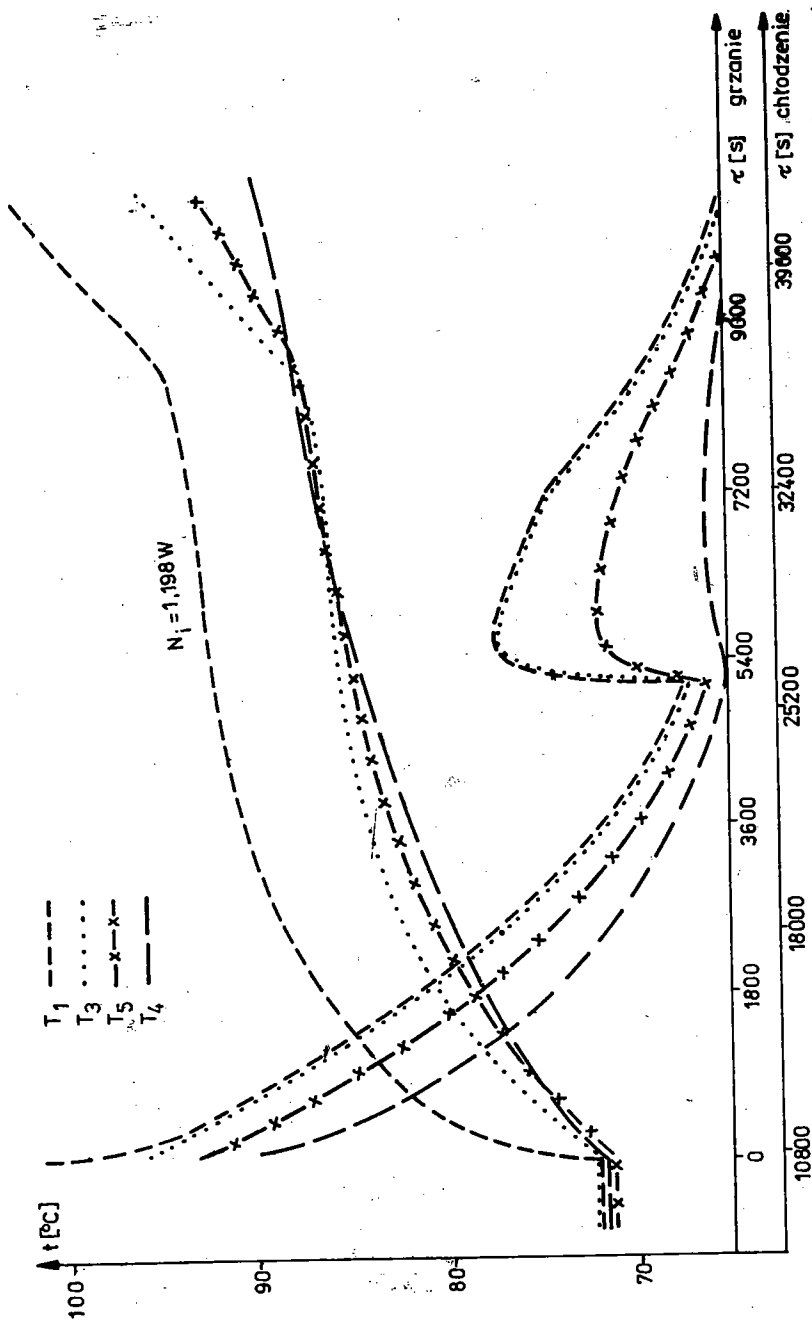
Metoda DTA (różnicowa analiza termiczna) zaproponowana w r. 1949 przez Marjorie V o l d i udoskonalana np. przez

Berga [30], [31] Barrala [32] i Ozawę [33] wymaga materiałów wzorcowych, a ponadto, jak stwierdzono w pracach [31], [33], w przypadku próbek większych od 0,3 g pole piku DTA przestaje być liniowo zależne od ilości badanej substancji. Metoda DSC dotyczy próbek miligramowych.

Ze względów wyżej wymienionych wybrany materiał powinien być każdorazowo poddany badaniom eksperymentalnym, w celu potwierdzenia jego przydatności do magazynowania energii w wielu



Rys.3. Schemat układu do badania pojemności cieplnej i ciepła topnienia materiałów do magazynowania energii cieplnej: 1 - naczynie, 2 - grzejnik ochronny, 3 - osłona cieplna, 4 - próbka, 5 - grzejnik podstawowy (wewnętrzny), 6 - kalorymetr, 7 - izolacja cieplna, N_1 - moc wewnętrzna, N_e - moc zewnętrzna, T_1, T_2, T_3, T_4, T_5 - odpowiednio temperatury grzejnika wewnętrznego, ścian wewnętrznej i zewnętrznej kalorymetru, grzejnika ochronnego, izolacji cieplnej



rys. 4. Zmiany temperatury w czasie grzania i chłodzenia dla próbki wodorotlenku barowego $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. T_1, T_3, T_4, T_5 - odpowiednio oznaczają temperatury grzejnika wewnętrzznego, ścian zewnętrznej kalorymetru, grzejnika ochronnego, izolacji cieplnej

cyklach. Oryginalny układ cieplny do tego typu pomiarów (którego schemat cieplny przedstawiono na rys.3) zaprojektowali autorzy niniejszej pracy. Przy pomocy tego układu wykonano pomiary dla szeregu materiałów w temperaturze do ~ 600 K.

Zasadnicze znaczenie, oprócz stabilności materiału, w trakcie kolejnych cykli grzania i chłodzenia ma problem występowania przechłodzenia lub przegrzania, bowiem wymaga to przewidywania znacznie wyższych temperatur grzania i odpowiednio niższych chłodzenia. Przechłodzenia dla szeregu materiałów mogą być dość znaczne. Przykładowy cykl grzania i chłodzenia dla próbki $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ otrzymany przez autorów pracy przedstawiono na rys.4. Jak widać, dla tego materiału występuje przechłodzenie, bowiem krzepnięcie rozpoczynało się przy temperaturze $339 \div 341$ K ($66 \div 68^\circ\text{C}$), a temperatura teoretyczna topnienia czystego wodorotlenku barowego wynosi 351 K (78°C).

4. PODSUMOWANIE

Na podstawie przeprowadzonego szerokiego przeglądu literatury i krytycznej analizy możliwości magazynowania energii cieplnej można wyciągnąć szereg istotnych wniosków.

1. Zagadnienia dotyczące magazynowania energii są przedmiotem zainteresowania wielu ośrodków badawczych na świecie ze względu na możliwość szerokiego praktycznego zastosowania. Rozważane są pojemności cieplne od ~ 300 MJ do ~ 300 GJ, a badania dotyczą szerokiego zakresu temperatur od ~ 300 K do 1600 K.

2. Magazynowanie energii cieplnej w celu zmniejszenia strat energetycznych może być stosowane w wielu różnych przypadkach, za interesujące należy uznać:

a) przejmowanie i wykorzystanie ciepła tarcia w hamulcach pojazdów,

b) przejmowanie w celu dalszego jego wykorzystania ciepła wydzielanego w układach elektrycznych i elektronicznych - szczególnie istotne dla techniki i technologii kosmicznej,

c) przejmowanie ciepła odpadowego w procesach wytwórczych w przemyśle,

d) przejmowanie i wykorzystanie energii z konwencjonalnych i jądrowych elektrowni w okresie spadku ich obciążenia i wprowadzenia energii w godzinach szczytu.

3. Magazynowanie energii słonecznej wydaje się obecnie celowe i praktycznie uzasadnione w następujących przypadkach:

a) do ogrzewania pomieszczeń mieszkalnych i biurowych powietrzem, przy pomocy układów biernych,

b) do procesów suszarniczych np. suszenie ziarna, siana,

c) do ogrzewania pośredniego wodą pomieszczeń mieszkalnych i szklarni,

d) wysokotemperaturowe magazynowanie energii doprowadzanej z kolektorów skupiających do produkcji energii elektrycznej i dostarczania ciepła do procesów przemysłowych.

4. W chwili obecnej, jak wynika z analizy szeregu prac dla układów słonecznych, magazynowanie energii cieplnej w odwracalnych reakcjach chemicznych nie jest atrakcyjne, bowiem dla źródła o nieustalonych warunkach pracy korzystniejsze jest magazynowanie przy wykorzystaniu ciepła właściwego i przemian fazowych.

5. Odwracalne reakcje chemiczne, fotochemiczne oraz produkcja paliw wymagają dalszych intensywnych badań. Przewiduje się, że układy tego typu mogą się okazać atrakcyjne w latach 1985 ÷ 2000.

6. Najbardziej obiecujące i także ekonomicznie uzasadnione wydaje się obecnie magazynowanie energii w przemianach fazowych i przy wykorzystaniu ciepła właściwego, bowiem te sposoby mogą być dostosowane praktycznie do każdej pojemności i do każdego zakresu temperatur źródła. Zasadnicze trudności występujące przy tym typie magazynowania energii wynikają z braku stabilności własności cieplno-chemicznych materiałów w czasie. Brak jest szeregu danych materiałowych i konieczne jest przeprowadzenie szeregu badań eksperymentalnych. Przy tych sposobach magazynowania energii mogą być wykorzystywane bardzo różne materiały i różne geometrie złożeń.

7. W układach działających praktycznie, a także w opracowaniach teoretycznych, stosowane są różne geometrie złożeń oraz

rozwiązania wymienników ciepła, zależnie od wybranego materiału, temperatur pracy, pojemności cieplnej układu. Przykładowo energia do ogrzewania pomieszczeń magazynowana jest w specjalnie zaprojektowanych ścianach i fundamentach (dom w Odeillo - Francja), w ziemi i skałach oraz w specjalnie zaprojektowanych układach zawierających wybrany materiał ulegający przemianie fazowej (np. w domu Solar One - Uniwersytetu Delaware w USA magazyn ciepła stanowią pojemniki walcowe z elastycznego tworzywa wypełnione specjalnie preparowaną solą glauberską). Różnorodność stosowanych rozwiązań konstrukcyjnych i materiałów pozwala na realizację odpowiednio taniego i bezpiecznego układu dla dowolnego źródła energii.

Z przeprowadzonej analizy oraz przedstawionych wniosków wynika, że praktyczne wykorzystanie energii słonecznej (przy zastosowaniu odpowiednio dobranego magazynu ciepła) w Polsce jest ograniczone do grzania pomieszczeń mieszkalnych, szklarni, ogrzewania wody oraz suszenia płodów rolnych. W wielu przypadkach uzasadnione może być magazynowanie odpadowej energii cieplnej z procesów technologicznych.

Należy podkreślić na zakończenie, że magazynowanie energii jako ogniwo pośrednie między jej źródłem a odbiorcą nabiera coraz większego znaczenia we współczesnym świecie. Badania dotyczące tych zagadnień (ze szczególnym uwzględnieniem problemów materiałowych) prowadzone są w bardzo szerokim zakresie.

Analiza ekonomiczna dotycząca stosowania układów magazynujących jest utrudniona przez zmieniające się w istotny sposób ceny paliw naturalnych.

Dodatek

NIEKTÓRE WŁAŚCIWOŚCI CIEPLNE WYBRANYCH MATERIAŁÓW DO MAGAZYNOWANIA ENERGII CIEPLNEJ

1. Materiały stosowane do magazynowania energii cieplnej
przy wykorzystaniu ciepła właściwego

Ciecze

Materiał	Zakres tempera- tur pracy K	Temp. K	Gęstość kg/m ³	Ciepło właściwe kJ/(kg·K)	Przewodność cieplna W/(m·K)
Woda (na linii nasycenia)	295 ÷ 535	293 523	998,2 799,0	4,183 4,844	0,600 0,618
Alifatyczny olej naftowy Humbetherm 500 (Humble Oil Co)	235 ÷ 588	311 644	855,7 631,3	2,03 3,19	0,134 0,110
Mobiltherm (Mobil Oil Co)	255 ÷ 533	311 644	942,9 742,7	1,63 2,81	0,120 0,098
Dowtherm A (Dow Chemical. Co)	285 ÷ 672	311 644	1052,7 726,5	1,62 2,56	0,139 -
Therminol 66 (Monsanto Chem. Co)	270 ÷ 615	311 644	996,2 736,2	1,57 2,85	0,122 0,105
Ciekły silikon (Gen. Ele. SF-81 (50))	200 ÷ 533	298 478	969,1 -	1,55 2,13	0,150 0,126
Na (ciekły)	394 ÷ 980	400 900	920 803	1,373 1,256	84 60

Uwaga. W rubryce "materiał" w nawiasie podano nazwę firmy produkującej dany materiał

Material	Temp. pracy K	Temp. K	Gęstość kg/m ³	Ciepło wzrostu kJ/(kg·K)	Przewodność cieplna W/(m·K)	Dyfuzyjność cieplna m ² /s
Skaza granitowa (czysta)	< 1170	-	2663 ÷ 2777	0,837	2,59 ÷ 3,77	$1,13 \cdot 10^{-6} \div 1,70 \cdot 10^{-6}$
Cegła szamotowa	< 1300	273	1800 ÷ 1900	0,879	0,838	$0,51 \cdot 10^{-6}$
Skaza magnetytowa Fe ₃ O ₄	< 1810	273 1072	4940 ÷ 5231	0,586 1,047	~52,6	$1,82 \cdot 10^{-5}$
Oliwin ogniotrwała (Mg, Fe) ₂ SiO ₄	-	-	3277 ÷ 3422	0,963	~1,68	$0,528 \cdot 10^{-6}$
Glinka ogniotrwała	-	450	1808 ÷ 2615	1,09	0,6 ÷ 0,9	$\sim 0,52 \cdot 10^{-6}$
Al ₂ O ₃	< 2327	273 323	~3908	0,728 0,829	19,2 (szafir)	$6,19 \cdot 10^{-6}$ (nieobrobiony)
SiO ₂ Kwarc	< 1744	373 1280	~2643	0,99 1,15	2,3 (piasek kwarc) 7,2 ÷ 13,6 (kwarc kryst.)	$0,87 \cdot 10^{-6}$ (piasek) $3,3 \cdot 10^{-6} \div 6,5 \cdot 10^{-6}$ (krystaliczny)
MgO	< 3066	273 373	3588	0,875 0,988	34,79 29,23	$1,1 \cdot 10^{-5}$ $8,2 \cdot 10^{-6}$
Fe	< 1800	400 1400	7856 7820	0,491 0,626	68,0 39,0	$12,9 \cdot 10^{-5}$ $12,65 \cdot 10^{-6}$
Al	< 930	300 900	2681 2515	0,908 1,145	210,0 282,0	$86,2 \cdot 10^{-6}$ $97,9 \cdot 10^{-6}$
Si	< 1688	600	~2474	0,850	~85,5	$\sim 40,1 \cdot 10^{-6}$
Na ₂ CO ₃	< 1127	319	2514	1,07	-	-

2. Materiały stosowane do magazynowania energii cieplnej przy wykorzystaniu ciepła przemiany fazowej

Materiał	Temperatura topnienia K	Ciepło topnienia kJ/kg
1	2	3
Organiczne		
$C_6H_{12}O_6$ Fruktaza	414,3	174,22
$HOCH_2COOH$	335,9	109,32
$C_{28}H_{58}$	335,1	253,5
$C_{17}H_{34}O$	314,3	195,4
$C_{24}H_{48}$	314,0	216,3
$C_{18}H_{38}$	301,0	144,3
$C_{17}H_{36}$	294,9	214,0
CH_3COOH	289,8	200,0
$HOCH_2CH_2OH$	260,4	146,5
Parafina Humphrey C16	287 ÷ 291	200,4
Wosk parafinowy Sun Oil P116	318,7 ÷ 320,0	209,3
Hydraty		
$Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	363,1	169,0
$Zn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$	363,1	159,1
$NaOH \cdot H_2O$	337,5	272,1

1	2	3
$\text{Fe}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	333,1	125,6
$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	333,6	283,8
$\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	332,7	106,3
$\text{Na}_2\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	330,9	265,17
$\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	302,4	173,0
$\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	299,5	140,4
$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	297,6	123,0
$\text{NaCrO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	289,3	171,6
$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	305,5	250,0
$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	323,0	209,0
$\text{KF} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	291,0	231,0
Stopy		
60Al/40Mg	723,0	349,0
50Mg/50Si	1273,0	873,0
33Mg/67Zn	877,0	260,0
85Al/15Cu	821,0	302,0
46Mg/54Zn	613,0	302,0
52CaCl/48NaCl	773,0	$536 \cdot 10^3 \text{ GJ/m}^3$

1	2	3
52Bi/26Pb/22In	343,0	30,2
49Bi/21In/18Pb/12Sn	331,0	90,9
Liczby przed symbolem pierwiastka lub związku określają w procentach jego wagowy udział w stopie		
Sole i ich mieszaniny		
KCl	1047,0	342,0
NaCl	1083,0	493,0
KNO ₃	596,0	150,5
LiNO ₃	523,0	
NaNO ₃	594,0	225,0
31Na ₂ SO ₄ /13NaCl/ /16KCl/4OH ₂ O	277,0	235,0
37Na ₂ SO ₄ /17NaCl/ /46H ₂ O	291,0	233,0
79AlCl ₃ /17NaCl/ /4ZnCl ₂	366,0	235,0
60AlCl ₃ /26NaCl/ /14KCl	376,0	214,0
46LiF/44NaF/10MgF ₂	907,6	847,0
Metale i inne czyste pierwiastki		
Żelazo Fe	1808,0	270,0
Aluminium Al	933,0	395,0

1	2	3
Magnez Mg	924,0	297,0
Miedź Cu	1356,0	205,0
Cynk Zn	693,0	114,0
Sód Na	371,0	116,0
German Ge	1230,0	476 ÷ 965
Krzem Si	1693,0	1639 ÷ 3605

3. Odwracalne reakcje chemiczne

Reakcja	ΔH° kJ/mol	T^* K
$\text{NH}_4\text{F}(\text{s}) \rightleftharpoons \text{NH}_3(\text{g}) + \text{HF}(\text{g})$	149,3	499,0
$\text{Mg}(\text{OH})_2(\text{s}) \rightleftharpoons \text{MgO}(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}$	81,06	531,0
$\text{MgCO}_3(\text{s}) \rightleftharpoons \text{MgO}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$	100,6	670,0
$\text{NH}_4\text{HSO}_4(\text{l}) \rightleftharpoons \text{NH}_3(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) + \text{SO}_3(\text{g})$	337,0	740,0
$\text{Ca}(\text{OH})_2(\text{s}) \rightleftharpoons \text{CaO}(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g})$	109,3	752,0
$\text{CaCO}_3(\text{s}) \rightleftharpoons \text{CaO}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$	178,5	1100,0

Dla wybranych reakcji podano standardowe entalpie reakcji ΔH° oraz temperaturę $T^* = \frac{\Delta H^{\circ}}{\Delta S^{\circ}}$ odpowiadającą stałej równowagi reakcji równej jedności pod ciśnieniem 1 atm. Litery w nawiasach podane za wzorem związku określają odpowiednio: s - ciało stałe, l - ciecz, g - gaz.

BIBLIOGRAFIA

- [1] Donald R.: Solar Energy, Prentice-Hall. 1981, Londyn.
- [2] Wyman C., Castle J., Kreith F.: A Review of Collector and Energy Storage, Technology for Intermediate Temperature Applications. Solar Energy, vol. 24, no 6, s. 517, 1980.
- [3] Eisenberg M.D.: Low-temperature thermal energy storage. Third Annual Thermal Energy Storage Contractors, Information Exchange Meeting, December 5 - 6, 1978, Springfield, Virginia.
- [4] Meckler M.: Energy Conservation in Buildings and Industrial Plants, McGraw-Hill Book Company, New York 1981.
- [5] Silverman J. (editor): Solar Storage - A Vital Element in Mankind's Quest for Survival and Progress. Oxford, New York, Paris, 1980.
- [6] Braun J.E., Klein S.A.: Mitchell J.W.: Seasonal Storage of Energy in Solar Heating. Vol. 26, no 5, s. 403, 1981.
- [7] Williams G.T., Attwater C.R., Hooper P.C.: A Design Method to Determine the Optimal Distribution for Inground Heat Storage Tanks. Solar Energy, vol. 24, no 5, s. 471, 1980.
- [8] Ruth A., Botham G.H.: Form-Stable Crystalline Polymer Pellets for Thermal Energy Storage - High Density Polyethylene Intermediate Products. Report Prepared by Monsanto Research Corporation for DOE. January 31, 1978.
- [9] Kesselring P.: Zur Energiedichte im Latent wärmespeichereinige grundsätzliche physikalische Überlegungen. VDI/Berichte, no 288, s. 87 ÷ 95, 1977.
- [10] Murr L.E. (editor): Solar Materials Science, Academic Press, 1980.
- [11] Schröder J.: Energiespeicherung in Form Wärme, VDI-Berichte no 223, s. 67 ÷ 72, 1974.
- [12] Schröder J., Gawron K.: Latent Heat Storage. Int. of Energy Research, vol.5, no 2, s. 103 ÷ 109, 1981.
- [13] Yoneda N., Takanashi S.: Technical Note - Eutectic Mixtures for Solar Heat Storage. Solar Energy, vol. 21, no 1, s. 61, 1978.
- [14] Moszyński J., Guceri S.I., Lou D.V.: Development of intermediate Temperature Thermal Storage Systems. Final Technical Report for DOE. May, 1979, University of Delaware.

- [15] E r v i n G.: Solar Heat Storage Based on Inorganic Chemical Reactions. Proc. Workshop on Solar Energy Storage, Univ. of Virginia, Charlottesville, s. 91, April, 1975.
- [16] E r v i n G.: Solar Heat Storage Using Chemical Reactions, J. Solid State Chemistry, vol. 22, s. 51, 1977.
- [17] T m a r M., B e r n a r d C., D u c a r r i o r M.: Local Storage of Solar Energy by Reversible Reactions with Sulfates. Solar Energy, vol. 26, no 6, s. 529 1981.
- [18] J o n e s G., R e i n h a r d T.E., B e r g m a r k W.R.: Photon Energy Storage in Organic Materials - the Case of Linked Anthracenes. Solar Energy, vol. 20, no 3, s. 241, 1978.
- [19] D e n t o n J.C., A f g a n N.H.: Future Energy Production Systems. Vol. I, II Academic Press, New York, San Francisco, London, 1976.
- [20] B o l t o n J.R.: Photochemical Storage of Solar Energy. Solar Energy, vol. 20, no 2, s. 181, 1978.
- [21] A u r i a n - B l a j e n i B., H a l m a n n M., M a n a s s e n J.: Photoreduction of Carbon Dioxide and Water into Formaldehyde and Methanol on Semiconductor-Materials, Solar Energy, vol. 25, no 2, s. 165, 1980.
- [22] M a r t i n L.R.: Use of Solar Energy to Reduce Carbon Dioxide. Solar Energy, vol. 24, no 3, s. 271, 1980.
- [23] C h a s s a g n e G., D u p u y C., L e v y M. (editors): Solar Energy Conversion and Applications. Paris, 1978.
- [24] H a l l D.O., R a o K.K.: Photosynthesis. 2-nd ed., London 1976.
- [25] B a i l i e R.C.: Energy Conversion Engineering. Addison-Wesley, Publishing Company, London, Amsterdam, 1978.
- [26] D u b i n s k y Z., B e r n e r T., A a r o n s o n S.: Potential of Large-scale Algal Culture for Biomass and Liquid Production in Arid Lands. Proceedings of the I Symposium on Biotechnology in Energy Production and Conversion, Tennessee, 1978.
- [27] D o n a l d L., K l a s s I.: Energy from Biomass and Wastes - 1978 Update, Washington, August, 1978.
- [28] F e l d m a n n H.F.: Conversion of Forest Residues to a Methane Rich Gas. Symp. Papers, Washington, August, 1978.
- [29] D o m a n s k i R.: Analiza metod magazynowania energii cieplnej z uwzględnieniem różnych materiałów złoża, przemian fazowych i reakcji chemicznych. Raport z problemu PRB, ITC.

- [30] Berg L.G., Equinov V.P.: Journal Thermal Analysis. Vol. 2, no 53, 1970.
- [31] Berg L.G., Equinov V.P.: Journal Thermal Analysis, vol. 1, no 5, 1969.
- [32] Barral E.M., Rogers L.B.: Differential Thermal Analysis of Organic Samples Effects of Geometry and Operating Variables. Anal. Chem. vol. 34, no 9, s. 1101, 1962.
- [33] Ozawa T.: Bull Chem. Soc. Japan vol. 39, s. 207, 1966.

ВОЗМОЖНОСТИ И ПРОБЛЕМЫ АККУМУЛИРОВАНИЯ ТЕПЛОВОЙ ЭНЕРГИИ

К р а т к о е с о д е р ж а н и е

В работе рассматриваются возможности аккумулирования тепловой энергии путем использования свойств удельной теплоемкости, теплоты фазовых превращений, обратимых химических реакций и производства топлива. Приводятся диапазоны рабочих температур, теплоемкости систем, аккумулирующих энергию, а также оговариваются критерия подбора материалов. На основании проведенного анализа делаются выводы относительно систем, аккумулирующих энергию различных источников. В дополнительной части приводятся собранные данные, касающиеся тепловых свойств некоторых материалов с точки зрения возможности аккумулирования тепловой энергии.

POSSIBILITIES OF AND PROBLEMS RELATED WITH THERMAL ENERGY STORAGE

S u m m a r y

In the paper there are discussed possibilities of thermal energy storage. The thermal energy storage techniques utilizing sensible heat, latent heat, reversible chemical reactions and fuel production have been taken into account. The operating ranges of temperature have been presented as well as thermal capacities of energy storage systems. Various criteria for the selection of materials have been discussed too. On the basis of analysis being made a number of conclusion have been drawn and presented. In addition, data concerning the thermal properties of selected materials has been collected and inserted in the paper.