

**ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΟΛΟΓΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ
ΤΟΜΕΑΣ ΘΕΡΜΟΤΗΤΑΣ**

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

**«ΜΕΘΟΔΟΙ ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΗΣ ΑΛΛΑΓΗΣ ΦΑΣΗΣ ΓΙΑ
ΥΛΙΚΑ ΚΤΙΡΙΑΚΩΝ ΕΦΑΡΜΟΓΩΝ (PCM) ΜΕ
ΕΜΦΑΣΗ ΣΤΗ ΜΕΘΟΔΟ ΤΗΣ ΕΝΕΡΓΟΥ
ΘΕΡΜΟΧΩΡΗΤΙΚΟΤΗΤΑΣ»**

**ΣΥΓΓΡΑΦΗ:
ΚΑΛΑΔΑΜΗ ΜΑΡΙΑ**

**ΕΠΙΒΛΕΨΗ:
ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ Δρ. Κ. Α. ΑΝΤΩΝΟΠΟΥΛΟΣ**

ΑΘΗΝΑ (ΟΚΤΩΒΡΙΟΣ, 2011)

*Στα αδέρφια μου,
Παναγιώτη και Γιώργο*

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Με αφορμή την εκπόνηση της διπλωματικής μου εργασίας, θα ήθελα να εκφράσω τις ειλικρινείς μου ευχαριστίες σε όλους εκείνους τους ανθρώπους που συνέβαλλαν, ο καθένας με τον δικό του τρόπο, στην ολοκλήρωση των σπουδών μου.

Ιδιαίτερα ευχαριστώ τον επιβλέποντα καθηγητή, κύριο Κ. Αντωνόπουλο για την ανάθεση της εργασίας και την πολύτιμη καθοδήγησή του κατά τη διάρκεια της συγγραφής της.

Επίσης, θα ήθελα να ευχαριστήσω τη φίλη μου και συμφοιτήριά μου Καραμέρου Μαρία για τη συνεργασία, τη συνεχή ενθάρρυνση και υποστήριξή της καθ' όλη τη διάρκεια εκπόνησης των διπλωματικών μας εργασιών.

Τέλος, ευχαριστώ πολύ και από καρδιάς την οικογένειά μου για την αγάπη, τη διαρκή στήριξη και την κάθε είδους βοήθεια που μου προσέφεραν, και συνεχίζουν να μου προσφέρουν όλα αυτά τα χρόνια.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η ενέργεια είναι σε τέτοιο βαθμό συνυφασμένη με την καθημερινή μας ζωή που μόνο η έλλειψή της καθιστά πρόδηλη την αναγκαιότητά της. Το σύνολο των ανθρώπινων δραστηριοτήτων δεσμεύει και καταναλώνει τεράστια ποσά ενέργειας. Το γεγονός αυτό μαζί με την εξάντληση των πηγών των συμβατικών καυσίμων και τη μόλυνση του περιβάλλοντος έκαναν επιτακτική την ανάγκη για αξιοποίηση των διάφορων ανανεώσιμων πηγών ενέργειας και για ανάπτυξη νέων τρόπων αποθήκευσης ενέργειας. Μία τεχνική αποθήκευσης θερμικής ενέργειας πολλά υποσχόμενη αποτελεί η εφαρμογή υλικών αλλαγής φάσης PCM. Η παρούσα διπλωματική εργασία έχει ως στόχο την παρουσίαση της εναλλακτικής αυτής τεχνολογίας και κυρίως επικεντρώνεται στις μεθόδους που χρησιμοποιούνται για την προσομοίωση της αλλαγής φάσης και της αποθήκευσης λανθάνουσας θερμότητας στα υλικά αυτά.

Το πρώτο κεφάλαιο περιλαμβάνει μια γενική εισαγωγή στην έννοια της αποθήκευσης ενέργειας. Στο δεύτερο κεφάλαιο πληροφορούμαστε για τα υλικά αλλαγής φάσης, τις ιδιότητες που πρέπει να έχουν, τις κατηγορίες των υλικών στις οποίες ανήκουν, τα προβλήματα που παρουσιάζουν και τους τρόπους αντιμετώπισής τους. Το τρίτο κεφάλαιο θίγει λεπτομερώς τους τρόπους μέτρησης των ιδιοτήτων των υλικών αλλαγής φάσης. Στο τέταρτο και πέμπτο κεφάλαιο αναφέρονται τα μοντέλα προσομοίωσης της μεταφοράς θερμότητας και της αλλαγής φάσης, ενώ στο έκτο και έβδομο κεφάλαιο παρουσιάζονται οι τρόποι συσκευασίας των PCM και οι εφαρμογές τους σε διάφορους τομείς αντίστοιχα. Στο όγδοο και τελευταίο κεφάλαιο, που περιλαμβάνει και την ανάπτυξη του κυρίως θέματος της διπλωματικής εργασίας, μελετάται η αλλαγή φάσης σε πέντε PCM κτιριακών εφαρμογών χρησιμοποιώντας την μέθοδο της ενεργού θερμοχωρητικότητας.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....	12
1.1. ΓΕΝΙΚΑ.....	12
1.2. ΜΕΘΟΔΟΙ ΑΠΟΘΗΚΕΥΣΗΣ ΕΝΕΡΓΕΙΑΣ.....	12
1.2.1. ΑΠΟΘΗΚΕΥΣΗ ΜΗΧΑΝΙΚΗΣ ΕΝΕΡΓΕΙΑΣ.....	12
1.2.2. ΑΠΟΘΗΚΕΥΣΗ ΗΛΕΚΤΡΙΚΗΣ ΕΝΕΡΓΕΙΑΣ.....	13
1.2.3. ΑΠΟΘΗΚΕΥΣΗ ΘΕΡΜΙΚΗΣ ΕΝΕΡΓΕΙΑΣ.....	13
1.2.3.1. ΑΠΟΘΗΚΕΥΣΗ ΑΙΣΘΗΤΗΣ ΘΕΡΜΟΤΗΤΑΣ.....	13
1.2.3.2. ΑΠΟΘΗΚΕΥΣΗ ΛΑΝΘΑΝΟΥΣΑΣ ΘΕΡΜΟΤΗΤΑΣ.....	14
1.2.3.3. ΑΠΟΘΗΚΕΥΣΗ ΘΕΡΜΟΧΗΜΙΚΗΣ ΕΝΕΡΓΕΙΑΣ.....	14
1.3. ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΤΕΧΝΙΚΩΝ ΑΠΟΘΗΚΕΥΣΗΣ ΘΕΡΜΙΚΗΣ ΕΝΕΡΓΕΙΑΣ....	15
2. ΥΛΙΚΑ ΑΛΛΑΓΗΣ ΦΑΣΗΣ PCM.....	17
2.1. ΚΡΙΤΗΡΙΑ ΕΠΙΛΟΓΗΣ ΥΛΙΚΩΝ ΑΛΛΑΓΗΣ ΦΑΣΗΣ PCM.....	17
2.2. ΤΑΞΙΝΟΜΗΣΗ ΤΩΝ PCM.....	20
2.2.1. ΓΕΝΙΚΑ.....	20
2.2.2. ΟΡΓΑΝΙΚΑ ΥΛΙΚΑ.....	25
2.2.3. ΑΝΟΡΓΑΝΑ ΥΛΙΚΑ.....	28
2.2.4. ΕΥΤΗΚΤΑ ΜΙΓΜΑΤΑ.....	32
2.2.5. ΠΛΕΟΝΕΚΤΗΜΑΤΑ ΚΑΙ ΜΕΙΟΝΕΚΤΗΜΑΤΑ.....	33
2.3. ΠΡΟΒΛΗΜΑΤΑ ΚΑΙ ΤΡΟΠΟΙ ΑΝΤΙΜΕΤΩΠΙΣΗΣ.....	34
2.3.1. ΦΑΙΝΟΜΕΝΟ ΔΙΑΧΩΡΙΣΜΟΥ ΤΩΝ ΦΑΣΕΩΝ.....	34
2.3.2. ΦΑΙΝΟΜΕΝΟ ΥΠΟΨΥΞΗΣ-ΥΠΕΡΨΥΞΗΣ.....	39
2.3.3. ΣΤΑΘΕΡΟΤΗΤΑ ΘΕΡΜΙΚΩΝ ΙΔΙΟΤΗΤΩΝ ΣΕ ΕΚΤΕΤΑΜΕΝΗ ΚΥΚΛΙΚΗ ΦΟΡΤΙΣΗ.....	42
3. ΜΕΤΡΗΣΗ ΙΔΙΟΤΗΤΩΝ PCM.....	43
3.1. ΓΕΝΙΚΑ.....	43
3.2. ΒΑΣΙΚΕΣ ΓΝΩΣΕΙΣ ΘΕΡΜΙΔΟΜΕΤΡΙΑΣ.....	44
3.3. ΠΡΟΒΛΗΜΑΤΑ ΠΟΥ ΠΑΡΟΥΣΙΑΖΟΝΤΑΙ ΚΑΤΑ ΤΗ ΜΕΤΡΗΣΗ ΤΩΝ ΙΔΙΟΤΗΤΩΝ ΤΩΝ PCM.....	48
3.4. ΠΡΟΒΛΗΜΑΤΑ ΣΤΗΝ ΠΑΡΟΥΣΙΑΣΗ ΔΕΔΟΜΕΝΩΝ ΓΙΑ ΤΑ PCM....	50
3.5. ΤΥΠΟΙ ΘΕΡΜΙΔΟΜΕΤΡΩΝ ΚΑΙ ΑΡΧΕΣ ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑΣ ΤΟΥΣ.....	52
3.6. ΔΙΑΦΟΡΙΚΗ ΘΕΡΜΙΔΟΜΕΤΡΙΑ ΣΑΡΩΣΕΩΣ-DSC.....	52
3.6.1. ΔΥΝΑΜΙΚΗ ΜΕΘΟΔΟΣ.....	52
3.6.2. ΒΗΜΑΤΙΚΗ ΜΕΘΟΔΟΣ.....	60
3.6.3. ΔΙΑΦΟΡΙΚΗ ΘΕΡΜΙΔΟΜΕΤΡΙΑ ΣΑΡΩΣΕΩΣ ΜΕ ΡΥΘΜΙΣΗ ΤΗΣ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑΣ m-DSC.....	62
3.7. ΜΕΘΟΔΟΣ T-HISTORY.....	62
4. ΜΟΝΤΕΛΑ ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΗΣ ΜΕΤΑΦΟΡΑΣ ΘΕΡΜΟΤΗΤΑΣ...69	
4.1. ΒΑΣΙΚΕΣ ΓΝΩΣΕΙΣ ΜΕΤΑΦΟΡΑΣ ΘΕΡΜΟΤΗΤΑΣ.....	69
4.2. ΑΝΑΛΥΤΙΚΑ ΜΟΝΤΕΛΑ.....	70
4.2.1. ΜΟΝΟΔΙΑΣΤΑΤΗ ΜΕΤΑΦΟΡΑ ΘΕΡΜΟΤΗΤΑΣ ΣΕ PCM ΗΜΙΑΠΕΙΡΟΥ ΜΗΚΟΥΣ.....	70

4.2.2.	ΜΟΝΟΔΙΑΣΤΑΤΗ ΜΕΤΑΦΟΡΑ ΘΕΡΜΟΤΗΤΑΣ ΣΕ ΗΜΙΑΠΕΙΡΟ ΡCM ΜΕ ΟΡΙΑΚΕΣ ΣΥΝΘΗΚΕΣ.....	72
4.2.3.	ΚΥΛΙΝΔΡΙΚΗ ΚΑΙ ΣΦΑΙΡΙΚΗ ΓΕΩΜΕΤΡΙΑ.....	77
4.2.4.	ΣΤΡΩΜΑ ΡCM ΜΕ ΠΕΠΕΡΑΣΜΕΝΟ ΠΑΧΟΣ.....	81
4.2.5.	ΠΡΟΣΕΓΓΙΣΗ ΑΠΟΘΗΚΕΥΣΗΣ ΘΕΡΜΟΤΗΤΑΣ ΣΕ ΡCM ΜΕΣΩ ΕΝΑΛΛΑΚΤΗ.....	82
4.2.6.	ΑΝΑΚΕΦΑΛΑΙΩΣΗ.....	85
4.3.	ΑΡΙΘΜΗΤΙΚΑ ΜΟΝΤΕΛΑ.....	85
4.3.1.	ΜΟΝΟΔΙΑΣΤΑΤΗ ΜΕΤΑΦΟΡΑ ΘΕΡΜΟΤΗΤΑΣ ΣΕ ΣΤΡΩΜΑ ΡCM.....	86
4.3.2.	ΜΕΤΑΦΟΡΑ ΘΕΡΜΟΤΗΤΑΣ ΜΕΤΑΞΥ ΣΤΟΙΧΕΙΩΔΩΝ ΟΓΚΩΝ.....	86
4.3.3.	ΜΕΤΑΒΟΛΗ ΤΗΣ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑΣ ΛΟΓΩ ΤΗΣ ΜΕΤΑΦΟΡΑΣ ΘΕΡΜΟΤΗΤΑΣ.....	87
4.3.3.1.	ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΤΗΣ ΜΕΤΑΒΟΛΗΣ ΤΗΣ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑΣ ΕΝΟΣ ΚΟΜΒΟΥ ΜΕ ΧΡΗΣΗ ΤΗΣ ΘΕΡΜΟΧΩΡΗΤΙΚΟΤΗΤΑΣ.....	88
4.3.3.2.	ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΤΗΣ ΜΕΤΑΒΟΛΗΣ ΤΗΣ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑΣ ΕΝΟΣ ΚΟΜΒΟΥ ΜΕ ΧΡΗΣΗ ΤΗΣ ΕΝΘΑΛΠΙΑΣ.....	90
4.3.4.	ΤΟ ΦΑΙΝΟΜΕΝΟ ΤΗΣ ΥΠΟΨΥΞΗΣ ΜΕ ΤΗ ΜΕΘΟΔΟ ΤΗΣ ΕΝΘΑΛΠΙΑΣ.....	91
4.3.5.	ΣΧΕΣΗ ΜΕΤΑΞΥ ΤΩΝ ΣΥΝΑΡΤΗΣΕΩΝ $h(T)$ ΚΑΙ ΤΩΝ ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΩΝ ΦΑΣΗΣ.....	93
4.3.6.	ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑ ΑΠΟΘΗΚΕΥΣΗΣ ΘΕΡΜΟΤΗΤΑΣ ΣΕ ΚΕΡΙΑ ΠΑΡΑΦΙΝΩΝ.....	96
5.	ΜΟΝΤΕΛΑ ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΗΣ ΑΛΛΑΓΗΣ ΦΑΣΗΣ.....	102
5.1.	ΘΕΩΡΙΑ ΑΛΛΑΓΗΣ ΦΑΣΗΣ-ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΑ ΙΣΟΡΡΟΠΙΑΣ ΦΑΣΕΩΝ.....	102
5.1.1.	ΑΛΛΑΓΗ ΦΑΣΗΣ ΚΑΘΑΡΩΝ ΟΥΣΙΩΝ.....	102
5.1.2.	ΑΛΛΑΓΗ ΦΑΣΗΣ ΜΙΓΜΑΤΩΝ.....	106
5.2.	ΠΡΟΒΛΗΜΑ STEFAN.....	111
5.3.	ΜΕΘΟΔΟΣ ΕΝΘΑΛΠΙΑΣ.....	112
5.4.	ΜΕΘΟΔΟΣ ΕΝΕΡΓΟΥ ΘΕΡΜΟΧΩΡΗΤΙΚΟΤΗΤΑΣ.....	116
5.5.	ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΤΩΝ ΜΕΘΟΔΩΝ ΕΝΕΡΓΟΥ ΘΕΡΜΟΧΩΡΗΤΙΚΟΤΗΤΑΣ ΚΑΙ ΠΡΟΣΘΕΤΗΣ ΠΗΓΗΣ ΕΝΕΡΓΕΙΑΣ.....	127
6.	ΣΥΣΚΕΥΑΣΙΑ ΡCM ΚΑΙ ΠΑΡΑΓΩΓΑ ΥΛΙΚΑ.....	131
6.1.	ΕΝΣΩΜΑΤΩΣΗ ΣΕ ΚΑΨΟΥΛΕΣ ΠΡΟΣ ΑΠΟΦΥΓΗ ΔΙΑΡΡΟΗΣ ΚΑΙ ΒΕΛΤΙΩΣΗ ΤΗΣ ΜΕΤΑΦΟΡΑΣ ΘΕΡΜΟΤΗΤΑΣ.....	131
6.2.	ΧΡΗΣΗ ΣΥΝΘΕΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ ΜΕ ΣΚΟΠΟ ΤΗ ΒΕΛΤΙΩΣΗ ΤΗΣ ΜΗΧΑΝΙΚΗΣ ΣΤΑΘΕΡΟΤΗΤΑΣ ΚΑΙ ΤΗΣ ΘΕΡΜΙΚΗΣ ΑΓΩΓΙΜΟΤΗΤΑΣ.....	132
6.2.1.	ΜΗΧΑΝΙΚΗ ΣΤΑΘΕΡΟΤΗΤΑ.....	133
6.2.2.	ΘΕΡΜΙΚΗ ΑΓΩΓΙΜΟΤΗΤΑ.....	134
6.3.	ΡCM ΚΑΙ ΑΓΟΡΑ.....	134
6.3.1.	ΥΛΙΚΑ ΑΛΛΑΓΗΣ ΦΑΣΗΣ.....	135
6.3.2.	ΣΥΝΘΕΤΑ ΥΛΙΚΑ ΜΕ ΡCM.....	136

6.3.2.1.ΣΥΝΘΕΤΑ ΥΛΙΚΑ ΑΠΟ PCM ΜΕ ΣΚΟΠΟ ΤΗ ΔΙΕΥΚΟΛΥΝΣΗ ΤΗΣ ΔΙΑΚΙΝΗΣΗΣ ΚΑΙ ΕΦΑΡΜΟΣΙΜΟΤΗΤΑΣ ΤΟΥΣ.....	136
6.3.2.2.ΣΥΝΘΕΤΑ ΥΛΙΚΑ ΑΠΟ PCM ΚΑΙ ΓΡΑΦΙΤΗ ΓΙΑ ΒΕΛΤΙΩΣΗ ΤΗΣ ΘΕΡΜΙΚΗΣ ΑΓΩΓΙΜΟΤΗΤΑΣ.....	137
6.3.3. ΕΝΣΩΜΑΤΩΣΗ PCM ΣΕ ΚΑΨΟΥΛΕΣ.....	139
6.3.3.1.ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑΤΑ MACROENCAPSULATION.....	139
6.3.3.2. ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑΤΑ MICROENCAPSULATION.....	142
7. ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ PCM.....	143
7.1. ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΣΤΙΣ ΜΕΤΑΦΟΡΕΣ.....	143
7.1.1. ΚΙΒΩΤΙΑ ΜΕΤΑΦΟΡΑΣ ΠΟΛΛΑΠΛΩΝ ΧΡΗΣΕΩΝ.....	143
7.1.2. ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΘΕΡΜΙΚΗΣ ΔΙΑΧΕΙΡΙΣΗΣ.....	144
7.1.3. ΔΟΧΕΙΑ ΜΕΤΑΦΟΡΑΣ ΤΡΟΦΙΜΩΝ ΚΑΙ ΠΟΤΩΝ.....	145
7.1.4. ΙΑΤΡΙΚΕΣ ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ.....	147
7.1.5. ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΟΣ ΕΞΟΠΛΙΣΜΟΣ.....	147
7.2. ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΣΤΟΝ ΑΝΘΡΩΠΟ.....	148
7.2.1. ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑΤΑ ΡΟΥΧΩΝ ΠΟΥ ΠΕΡΙΕΧΟΥΝ PCM.....	148
7.2.2. ΙΑΤΡΙΚΕΣ ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ.....	150
7.3. ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΣΤΑ ΚΤΙΡΙΑ.....	150
7.3.1. ΓΥΨΟΣΑΝΙΔΕΣ ΜΕ PCM.....	150
7.3.2. ΤΟΙΧΟΙ ΜΕ PCM.....	152
7.3.3. ΔΑΠΕΔΑ ΚΑΙ ΟΡΟΦΕΣ ΠΑΘΗΤΙΚΩΝ ΗΛΙΑΚΩΝ ΣΥΣΤΗΜΑΤΩΝ ΘΕΡΜΑΝΣΗΣ.....	152
7.3.4. ΠΑΝΤΖΟΥΡΙΑ-ΠΑΡΑΘΥΡΟΦΥΛΛΑ.....	153
7.3.5. ΟΡΟΦΕΣ ΜΕ PCM ΓΙΑ ΕΝΕΡΓΗΤΙΚΗ ΘΕΡΜΑΝΣΗ ΚΑΙ ΨΥΞΗ.....	154
7.3.6. ΕΝΔΟΔΑΠΕΔΙΑ ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΘΕΡΜΑΝΣΗΣ ΜΕ PCM.....	156
7.3.7. ΨΥΞΗ ΚΑΤΑ ΤΗ ΔΙΑΡΚΕΙΑ ΤΗΣ ΝΥΧΤΑΣ.....	156
8. ΘΕΩΡΗΤΙΚΗ ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΗ ΑΛΛΑΓΗΣ ΦΑΣΗΣ ΜΕ ΤΗ ΜΕΘΟΔΟ ΤΗΣ ΕΝΕΡΓΟΥ ΘΕΡΜΟΧΩΡΗΤΙΚΟΤΗΤΑΣ.....	157
8.1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....	157
8.2. ΣΧΕΣΕΙΣ ΤΗΣ ΕΝΕΡΓΟΥ ΘΕΡΜΟΧΩΡΗΤΙΚΟΤΗΤΑΣ ΣΥΝΑΡΤΗΣΕΙ ΤΗΣ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑΣ.....	157
8.3. ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ ΑΛΛΑΓΗΣ ΦΑΣΗΣ ΠΟΥ ΜΕΛΕΤΩΝΤΑΙ.....	162
8.4. ΜΕΛΕΤΗ ΑΛΛΑΓΗΣ ΦΑΣΗΣ.....	163
8.4.1. ΘΕΡΜΑΝΣΗ ΚΑΙ ΨΥΞΗ ΤΗΣ ΕΛΛΗΝΙΚΗΣ ΠΑΡΑΦΙΝΗΣ.....	164
8.4.2. ΘΕΡΜΑΝΣΗ ΚΑΙ ΨΥΞΗ ΤΟΥ RT20.....	201
8.4.3. ΘΕΡΜΑΝΣΗ ΚΑΙ ΨΥΞΗ ΤΟΥ RT27.....	213
8.4.4. ΘΕΡΜΑΝΣΗ ΚΑΙ ΨΥΞΗ ΤΟΥ RT58.....	225
8.4.5. ΘΕΡΜΑΝΣΗ ΚΑΙ ΨΥΞΗ ΤΟΥ SP25A8.....	237
8.5. ΑΝΑΚΕΦΑΛΑΙΩΣΗ-ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ.....	249
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....	250

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1^ο

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

1.1 Γενικά

Η συνεχής αύξηση του επιπέδου των εκπομπών των αερίων του θερμοκηπίου και η άνοδος των τιμών των καυσίμων αποτελούν τους κύριους λόγους που οδήγησαν σε προσπάθειες για αποτελεσματικότερη αξιοποίηση των διαφόρων ανανεώσιμων πηγών ενέργειας. Σε πολλά μέρη του κόσμου, η άμεση ηλιακή ακτινοβολία θεωρείται ότι είναι η πηγή ενέργειας με τις καλύτερες προοπτικές. Επιστήμονες αναζητούν νέες και ανανεώσιμες πηγές ενέργειας. Εκτός όμως από αυτό, μια άλλη επιλογή, εξίσου σημαντική με την ανάπτυξη νέων πηγών ενέργειας, είναι να αναπτυχθούν νέοι τρόποι αποθήκευσης ενέργειας με χρήση κατάλληλων συσκευών. Η αποθήκευση της ενέργειας σε κατάλληλη μορφή, η οποία να μπορεί να μετατραπεί στη συνέχεια στη μορφή που επιθυμούμε, αποτελεί πρόκληση για τη σημερινή τεχνολογία. Η αποθήκευση ενέργειας όχι μόνο μειώνει την αναντιστοιχία μεταξύ προσφοράς και ζήτησης, αλλά και βελτιώνει την απόδοση και την αξιοπιστία των ενεργειακών συστημάτων και παίζει σημαντικό ρόλο στη διατήρηση της ενέργειας. Οδηγεί σε εξοικονόμηση καυσίμων και καθιστά το σύστημα πιο αποδοτικό επιτυγχάνοντας μείωση της κατανάλωσης της ενέργειας και του κόστους του κεφαλαίου. Για παράδειγμα, η αποθήκευση θα βελτιώνει την απόδοση ενός σταθμού παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας με την εξομάλυνση των φορτίων, και η υψηλότερη αυτή αποδοτικότητα θα οδηγούσε σε εξοικονόμηση ενέργειας και μικρότερο κόστος παραγωγής. Μία τεχνική αποθήκευσης θερμικής ενέργειας πολλά υποσχόμενη είναι η εφαρμογή υλικών αλλαγής φάσης PCMs. Δυστυχώς πριν από την πρακτική εφαρμογή αυτής της τεχνολογίας σε μεγάλη κλίμακα, είναι απαραίτητο να επιλυθούν πολυάριθμα προβλήματα στο στάδιο της έρευνας και της ανάπτυξης[1].

1.2 Μέθοδοι αποθήκευσης ενέργειας

Οι διάφορες μορφές ενέργειας που μπορούμε να αποθηκεύσουμε περιλαμβάνουν τη μηχανική, την ηλεκτρική και τη θερμική ενέργεια.

1.2.1 Αποθήκευση Μηχανικής Ενέργειας

Τα συστήματα αποθήκευσης μηχανικής ενέργειας περιλαμβάνουν αποθήκευση βαρυτικής ενέργειας ή αντλιοστάσια υδροηλεκτρικής ενέργειας (pumped hydropower storage-PHPS), αποθήκευση ενέργειας πεπιεσμένου αέρα (compressed air energy storage-CAES) και σφονδύλους. Οι τεχνολογίες PHPS και CAES χρησιμοποιούνται για μεγάλης κλίμακας αποθήκευση μηχανικής ενέργειας, ενώ οι

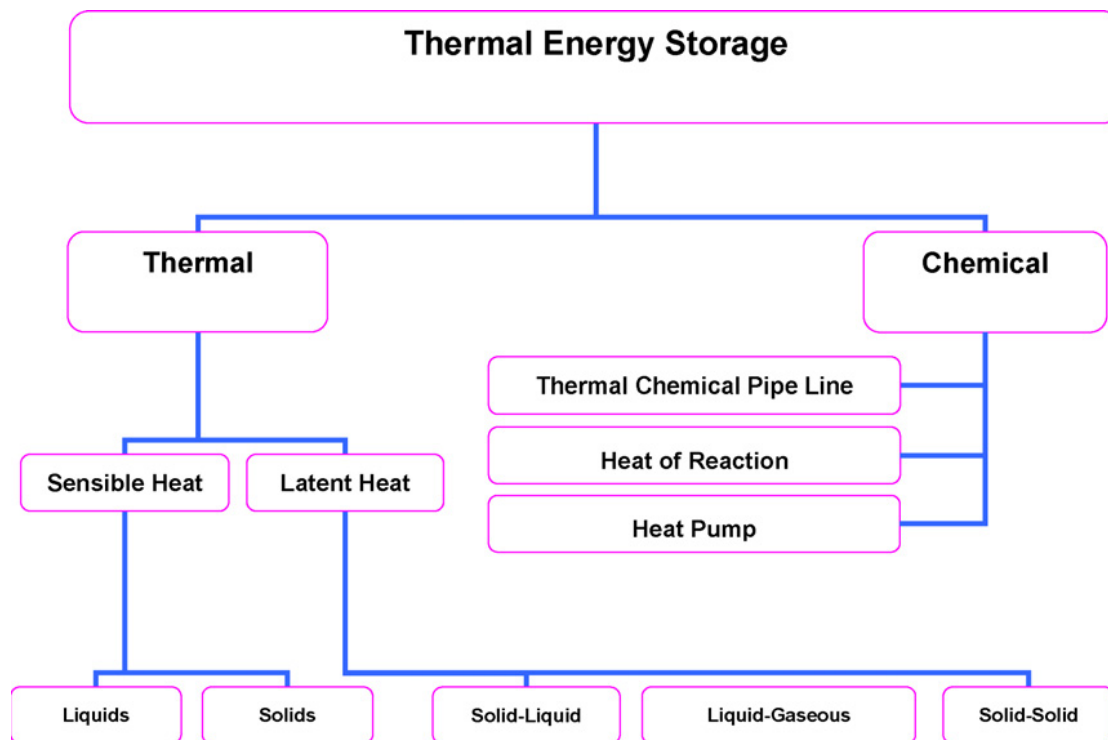
σφόνδυλοι είναι πιο κατάλληλοι για ενδιάμεση αποθήκευση. Η αποθήκευση πραγματοποιείται όταν υπάρχει διαθέσιμη ενέργεια σε ώρες εκτός αιχμής, π.χ. τη νύχτα ή τα Σαββατοκύριακα. Αποθήκευση δεν γίνεται όταν η ενέργεια είναι απαραίτητη, λόγω της ανεπαρκούς προσφοράς από τις εγκαταστάσεις βασικού φορτίου.

1.2.2 Αποθήκευση ηλεκτρικής ενέργειας

Η αποθήκευση ενέργειας με τη χρήση μπαταριών αποτελεί ένα τρόπο αποθήκευσης ηλεκτρικής ενέργειας. Μία μπαταρία φορτίζεται όταν συνδεθεί με μια πηγή ηλεκτρικού ρεύματος και καθώς ξεφορτίζεται η αποθηκευμένη χημική ενέργεια μετατρέπεται σε ηλεκτρική. Πιθανές εφαρμογές των μπαταριών είναι η χρήση τους σε ώρες εκτός αιχμής, για εξομάλυνση του φορτίου και για αποθήκευση της παραγόμενης ηλεκτρικής ενέργειας από ανεμογεννήτριες και φωτοβολταϊκά. Οι πιο κοινές μπαταρίες είναι από Ni-Cd και οξύ μολύβδου.

1.2.3 Αποθήκευση θερμικής ενέργειας

Η θερμική ενέργεια μπορεί να αποθηκευτεί σαν μια αλλαγή στην εσωτερική ενέργεια ενός υλικού ως αισθητή θερμότητα, λανθάνουσα θερμότητα και θερμοχημική ή συνδυασμό αυτών. Μία επισκόπηση των σημαντικότερων τεχνικών αποθήκευσης της ηλιακής θερμικής ενέργειας φαίνεται στην εικόνα 1.



Εικόνα 1: Τεχνικές αποθήκευσης θερμικής ηλιακής ενέργειας[1]

1.2.3.1 Αποθήκευση αισθητής θερμότητας

Στην αποθήκευση θερμικής ενέργειας σε μορφή αισθητής θερμότητας (sensible heat storage-SHS), η θερμική ενέργεια αποθηκεύεται αυξάνοντας τη θερμοκρασία ενός στερεού ή υγρού υλικού. Χαρακτηριστικό μέγεθος για τη θερμική συμπεριφορά των υλικών αυτών αποτελεί η ειδική θερμοχωρητικότητα υπό σταθερή πίεση ή υπό σταθερό όγκο καθώς και η αλλαγή της θερμοκρασίας του υλικού κατά τη διάρκεια της διαδικασίας της φόρτισης και της αποφόρτισης. Το ποσό της θερμότητας που αποθηκεύεται εξαρτάται την ειδική θερμοχωρητικότητα του μέσου, τη διαφορά θερμοκρασίας και την ποσότητα της μάζας του υλικού:

$$Q = \int_{T_i}^{T_f} m \cdot C_p \cdot dT = m \cdot C_{ap} \cdot (T_f - T_i) \quad (1)$$

Η ικανότητα αποθήκευσης αισθητής θερμότητας κάποιων υλικών φαίνεται στον πίνακα 1. Το νερό παρατηρούμε ότι είναι το καλύτερο υγρό μέσο αποθήκευσης αισθητής θερμότητας, αφού είναι ανέξοδο και έχει υψηλή ειδική θερμοχωρητικότητα. Παρόλα αυτά, πάνω από τους 100°C έλαια, τηγμένα άλατα και υγρά μέταλλα, κ.λπ. χρησιμοποιούνται. Για εφαρμογές θέρμανσης αέρα χρησιμοποιούνται υλικά αποθήκευσης τύπου rock bed.

Πίνακας 1
Υλικά για αποθήκευση αισθητής θερμότητας

Medium	Fluid type	Temperature range (°C)	Density (kg/m ³)	Specific heat (J/kg K)
Rock		20	2560	879
Brick		20	1600	840
Concrete		20	1900-2300	880
Water		0-100	1000	4190
Caloria HT43	Oil	12-260	867	2200
Engine oil	Oil	Up to 160	888	1880
Ethanol	Organic liquid	Up to 78	790	2400
Propanol	Organic liquid	Up to 97	800	2500
Butanol	Organic liquid	Up to 118	809	2400
Isotunaol	Organic liquid	Up to 100	808	3000
Isopentanol	Organic liquid	Up to 148	831	2200
Octane	Organic liquid	Up to 126	704	2400

1.2.3.2 Αποθήκευση λανθάνουσας θερμότητας

Η αποθήκευση θερμικής ενέργειας σε μορφή λανθάνουσας θερμότητας (latent heat storage-LHS) βασίζεται στην απορρόφηση ή απελευθέρωση θερμότητας όταν ένα υλικό αποθήκευσης υποβάλλεται σε αλλαγή φάσης από στερεό σε υγρό ή από υγρό σε αέριο ή το αντίστροφο. Η ικανότητα αποθήκευσης σε μορφή λανθάνουσας θερμότητας με ένα υλικό αλλαγής φάσης PCM δίνεται από τον παρακάτω τύπο:

$$Q = \int_{T_i}^{T_m} m C_p dT + m a_m \Delta h_m + \int_{T_m}^{T_f} m C_p dT \quad (2)$$

$$Q = m [C_{sp} (T_m - T_i) + a_m \Delta h_m + C_{lp} (T_f - T_m)] \quad (3)$$

1.2.3.3 Αποθήκευση θερμοχημικής ενέργειας

Τα θερμοχημικά συστήματα βασίζονται στην ενέργεια που απορροφάται και απελευθερώνεται όταν σπάζουν και ξανασηματίζονται οι μοριακοί δεσμοί σε μια πλήρως αναστρέψιμη χημική αντίδραση. Σε αυτή την περίπτωση η θερμότητα που αποθηκεύεται δίνεται από τη σχέση:

$$Q = a_r m \Delta h_r \quad (4)$$

1.3 Σύγκριση των τεχνικών αποθήκευσης θερμικής ενέργειας

Συγκρίνοντας τις παραπάνω τεχνικές αποθήκευσης θερμότητας, η αποθήκευση θερμικής ενέργειας σε μορφή λανθάνουσας θερμότητας είναι ιδιαίτερα ελκυστική λόγω της ικανότητάς της να παρέχει υψηλή πυκνότητα αποθήκευσης ενέργειας και των χαρακτηριστικών της να αποθηκεύει θερμότητα σε σταθερή θερμοκρασία που αντιστοιχεί στη θερμοκρασία μετάβασης από τη μία φάση στην άλλη του υλικού αλλαγής φάσης pcm. Η αλλαγή φάσης μπορεί να έχει την ακόλουθη μορφή: στερεό-στερεό, στερεό-υγρό, στερεό-αέριο, υγρό-αέριο και το αντίστροφο.

Στην αλλαγή φάσης από στερεό σε στερεό, θερμότητα αποθηκεύεται καθώς το υλικό μετατρέπεται από μία κρυσταλλική μορφή σε άλλη. Τέτοιου είδους αλλαγές φάσης έχουν γενικά μικρή λανθάνουσα θερμότητα και μικρές μεταβολές του όγκου από ότι η αλλαγή φάσης από στερεό σε υγρό. Πιο ελπιδοφόρα υλικά είναι τα οργανικά στερεά όπως ο πενταερυθρίτης (σημείο τήξης 188°C, λανθάνουσα θερμότητα τήξης 323kJ/kg), η πενταγλυκερίνη (σημείο τήξης 81°C, λανθάνουσα θερμότητα τήξης 216kJ/kg), και το KHF₂ (σημείο τήξης 196°C, λανθάνουσα θερμότητα τήξης 135kJ/kg). Ένας τοίχος Trombe με αυτά τα υλικά για παράδειγμα θα παρείχε καλύτερη απόδοση από ένα τοίχο Trombe με απλό τσιμέντο.

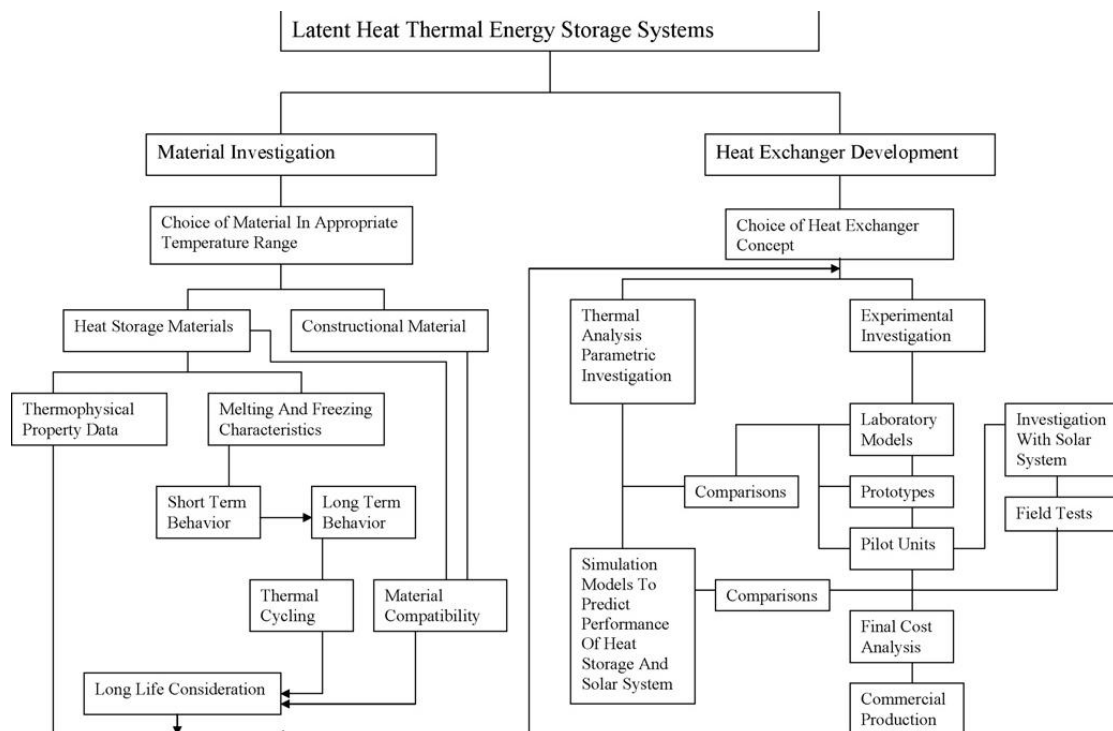
Η αλλαγή φάσης από στερεό σε αέριο και από υγρό σε αέριο έχει υψηλότερη λανθάνουσα θερμότητα αλλά οι μεγάλες μεταβολές του όγκου που συνδέονται με προβλήματα συγκράτησης έχουν αποκλείσει τη χρησιμότητά τους σε συστήματα αποθήκευσης θερμότητας. Οι μεγάλες μεταβολές του όγκου κάνουν το σύστημα πολύπλοκο και δεν το καθιστούν καθόλου πρακτικό. Η αλλαγή φάσης από στερεό σε υγρό έχει συγκριτικά μικρότερη λανθάνουσα θερμότητα από τη μετάβαση από υγρό σε αέριο. Όμως, αυτής της μορφής η αλλαγή φάσης συνεπάγεται μόνο μια μικρή μεταβολή του όγκου, της τάξης του 10% ή και λιγότερο. Η αλλαγή φάσης από στερεό σε υγρό έχει αποδειχθεί ότι είναι οικονομικά ελκυστική για χρήση σε συστήματα αποθήκευσης θερμικής ενέργειας. Τα υλικά αλλαγής φάσης PCMs από μόνα τους δεν μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως μέσα μεταφοράς θερμότητας. Ένα άλλο μέσο μεταφοράς θερμότητας πρέπει να συνεργάζεται με έναν εναλλάκτη θερμότητας ενδιάμεσα για να μεταφέρεται η ενέργεια από την πηγή στο PCM και από το PCM στο φορτίο. Ο εναλλάκτης θερμότητας που θα χρησιμοποιείται θα πρέπει να είναι ειδικά σχεδιασμένος, λόγω της χαμηλής θερμικής αγωγιμότητας που έχουν γενικά τα PCMs.

Οι μεταβολές του όγκου των PCMs κατά τη τήξη απαιτούν χώρο με ειδική σχεδίαση για ολόκληρα τα PCMs, έτσι ώστε να μπορεί να απορροφήσει αυτές τις μεταβολές του όγκου και να είναι συμβατός με το PCM που χρησιμοποιείται.

Ως εκ τούτου οποιοδήποτε σύστημα αποθήκευσης θερμικής ενέργειας σε μορφή λανθάνουσας θερμότητας θα πρέπει τουλάχιστον να διαθέτει τις τρεις ακόλουθες συνιστώσες:

- Ένα κατάλληλο PCM με σημείο τήξης στο επιθυμητό θερμοκρασιακό εύρος
- Την κατάλληλη επιφάνεια συναλλαγής θερμότητας
- Τον κατάλληλο χώρο τοποθέτησης του PCM, ο οποίος θα είναι συμβατός με το υλικό αλλαγής φάσης.

Η ανάπτυξη των συστημάτων αποθήκευσης θερμικής ενέργειας σε μορφή λανθάνουσας θερμότητας επομένως, περιλαμβάνει την κατανόηση τριών βασικών θεμάτων: των υλικών αλλαγής φάσης, των χώρων όπου τοποθετούνται αυτά και των εναλλακτών θερμότητας. Στην εικόνα 2 φαίνεται ένα ευρύ φάσμα τεχνικών επιλογών διαθέσιμων για την αποθήκευση θερμικής ενέργειας σε μορφή λανθάνουσας θερμότητας.



Εικόνα 2: Τα διαφορετικά στάδια κατά την δημιουργία ενός συστήματος αποθήκευσης θερμικής ενέργειας σε μορφή λανθάνουσας θερμότητας[1]

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2^ο ΥΛΙΚΑ ΑΛΛΑΓΗΣ ΦΑΣΗΣ – PCM

2.1 Κριτήρια επιλογής υλικών αλλαγής φάσης

Ως υλικά αλλαγής φάσης PCM ορίζονται τα υλικά που χρησιμοποιούνται για την αποθήκευση θερμικής ενέργειας σε μορφή λανθάνουσας θερμότητας. Η μεταφορά θερμικής ενέργειας λαμβάνει χώρα όταν ένα υλικό μεταβαίνει από τη στερεή κατάσταση στην υγρή ή από την υγρή στη στερεή. Αυτή η μετάβαση της φυσικής του κατάστασης ονομάζεται αλλαγή φάσης. Αρχικά τα PCM συμπεριφέρονται όπως τα συμβατικά υλικά αποθήκευσης, δηλαδή καθώς απορροφούν θερμότητα η θερμοκρασία τους αυξάνεται. Σε αντίθεση όμως με τα συμβατικά υλικά αποθήκευσης, τα PCM σε ένα τμήμα του θερμοκρασιακού εύρους χρήσης τους, απορροφούν και απελευθερώνουν θερμότητα σε μια σχεδόν σταθερή θερμοκρασία. Έχουν την ικανότητα να αποθηκεύουν 5 έως 14 φορές περισσότερη θερμότητα ανά μονάδα όγκου σε σύγκριση με τα συμβατικά υλικά. Η ελευθερία που δίνει το εύρος θερμοκρασιών που παράγονται τα υλικά δίνει την ευχέρεια εφαρμογής των PCM σε πλήθος περιπτώσεων έτσι ώστε η θερμοκρασία τήξης τους να είναι σύμφωνη με το θερμοκρασιακό εύρος της εφαρμογής τους. Ωστόσο, τα υλικά αλλαγής φάσης θα πρέπει να παρουσιάζουν ορισμένες επιθυμητές θερμοδυναμικές, κινητικές και χημικές ιδιότητες. Επιπλέον, οικονομικοί παράγοντες και η διαθεσιμότητα των υλικών αυτών θα πρέπει να μας απασχολούν[1].

Τα σημαντικότερα κριτήρια επιλογής PCM συζητούνται αναλυτικά παρακάτω. Πολλοί ερευνητές έχουν επισημάνει τις δυσκολίες που υπάρχουν στην ανάπτυξη χρήσιμων για αποθήκευση θερμότητας PCM. Μία από τους πρώτους, η Maria Telkes, επεσήμανε πέντε τέτοιους παράγοντες: το φαινόμενο του supercooling, το διαχωρισμό των φάσεων, τη διάβρωση, τη μεταβολή του όγκου, και την αλληλεπίδραση των υλικών των δοχείων αποθήκευσης με τα PCM. Κυρίως, το φαινόμενο του διαχωρισμού των φάσεων και το supercooling καθώς και η προστασία των υλικών σε κάποιο είδος συσκευασίας (encapsulation) βρίσκονται στο κέντρο της προσοχής κατά την δημιουργία συστημάτων αποθήκευσης θερμότητας με PCM.

Τα PCM προκειμένου να χρησιμοποιηθούν σε συστήματα αποθήκευσης θερμικής ενέργειας θα πρέπει να πληρούν κάποιες επιθυμητές ιδιότητες, οι οποίες έχουν ως εξής:

i. Θερμοκρασία αλλαγής φάσης

Σε σχεδόν όλες τις θερμοκρασιακές περιοχές υπάρχουν εφαρμογές αποθήκευσης θερμότητας. Όμως κατά την επιλογή ενός PCM για μία συγκεκριμένη εφαρμογή, είναι βασικό η θερμοκρασία αλλαγής φάσης να συμφωνεί με την εκάστοτε θερμοκρασία λειτουργίας του συστήματος θέρμανσης ή ψύξης. Εξαιτίας αυτής της προϋπόθεσης, πολλά PCM είναι ήδη, αλλά και θα γίνουν, εμπορικά διαθέσιμα, αφού κανένα άλλο υλικό δεν θα ταιριάζει στις περισσότερες εφαρμογές.

ii. Λανθάνουσα θερμότητα

Η μεγάλη τιμή της λανθάνουσας θερμότητας ενός PCM αποτελεί σημαντικό πλεονέκτημα στην αποθήκευση θερμικής ενέργειας. Όμως, αυτό πρέπει να σταθμίζεται και σε σχέση με άλλους παράγοντες και ιδιότητες. Τα άλατα με υψηλό ποσοστό υγρασίας, όπως τα ένυδρα άλατα decahydrates, dodecahydrates, κ.λπ., λόγω της μεγάλης περιεκτικότητάς τους σε νερό, γενικά έχουν μεγάλη τιμή λανθάνουσας θερμότητας. Ωστόσο, ταυτόχρονα, αυτά συνήθως έχουν ανάρμοστη ή ημι-ανάρμοστη συμπεριφορά κατά την τήξη, με αποτέλεσμα να απαιτείται σημαντική τροποποίηση του PCM. Για παράδειγμα, τέτοιου είδους άλατα χάνουν την ικανότητά τους να αποθηκεύουν θερμότητα, όταν χρησιμοποιούνται πτητικά μέσα, τροποποιητές κρυστάλλωσης ή επιστρώσεις κρυστάλλου. Τα πρόσθετα αυτά παρεμβαίνουν επίσης στη μεταφορά θερμικής ενέργειας, για παράδειγμα, εμποδίζοντας τη μεταφορά θερμότητας με συναγωγή κατά τη διάρκεια της διαδικασίας της τήξης. Ένα PCM με καλύτερη συμπεριφορά κατά την τήξη και με μικρότερη τιμή λανθάνουσας θερμότητας αποτελεί συνήθως προτιμότερη επιλογή, εάν είναι διαθέσιμο.

iii. Διαχωρισμός των φάσεων

Το κυριότερο εμπόδιο στην επίτευξη αποθήκευσης θερμότητας σε PCM, και ιδιαίτερα σε ένυδρα άλατα, είναι το φαινόμενο του διαχωρισμού των φάσεων. Η μεγάλη θερμοαποθηκευτική ικανότητα των ένυδρων αλάτων συνήθως μειώνεται με τους κύκλους φόρτισης του υλικού. Κύρια αιτία εκφυλισμού των θερμικών ιδιοτήτων των υλικών είναι ο διαχωρισμός των φάσεων του υλικού και ο πιθανός σχηματισμός άνυδρων αλάτων με δημιουργία ιζήματος. Το φαινόμενο αυτό λαμβάνει χώρα κυρίως στα ένυδρα άλατα λόγω του ότι αυτά τήκονται σύμφωνα με το κατώτερο συστατικό του μίγματος, δημιουργώντας μη αναστρέψιμη διαδικασία που οδηγεί σε εξασθένιση των ιδιοτήτων τους[3].

iv. Δοχεία αποθήκευσης

Η χρησιμότητα των δοχείων αποθήκευσης των PCM δεν περιορίζεται μόνο στο να συγκρατούν το τηγμένο μέσο αποθήκευσης θερμότητας, αλλά λειτουργούν και ως φράγμα ατμών και ως μια δομή στήριξης του PCM στην υγρή και τη στερεή κατάσταση. Το υλικό από το οποίο κατασκευάζονται τα δοχεία αποθήκευσης θα πρέπει να εμποδίζει την απώλεια ή την ανάκτηση υγρασίας από τα ένυδρα άλατα, και να παρέχει ένα φράγμα κατά των ατμών από τα οργανικά PCM. Όσο μεγαλύτερη είναι η πίεση ατμού τόσο μεγαλύτερες είναι οι απαιτήσεις στις οποίες πρέπει να ανταποκριθούν τα δοχεία αποθήκευσης. Θα πρέπει ακόμη να μπορούν να αντισταθμίζουν τις δυνάμεις διαστολής και συστολής που δημιουργούνται κατά τη διάρκεια της αλλαγής φάσης. Τα PCM με μικρότερες μεταβολές όγκου απαιτούν λιγότερο αυστηρές ιδιότητες των δοχείων αποθήκευσης.

v. Πυκνότητα

Η μεγάλη τιμή της πυκνότητας είναι σημαντική, αφού περισσότερη θερμότητα θα μπορεί να αποθηκευτεί σε δεδομένο όγκο. Ωστόσο, η αύξηση της πυκνότητας συχνά συνοδεύεται από μείωση της τιμής της λανθάνουσας θερμότητας. Για παράδειγμα, όταν το ατομικό βάρος ενός κατιόντος ένυδρου άλατος αυξάνει, η πυκνότητα αυξάνεται, αλλά η λανθάνουσα θερμότητα ανά μονάδα βάρους ελαττώνεται. Επιπροσθέτως, όσο το ποσοστό υγρασίας του άλατος αυξάνει, η τιμή

της πυκνότητας πέφτει, σε αντίθεση με την λανθάνουσα θερμότητα η οποία αυξάνεται λόγω της υψηλότερης περιεκτικότητας σε νερό.

vi. Φαινόμενο supercooling και ανάπτυξη κρυστάλλων

Το φαινόμενο του supercooling αποτελεί μια ενοχλητική πλευρά στην ανάπτυξη των PCM, και ειδικότερα των ένυδρων αλάτων. Ευτυχώς, όταν είναι δυνατόν να εισαχθούν πρόσθετα που θα βοηθήσουν το σχηματισμό πυρήνων, το πρόβλημα λύνεται. Συνήθως, ένα PCM επιλέγεται με θερμοκρασία τήξης 5 έως 10°C μεγαλύτερη από τη θερμοκρασία λειτουργίας του συστήματος. Αυτό ελαχιστοποιεί τις απώλειες θερμότητας, και επιπλέον παρέχει αρκετή διαφορά θερμοκρασίας έτσι ώστε να διατηρείται η καλή μετάδοση θερμότητας. Το φαινόμενο supercooling σε περισσότερους από μερικούς βαθμούς θα εμποδίζει τη σωστή απαγωγή θερμότητας από το δοχείο αποθήκευσης, και 5 έως 10°C supercooling μπορεί να την εμποδίσει τελείως. Ακόμη κι αν δεν υπάρχει το φαινόμενο του supercooling, παρόλα αυτά, μια εκ φύσεως ανάπτυξη κρυστάλλων με αργό ρυθμό μπορεί να περιορίσει το ποσοστό της αξιοποίησης της αποθηκευμένης θερμότητας σε απαράδεκτα χαμηλή τιμή.

vii. Χημική σταθερότητα και συμβατότητα

Εκτός από τη μείωση στην ικανότητα αποθήκευσης συνοδευόμενη και από τις επιπτώσεις της ανάρμοστης ή ημι-ανάρμοστης τήξης και πήξης, η μακροπρόθεσμη σταθερότητα αποτελεί ένα ακόμη πρόβλημα. Η οξείδωση, η θερμική διάσπαση, η υδρόλυση, ή άλλες αντιδράσεις μπορούν να αποκλείσουν ένα κατά τα άλλα αποδεκτό PCM. Τα υλικά αποθήκευσης θα πρέπει επίσης να είναι αδρανή και να μην αλληλεπιδρούν με τα υλικά κατασκευής των δοχείων μέσα στα οποία τοποθετούνται τα PCM. Ενώ συνήθως υπάρχουν ικανοποιητικά υλικά κατασκευής, κάποια PCM δεν μπορούν να χρησιμοποιηθούν εξαιτίας του υψηλού κόστους των συμβατών δοχείων αποθήκευσής τους.

viii. Ασφάλεια

Η ασφάλεια είναι ένας σημαντικός στόχος για την ανάπτυξη των PCM. Τα υλικά πρέπει να είναι ασφαλή από την άποψη της τοξικότητας, της διαβρωτικής ικανότητας, και της τελικής διάθεσης. Δεν πρέπει επίσης να δημιουργείται κίνδυνος πυρκαγιάς ή έκρηξης.

ix. Οικονομία

Το κόστος είναι ένα σημαντικό κριτήριο για την επιλογή των υλικών αλλαγής φάσης. Τα υλικά πρέπει να είναι οικονομικά αποτελεσματικά. Οι χημικές ουσίες ή οι πρώτες ύλες τους πρέπει να είναι άφθονες και διαθέσιμες. Η χαμηλή τιμή του PCM αποτελεί κύριο στόχο κατά την επιλογή των μέσων αποθήκευσης, αφού πολλές εφαρμογές των PCM μπορεί να κριθούν ως ακατάλληλες λόγω του υψηλού κόστους[2].

Επομένως σύμφωνα με όσα αναφέρθηκαν παραπάνω, το ιδανικό PCM θα ήταν ένα υλικό που θα παρουσίαζε μεγάλη τιμή λανθάνουσας θερμότητας, υψηλή αγωγιμότητα, θερμοκρασία τήξης σύμφωνη με το θερμοκρασιακό εύρος της

εφαρμογής, να τήκεται με την ελάχιστη εμφάνιση supercooling, να είναι χημικά σταθερό, φθινό στην παραγωγή του, να μην είναι τοξικό, διαβρωτικό και εύφλεκτο.

Τα υλικά που έχουν μελετηθεί τα τελευταία 40 χρόνια είναι τα ένυδρα άλατα, οι παραφίνες, τα λιπαρά οξέα και εύτηκτα μίγματα οργανικών και μη οργανικών συστατικών.

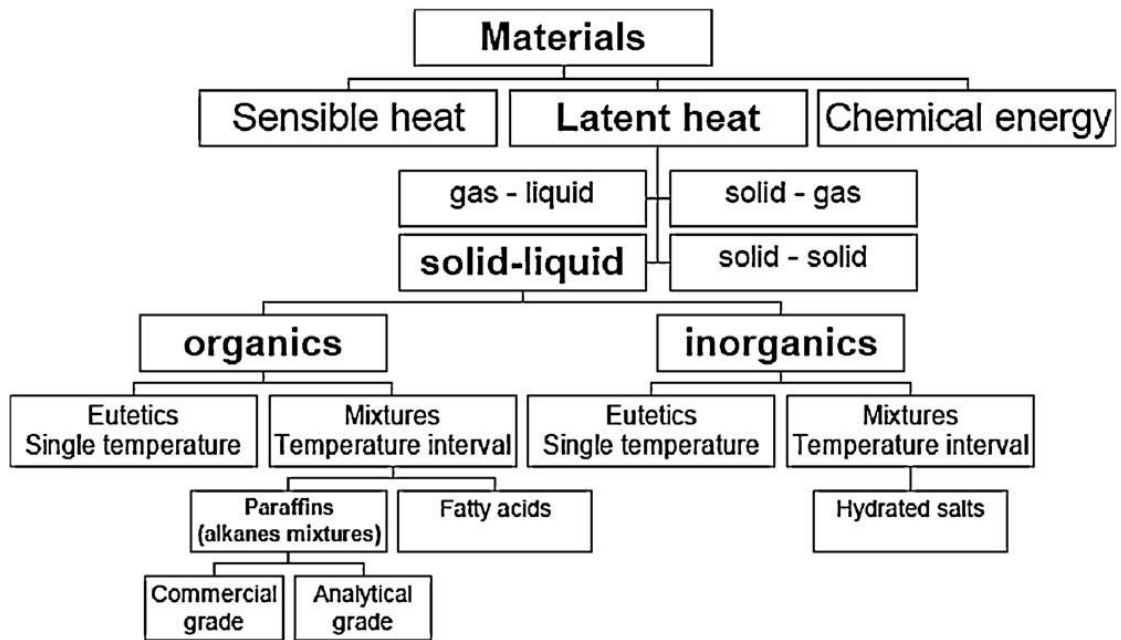
Το πλέον γνωστό PCM είναι το νερό που κατά την αλλαγή φάσης του σε πάγο μπορεί να αποθηκεύσει πολύ μεγάλα ποσά θερμότητας, περίπου 80 φορές περισσότερη αποθηκευμένη θερμότητα σε σχέση με την υγρή κατάσταση του νερού. Επειδή η χρήση του πάγου ως PCM παρουσιάζει ορισμένα προβλήματα που δημιουργούνται λόγω των ιδιοτήτων του νερού, δηλαδή λόγω της θερμοκρασίας πήξης στους 0°C, της μεγάλης μεταβολής της πυκνότητας με τη θερμοκρασία, της χαμηλής θερμοκρασίας προσαγωγής στο σύστημα αποθήκευσης κ.λπ., η ιδέα ήταν να αναπτυχθούν υλικά με βάση το νερό έτσι ώστε να παρουσιάζουν τα πλεονεκτήματά του (μεγάλη τιμή του συντελεστή θερμικής αγωγιμότητας, μεγάλη τιμή λανθάνουσας θερμότητας) αλλά να μην παρουσιάζουν τα υπόλοιπα προβλήματα της χρήσης του πάγου και κυρίως τη θερμοκρασία τήξης. Με βάση αυτή τη σκέψη δημιουργήθηκαν τα πρώτα PCM που είναι τα ένυδρα άλατα, μια κατηγορία υλικών που αναπτύσσεται και τελειοποιείται μέχρι και σήμερα. Τα ένυδρα άλατα είναι σχετικά ασταθείς ενώσεις αλάτων με μόρια νερού που ανάλογα με την πρόσδοση ή την απορρόφηση θερμότητας από το σύστημα αποβάλλουν ή προσλαμβάνουν μόρια νερού. Ένα από τα πλέον γνωστά ένυδρα άλατα είναι το άλας του Glauber με θερμοκρασία αλλαγής φάσης 32,4°C και λανθάνουσα θερμότητα υγροποίησης 254kJ/kg.

Κύριο πλεονέκτημα των PCM έναντι του πάγου είναι η ρύθμιση της θερμοκρασίας αλλαγής φάσης σε ένα μεγάλο εύρος θερμοκρασιών (-40°C έως 110°C). Το χαρακτηριστικό αυτό είναι το κύριο πλεονέκτημα των PCM διότι ανάλογα με την εφαρμογή η επιθυμητή θερμοκρασία αλλαγής φάσης είναι και διαφορετική. Για παράδειγμα θα μπορούσε να αναφερθεί ότι για εφαρμογή στην τοιχοποιία η θερμοκρασία αλλαγής φάσης θα πρέπει να είναι από 25°C έως 27°C, ενώ για αποθήκευση ψύξης σε εφαρμογές κλιματισμού το υλικό που θα χρησιμοποιηθεί θα πρέπει να αλλάζει φάση στους 2°C έως 5°C[3].

2.2 Ταξινόμηση των PCM

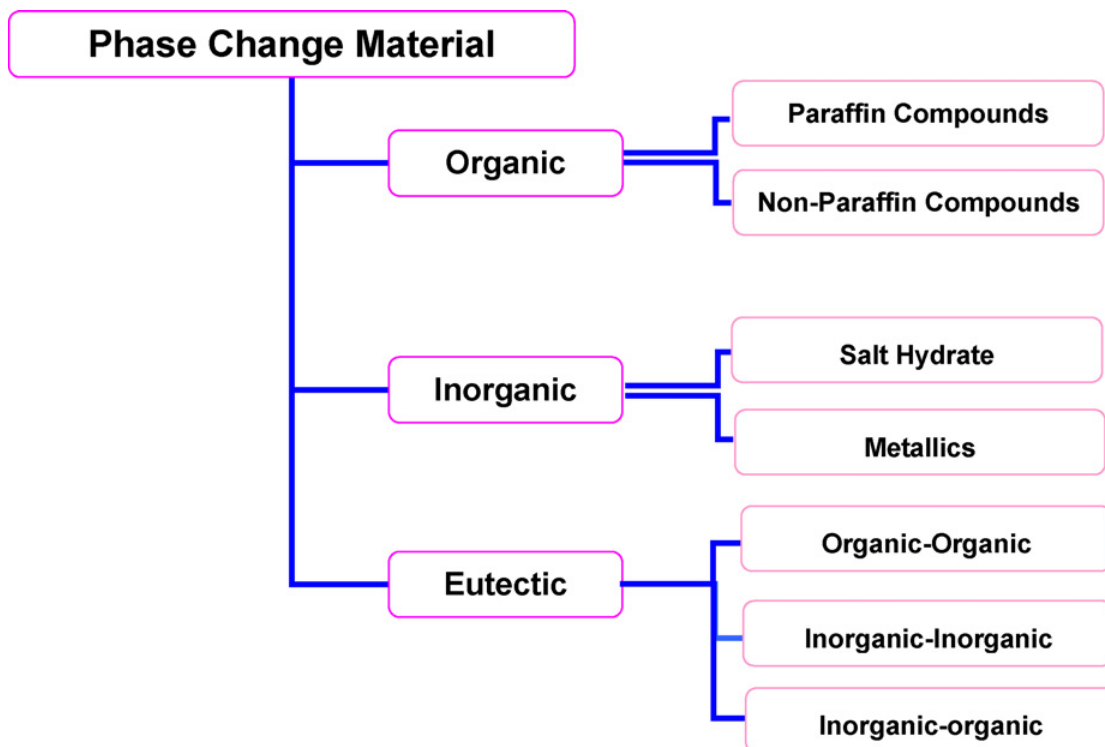
2.2.1 Γενικά

Μεγάλος αριθμός υλικών αλλαγής φάσης είναι διαθέσιμος έτσι ώστε να καλύπτει κάθε θερμοκρασιακό εύρος που απαιτείται από την εκάστοτε εφαρμογή. Για τα υλικά αλλαγής φάσης και ειδικότερα γι' αυτά που από στερεά μεταπίπτουν σε υγρά έχουν προταθεί διάφοροι τρόποι ταξινόμησής τους. Το 1983 ο Abhat έδωσε μια χρήσιμη ταξινόμηση των υλικών που χρησιμοποιούνται για αποθήκευση θερμικής ενέργειας, όπως αυτή φαίνεται στην εικόνα 1[4].



Εικόνα 1: Ταξινόμηση υλικών αποθήκευσης θερμότητας[4]

Μια κατηγοριοποίηση λίγο διαφορετική από την παραπάνω παρουσιάζεται στην επόμενη εικόνα 2.



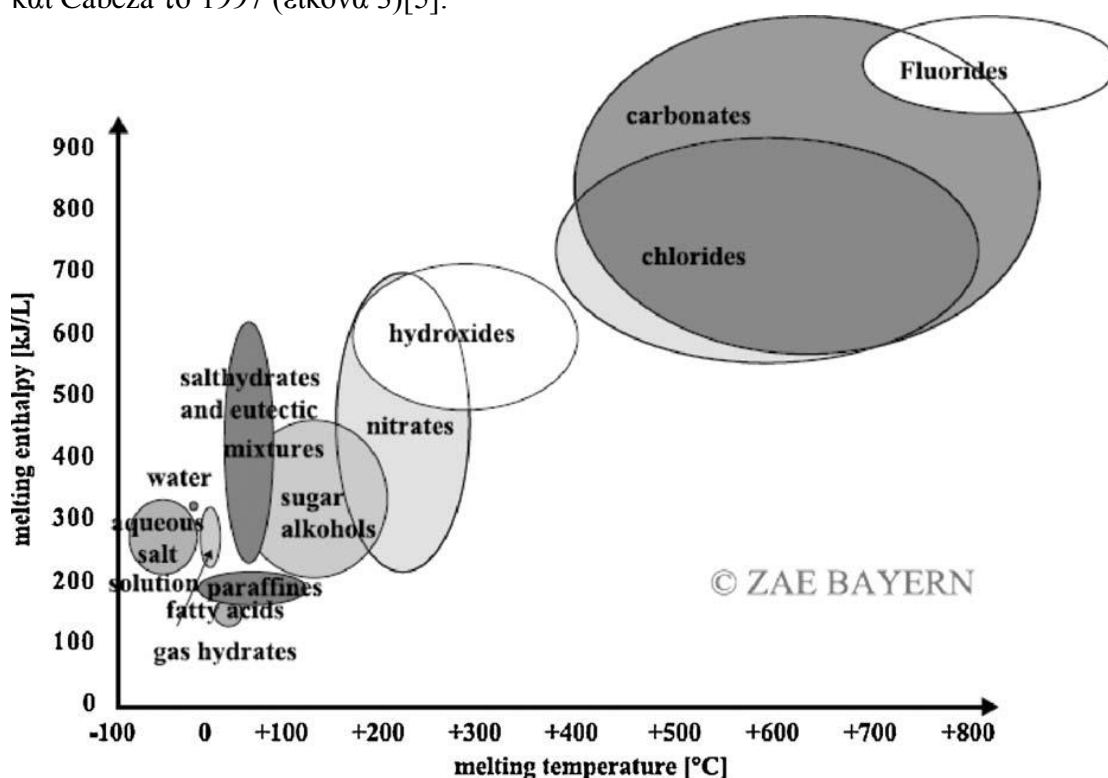
Εικόνα 2: Ταξινόμηση των PCM[1]

Συνεπώς, με βάση τη σύστασή τους τα υλικά αλλαγής φάσης ομαδοποιούνται κυρίως σε δύο κατηγορίες, σε οργανικά και ανόργανα υλικά. Η κατηγορία των οργανικών υλικών αντιπροσωπεύεται κυρίως από τις παραφίνες και τα μικροκρυσταλλικά κεριά, δηλαδή μίγματα παραφινών με αριθμό ατόμων άνθρακα

από 19 έως και 25, καθώς και από τα λιπαρά οξέα, τους εστέρες και τις αλκοόλες λιπαρών οξέων ή μίγματα αυτών. Ενώ η κατηγορία των ανόργανων υλικών αντιπροσωπεύεται κατά βάσει από τα διαλύματα ένυδρων αλάτων.

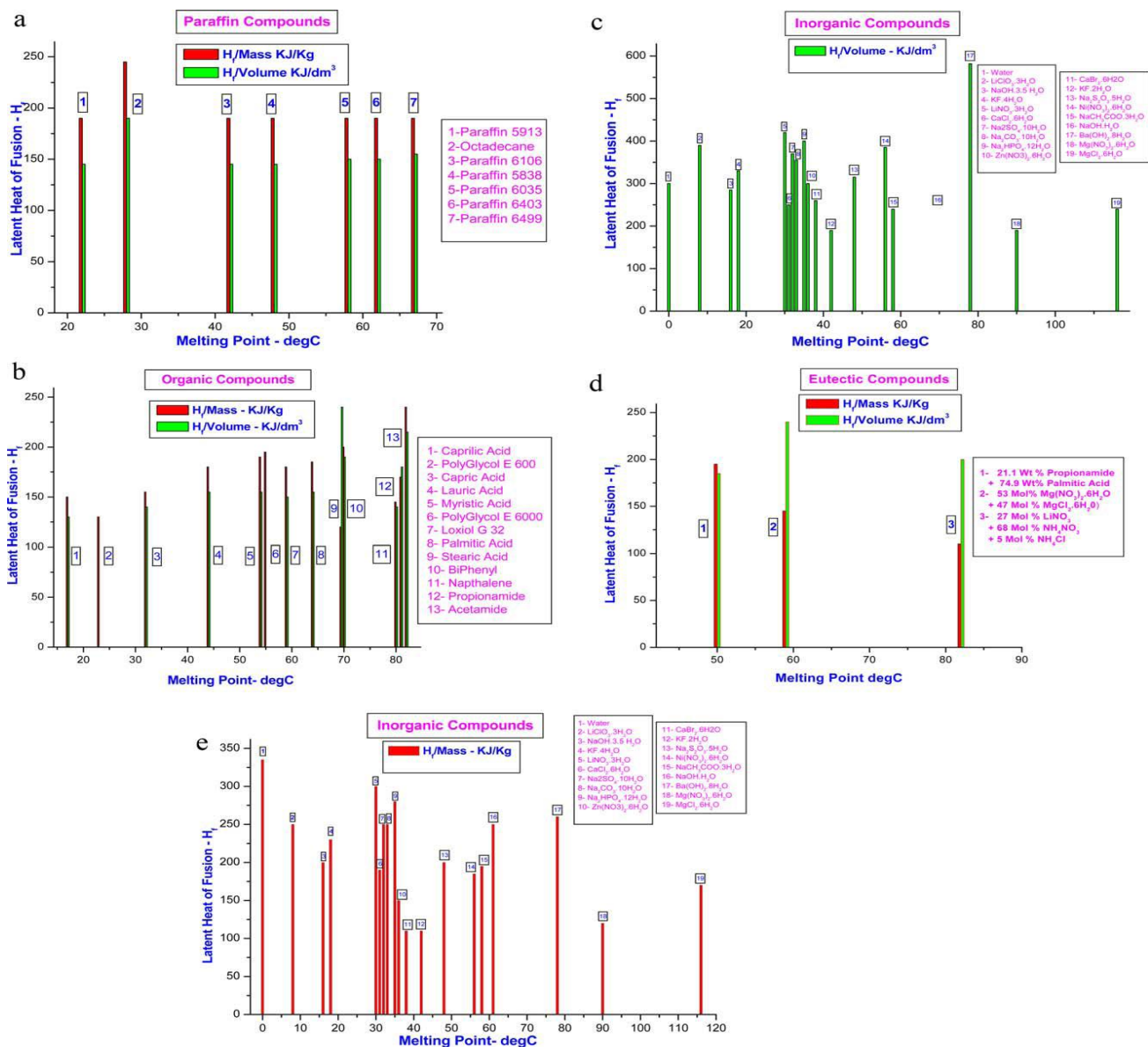
Μια άλλη κατηγορία PCM που παρουσιάζει ιδιαίτερο ενδιαφέρον και βρίσκεται υπό έρευνα είναι η κατηγορία που περιλαμβάνει υλικά προερχόμενα από ανακυκλούμενα φυτικά ή και ζωικά έλαια των οποίων η διαθεσιμότητα αυξάνεται, λαμβανομένης υπόψη και της παγκόσμιας αύξησης της παραγωγής απορριμμάτων με μεγάλη περιεκτικότητα τροφίμων στη μάζα τους[3].

Τα PCM μπορούν επίσης να ομαδοποιηθούν ανάλογα με τη θερμοκρασία ή το εύρος θερμοκρασιών που λαμβάνει χώρα η αλλαγή φάσης από στερεό σε υγρό. Μία ομαδοποίηση των υλικών που μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως PCM σε σχέση με την χαρακτηριστική θερμοκρασία τήξης και την ενθαλπία, δόθηκε από τους Mehling και Cabeza το 1997 (εικόνα 3)[5].



Εικόνα 3: Κατηγορίες PCM (graph: ZAE Bayern)[5]

Άλλου τύπου κατηγοριοποίηση των υλικών αλλαγής φάσης μπορεί να γίνει σύμφωνα με τις εφαρμογές που καλύπτουν. Τα PCM μπορούν να χωριστούν σε υλικά που αλλάζουν φάση κάτω από τους 15°C και χρησιμοποιούνται για αποθήκευση ψύξης σε εφαρμογές κλιματισμού ή μεταφορά ευπαθών υλικών (ιατρικές εφαρμογές), και σε υλικά που αλλάζουν φάση πάνω από τους 90°C και χρησιμοποιούνται για εφαρμογές ψύξης με απορρόφηση. Όλα τα άλλα υλικά με ενδιάμεσες τιμές της θερμοκρασίας αλλαγής φάσης μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε εφαρμογές θέρμανσης με ηλιακά συστήματα ή εφαρμογές ομαλοποίησης των φορτίων κλιματισμού καθώς και για αποθήκευση θερμότητας. Η τελευταία αυτή ομάδα υλικών είναι εκείνη που έχει μελετηθεί περισσότερο. Διαγράμματα με υλικά τα οποία μπορούν να χρησιμοποιηθούν για αποθήκευση θερμικής ενέργειας σε μορφή λανθάνουσας θερμότητας παρουσιάζονται στην εικόνα 4(a-e)[6].



Εικόνα 4: (a) Λανθάνουσα θερμότητα τήξης παραφινών, (b) Λανθάνουσα θερμότητα τήξης οργανικών ενώσεων εκτός παραφινών, (c) Λανθάνουσα θερμότητα τήξης συναρτήσεϊ της μάζας για ανόργανες ενώσεις, (d) Λανθάνουσα θερμότητα τήξης συναρτήσεϊ του όγκου για ανόργανες ενώσεις, (e) Λανθάνουσα θερμότητα τήξης εϋτηκτων ενώσεων[6].

Υπάρχουν πολλά οργανικά και ανόργανα υλικά, τα οποία με βάση τη θερμοκρασία τήξης τους και τη λανθάνουσα θερμότητα μπορούν να θεωρηθούν ως PCM. Η επιλογή του κατάλληλου PCM για κάθε εφαρμογή όπως έχει αναφερθεί και νωρίτερα απαιτεί το υλικό να έχει θερμοκρασία τήξης μέσα στο θερμοκρασιακό εύρος λειτουργίας της εφαρμογής. Στον πίνακα 1 παρουσιάζονται εφαρμογές στις οποίες θα μπορούσαν να λειτουργήσουν PCM που έχουν ήδη μελετηθεί. Από τον πίνακα 1 μπορεί να διαπιστωθεί ότι τα περισσότερα προβλήματα αλλαγής φάσης δημιουργούνται στις θερμοκρασίες από 0°C έως 65°C που είναι κατάλληλες για οικιακή θέρμανση και ψύξη (πίνακας 2)[7].

Πίνακας 1
Εφαρμογές PCM

Temperature range (°C)	PCMs studied/melting temperature (°C)	Target application area (rationale behind selection of PCM)
0–65 °C	Paraffins (–3 to 64), water/ice/0, stearic acid/41–43, n-octadecane/27.7	Storage for domestic heating/cooling (see list in Table 1). Passive storage in bio-climatic building/architecture. Thermal storage of solar energy. Application in off-peak electricity for cooling and heating. Protection of electrical devices.
80–120 °C	Erythritol/117.7; RT100 (99); MgCl ₂ ·6H ₂ O (116.7)	Storage for the hot-side of LiBr/H ₂ O absorption cooling system with generator temperature requirements of less than 120 °C [100].
>150	NaNO ₃ /310, KNO ₃ /330 NaOH/318, KOH/380 ZnCl ₂ /280	Storage for solar power plants based on parabolic trough collectors and direct steam generation.

Πίνακας 2
Θερμοφυσικές ιδιότητες PCM

Compound	Reference(s)	Melting temp, T _m (°C)	Heat of fusion, λ (kJ kg ⁻¹)	Specific heat capacity, C _p (kJ kg ⁻¹ K ⁻¹)	Thermal conductivity, k (W m ⁻¹ K ⁻¹)	Density, ρ (kg m ⁻³)
Water-ice	[66–70]	0	335	4.2	2.4 (liquid) 0.6	1000
CR25	[74]	23.2–24.1	45.3	1.2 (solid) 1.2 (liquid)	–	–
RT25–RT30	[72,73]	26.6	232.0	1.80 (liquid) 1.41 (solid)	0.18 (liquid) 0.19 (solid)	749 (liquid) 785 (solid)
n-Octadecane	[55,56,74–79]	27.7	243.5	2.66 (liquid) 2.14	0.148 (liquid) 0.190 (solid)	785 (liquid) 865 (solid)
CaCl ₂ ·6H ₂ O	[66,80,81]	29.9	187	2.2 (liquid) 1.4 (solid)	0.53 (liquid) 1.09 (solid)	1530 (liquid) 1710 (solid)
Rubitherm RT	[37]					
Na ₂ SO ₄ ·10H ₂ O	[60,80,81]	32, 39	180	2.0 (liquid) 2.0 (solid)	0.15 (liquid) 0.3 (solid)	1460 (solid)
Paraffin wax	[72,80,81]	32–32.1	251	1.92 (solid) 3.26 (liquid)	0.514 (solid) 0.224 (liquid)	830
Capric acid	[82,83]	32	152.7	–	0.153 (liquid)	878 (liquid) 1004 (solid)
Polyethylene glycol 900 (PEG900)	[84]	34	150.5	2.26 (liquid) 2.26 (solid)	0.188 (liquid) 0.188 (solid)	1100 (liquid) 1200 (solid)
Lauric–palmitic acid (69:31) eutectic	[85]	35.2	166.3	2.41 (liquid) 1.77 (solid)	–	–
Lauric acid	[82,85–87]	41–43	211.6	2.27 (liquid) 1.76 (solid)	1.6	1.76 (solid) 0.862 (liquid)
Stearic acid	[61,87–89]	41–43 (67–69)*	211.6	2.27 (liquid) 1.76 (solid)	1.60 (solid)	862 (liquid) 1007 (solid)
Medicinal paraffin	[60]	40–44	146	2.3 (liquid) 2.2 (solid)	2.1 (liquid) 0.5 (solid)	830 (solid)
Paraffin wax	[90]	40–53				
PI 16-Wax	[55,60,80,81]	46.7–50	209	2.89 (liquid) 2.89 (solid)	0.277 (liquid) 0.140 (solid)	786 (solid)
Merck P56-58	[53]	48.86–58.06	250	2.37 (liquid) 1.84 (solid)	–	–
Commercial paraffin wax	[94]	52.1	243.5	–	0.15	809.5 (solid) 771 (liquid)
Myristic acid	[35,58,95]	52.2	182.6	–	–	–
Paraffin RT60/RT58	[93,94]	55 to 60	214.4–232	0.9	0.2	775 (liquid) 850 (solid)
Palmitic acid	[83,85,87,89,92,95]	57.8–61.8	185.4	–	0.162 (liquid)	850 (liquid) 989 (solid)
Mg(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	[71,88]	89	162.8	–	0.490 (liquid) 0.611 (solid)	1550 (liquid) 1636 (solid)
RT100	[96]	99	168	2.4 (liquid) 1.8 (solid)	0.2 (liquid) 0.2 (solid)	770 (liquid) 940 (solid)
MgCl ₂ ·6H ₂ O	[71,97]	116.7	168.6	2.61 (liquid) 2.25 (solid)	0.570 (liquid) 0.704 (solid)	1450 (liquid) 1570 (solid)
Erythritol	[50,98–100]	117.7	339.8	2.61 (liquid) 2.25 (solid)	0.326 (liquid) 0.733 (solid)	1300 (liquid) 1480 (solid)
Na/K/NO ₃ (0.5/0.5)	[54,65]	220	100.7	1.35	0.56	1920
ZnCl ₂ /KCl (0.319/0.681)	[54,65]	235	198	–	0.8	2480
NaNO ₃	[54,65]	310	172	1.82	0.5	2260
KNO ₃	[54,65]	330	266	1.22	0.5	2110
NaOH	[54,65]	318	165	2.08	0.92	2100
KOH	[54,65]	380	149.7	1.47	0.5	2044
ZnCl ₂	[54,65]	280	75	0.74	0.5	2907
LiF–CaF ₂ (80.5:19.5) mixture	[101]	767	816	1770 (liquid) 1.770 (liquid)	1.70 (liquid) 3.8 (solid)	2390 (liquid) 2390 (solid)

Εντούτοις, εκτός από την απαραίτητη προϋπόθεση το σημείο τήξης να βρίσκεται στην περιοχή λειτουργίας, η πλειοψηφία των υλικών αλλαγής φάσης δεν πληροί τα κριτήρια που απαιτούνται για ικανοποιητική αποθήκευση, όπως αυτά συζητήθηκαν παραπάνω. Δεδομένου ότι τα υπάρχοντα υλικά δεν έχουν όλες τις απαιτούμενες ιδιότητες για ιδανική αποθήκευση θερμικής ενέργειας, πρέπει κανείς να χρησιμοποιήσει τα διαθέσιμα υλικά κρατώντας τα πλεονεκτήματά τους και μετριάζοντας τα προβλήματα χρήσης τους με κατάλληλο συνδυασμό υλικών και κατάλληλη σχεδίαση των συστημάτων αποθήκευσης. Για παράδειγμα, η χρήση μεταλλικών πτερυγίων θα μπορούσε να αυξήσει την θερμική αγωγιμότητα των PCM, το φαινόμενο του supercooling επίσης μπορεί να κατασταλεί με την εισαγωγή ενός παράγοντα σχηματισμού πυρήνων ή ενός «cold finger» στο υλικό αποθήκευσης, καθώς και η μη ταιριαστή συμπεριφορά κατά την τήξη μπορεί να εμποδιστεί χρησιμοποιώντας το κατάλληλο πάχος.

Γενικά, οι ανόργανες ενώσεις έχουν σχεδόν διπλάσια ογκομετρική ικανότητα αποθήκευσης λανθάνουσας θερμότητας ($250-400\text{kg}/\text{dm}^3$), σε σχέση με τις οργανικές ενώσεις ($128-200\text{kg}/\text{dm}^3$). Λόγω της πολύ διαφορετικής θερμικής και χημικής συμπεριφοράς τους, οι ιδιότητες κάθε κατηγορίας PCM αναφέρονται λεπτομερώς στη συνέχεια[1].

2.2.2 Οργανικά υλικά

Τα οργανικά PCM εκπροσωπούνται από τις παραφίνες και τις μη παραφίνες. Τα οργανικά υλικά τήκονται και στερεοποιούνται επανειλημμένα χωρίς να παρουσιάζουν διαχωρισμό των φάσεων και συνακόλουθη μείωση της λανθάνουσας θερμότητας που μπορούν να αποθηκεύσουν. Η εμφάνιση supercooling είναι αμελητέα, είναι χημικά αδρανή, σταθερά και μη διαβρωτικά χωρίς να παρουσιάζουν εκφυλισμό των ιδιοτήτων τους.

a) Παραφίνες

Οι παραφίνες αποτελούνται από μίγματα κυρίως αλυσίδων n-αλκανίων $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n-\text{CH}_3$. Η κρυστάλλωση της αλυσίδας απελευθερώνει μεγάλο ποσό λανθάνουσας θερμότητας. Το σημείο τήξης καθώς και η τιμή της λανθάνουσας θερμότητας αυξάνουν στα αλκάνια με την αύξηση των ατόμων άνθρακα και το μήκος της αλυσίδας. Η παραφίνη μπορεί να θεωρηθεί ως υλικό αποθήκευσης λανθάνουσας θερμότητας λόγω της διαθεσιμότητάς της σε μεγάλο εύρος θερμοκρασιών. Εξαιτίας όμως του κόστους της, μόνο τα εμπορικά προϊόντα των παραφινών χρησιμοποιούνται ως PCM. Η παραφίνη είναι ασφαλής, αξιόπιστη, λιγότερο ακριβή από τα ένυδρα άλατα και επιπλέον δεν παρουσιάζει προβλήματα διάβρωσης με κανένα ευρέως χρησιμοποιούμενο μέταλλο. Οι παραφίνες είναι χημικά αδρανείς και σταθερές κάτω από τους 500°C , εμφανίζουν μικρή μεταβολή του όγκου κατά την τήξη και έχουν χαμηλή πίεση ατμών όταν τήκονται. Γι' αυτές τους τις ιδιότητες οι παραφίνες παρουσιάζουν άριστη συμπεριφορά στην κυκλική καταπόνηση χωρίς καμία υποβάθμιση των ιδιοτήτων τους. Στον πίνακα 3 και 4 παραθέτονται κάποια εμπορικά προϊόντα παραφινών με τις θερμικές τους ιδιότητες. Δυστυχώς όμως οι παραφίνες έχουν και κάποιες ανεπιθύμητες ιδιότητες, όπως η μη συμβατότητά τους με τα πλαστικά δοχεία αποθήκευσης, η μέτρια αναφλεξιμότητα, και η μικρή τιμή του συντελεστή αγωγιμότητας, περίπου $0,2\text{W}/\text{m}^\circ\text{C}$, που περιορίζει τις εφαρμογές τους.

Γι' αυτό το λόγο έχουν εξεταστεί πολλές περιπτώσεις εμπλουτισμού του υλικού με μεταλλικά αντικείμενα διαφόρων σχημάτων ή χρήση δοχείων και σωλήνων με πτερύγια με σκοπό την αύξηση του ρεύματος θερμότητας μέσα στο υλικό. Τέλος, ιδιαίτερη προσοχή θα πρέπει να δοθεί στο γεγονός ότι οι παραφίνες πραγματοποιούν ολοκληρωμένα την αλλαγή φάσης τους σε θερμοκρασιακό εύρος περίπου 10K (~9K πριν το σημείο τήξης και ~1K μετά από αυτό). Ένα τέτοιο φαινόμενο αν δεν ληφθεί υπόψη μπορεί να οδηγήσει σε μη σωστή εκλογή υλικού με αποτέλεσμα μεγάλες αποκλίσεις σε σύγκριση με τις αναμενόμενες τιμές.

Πίνακας 3
Φυσικές ιδιότητες κάποιων παραφινών

Paraffin ^a	Freezing point/ range (°C)	Heat of fusion (kJ/kg)	Group ^b
6106	42-44	189	I
P116 ^c	45-48	210	I
5838	48-50	189	I
6035	58-60	189	I
6403	62-64	189	I
6499	66-68	189	I

^a Manufacturer of technical Grade Paraffin's 6106, 5838, 6035, 6403 and 6499: Ter Hell Paraffin Hamburg, FRG.

^b Group I, most promising; group II, promising; group III, less promising; — insufficient data.

^c Manufacturer of Paraffin's P116: Sun Company, USA.

Πίνακας 4
Σημείο τήξης και λανθάνουσα θερμότητα σύντηξης των παραφινών

No. of carbon atoms	Melting point (°C)	Latent heat of fusion (kJ/kg)	G
14	5.5	228	I
15	10	205	II
16	16.7	237.1	I
17	21.7	213	II
18	28.0	244	I
19	32.0	222	II
20	36.7	246	I
21	40.2	200	II
22	44.0	249	II
23	47.5	232	II
24	50.6	255	II
25	49.4	238	II
26	56.3	256	II
27	58.8	236	II
28	61.6	253	II
29	63.4	240	II
30	65.4	251	II
31	68.0	242	II
32	69.5	170	II
33	73.9	268	II
34	75.9	269	II

^a Group I, most promising; group II, promising; group III, less promising; — insufficient data.

b) Οργανικά υλικά εκτός παραφινών

Τα οργανικά υλικά εκτός των παραφινών αποτελούν την πιο πολυάριθμη ομάδα υλικών αλλαγής φάσης. Καθένα από αυτά τα υλικά παρουσιάζει τις δικές του ιδιότητες σε αντίθεση με τις παραφίνες που έχουν παρόμοια χαρακτηριστικά. Οι Abhat et al., Buddhi και Sawhney έχουν διεξάγει μια εκτενή έρευνα γύρω από τα οργανικά υλικά και επεσήμαναν μια σειρά από εστέρες, λιπαρά οξέα και αλκοόλες λιπαρών οξέων, κατάλληλα για αποθήκευση θερμικής ενέργειας. Τα υλικά αυτά είναι εύφλεκτα και δεν πρέπει να εκτίθενται σε υπερβολικά υψηλές θερμοκρασίες, και να έρχονται σε επαφή με εύφλεκτες και οξειδωτικές ουσίες. Μερικά από αυτά τα οργανικά PCM δίνονται στον πίνακα 5.

Πίνακας 5

Σημείο τήξης και λανθάνουσα θερμότητα οργανικών υλικών εκτός των παραφινών

Material	Melting point (°C)	Latent heat (kJ/kg)	Gi
Formic acid	7.8	247	II
Caprylic acid	16.3	149	-
Glycerin	17.9	198.7	III
D-Lactic acid	26	184	I
Methyl palmitate	29	205	II
Camphenilone	39	205	II
Docosyl bromide	40	201	II
Caprylone	40	259	II
Phenol	41	120	II
Heptadecanone	41	201	II
1-Cyclohexyloctadecane	41	218	II
4-Heptadecanone	41	197	II
p-Joluidine	43.3	167	-
Cyanamide	44	209	II
Methyl eicosanate	45	230	II
3-Heptadecanone	48	218	II
2-Heptadecanone	48	218	II
Hydrocinnamic acid	48.0	118	-
Cetyl alcohol	49.3	141	-
α-Nephthylamine	50.0	93	-
Camphene	50	238	II
O-Nitroaniline	50.0	93	-
9-Heptadecanone	51	213	II
Thymol	51.5	115	-
Methyl behenate	52	234	II
Diphenyl amine	52.9	107	-
p-Dichlorobenzene	53.1	121	-
Oxolate	54.3	178	-
Hypophosphoric acid	55	213	II
O-Xylene dichloride	55.0	121	-
β-Chloroacetic acid	56.0	147	II
Chloroacetic acid	56	130	II
Nitro naphthalene	56.7	103	-
Trimyristin	33-57	201-213	I
Heptaudecanoic acid	60.6	189	II
α-Chloroacetic acid	61.2	130	-
Bee wax	61.8	177	II
Bees wax	61.8	177	II
Glyolic acid	63.0	109	-
Glycolic acid	63	109	-
p-Bromophenol	63.5	86	-
Azobenzene	67.1	121	-
Acrylic acid	68.0	115	-
Dinto toluent (2,4)	70.0	111	-
Phenylacetic acid	76.7	102	-
Thiosinamine	77.0	140	-
Bromcamphor	77	174	-
Durene	79.3	156	-
Benzylamine	78.0	174	-
Methyl brombrenzoate	81	126	-
Alpha naphthol	96	163	-
Glautaric acid	97.5	156	-
p-Xylene dichloride	100	138.7	-
Catechol	104.3	207	II
Quinone	115	171	II
Acetanilide	118.9	222	II
Succinic anhydride	119	204	II
Benzoic acid	121.7	142.8	II
Subene	124	167	-
Benzamide	127.2	169.4	II

* Group I, most promising; group II, promising; group III, Less promisi

Κάποια από τα χαρακτηριστικά αυτών των οργανικών υλικών είναι τα εξής: η υψηλή θερμότητα τήξης, η χαμηλή θερμική αγωγιμότητα, το χαμηλό σημείο ανάφλεξης, τα διαφορετικά επίπεδα τοξικότητας και η αστάθεια στις υψηλές θερμοκρασίες.

Τα λιπαρά οξέα έχουν υψηλότερη λανθάνουσα θερμότητα κατά την τήξη σε σύγκριση με τις παραφίνες. Τα λιπαρά οξέα παρουσιάζουν καλή συμπεριφορά στην κυκλική καταπόνηση τήξης-πήξης, και στερεοποιούνται χωρίς την εμφάνιση του φαινομένου supercooling. Ο γενικός χημικός τύπος των λιπαρών οξέων είναι $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{2n}\text{COOH}$ και ως εκ τούτου μπορούν να χαρακτηριστούν ως καλά υλικά αλλαγής φάσης. Το σημαντικότερο μειονέκτημά τους είναι το κόστος τους το οποίο είναι 2 έως 2,5 φορές υψηλότερο από αυτό των εμπορικών προϊόντων των παραφινών. Αυτά είναι ακόμη διαβρωτικά σε ήπιο βαθμό. Μερικά λιπαρά οξέα παρουσιάζουν ενδιαφέρον σε εφαρμογές αποθήκευσης θερμικής ενέργειας σε μορφή λανθάνουσας θερμότητας σε χαμηλή θερμοκρασία (πίνακας 6).

Πίνακας 6

Σημείο τήξης και λανθάνουσα θερμότητα λιπαρών οξέων

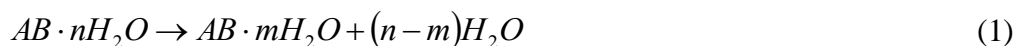
Material	Formula	Melting point (°C)	Latent heat (kJ/kg)	(°C)
Acetic acid	CH_3COOH	16.7	184	1
Polyethylene glycol 600	$\text{H}(\text{OC}_2\text{H}_4)_n\text{OH}$	20-25	146	1
Capric acid	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8\text{COOH}$	36	152	-
Eladic acid	$\text{C}_9\text{H}_{17}\text{COOH}$	47	218	1
Lauric acid	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{COOH}$	49	178	1
Pentadecanoic acid	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{13}\text{COOH}$	52.5	178	-
Tristearin	$(\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COO})_3\text{C}_3\text{H}_5$	56	191	1
Myristic acid	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{12}\text{COOH}$	58	199	1
Palmitic acid	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{COOH}$	55	163	1
Stearic acid	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$	69.4	199	1
Acetamide	CH_3CONH_2	81	241	1
Methyl fumarate	$(\text{CHCO}_2\text{NH}_2)_2$	102	242	1

2.2.3 Ανόργανα υλικά

Τα ανόργανα υλικά χωρίζονται σε ένυδρα άλατα και σε μεταλλικές ενώσεις. Αυτά τα υλικά αλλαγής φάσης εμφανίζουν supercooling σε μεγάλο βαθμό και η ικανότητά τους να αποθηκεύουν λανθάνουσα θερμότητα υποβαθμίζεται μετά από κυκλική καταπόνηση.

a) Ένυδρα άλατα

Τα ένυδρα άλατα μπορούν να θεωρηθούν ως κράματα ανόργανων αλάτων και νερού σχηματίζοντας ένα τυπικό κρυσταλλικό στερεό με γενικό χημικό τύπο $\text{AB}_n\text{H}_2\text{O}$. Ο μετασχηματισμός από στερεό σε υγρό των ένυδρων αλάτων είναι ουσιαστικά αφυδάτωση της υγρασίας των αλάτων, αν και αυτή η διαδικασία μοιάζει θερμοδυναμικά με τήξη ή στερεοποίηση. Τα ένυδρα άλατα συνήθως τήκονται είτε σε ένυδρα άλατα με λιγότερα moles νερού:



Είτε στην άνυδρη μορφή:



Στο σημείο τήξης οι κρύσταλλοι των ένυδρων αλάτων διασπώνται σε άνυδρα άλατα και νερό, ή σε ένυδρα άλατα με χαμηλότερο ποσοστό υγρασίας και νερό. Ένα πρόβλημα με τα περισσότερα ένυδρα άλατα είναι ότι κατά τη διαδικασία της τήξης το νερό που απελευθερώνεται δεν αρκεί για να διαλύσει όλη τη στερεά φάση. Εξαιτίας της διαφοράς στην πυκνότητα το ένυδρο άλας με το χαμηλότερο ποσοστό υγρασίας ή το άνυδρο άλας εγκαθίσταται στον πυθμένα του δοχείου σχηματίζοντας ίζημα.

Τα περισσότερα ένυδρα άλατα παρουσιάζουν αδυναμία σχηματισμού πυρήνων, με αποτέλεσμα την εμφάνιση του φαινομένου supercooling στο υγρό πριν την κρυσταλλοποίηση. Μία λύση στο πρόβλημα αποτελεί η προσθήκη ουσιών, που θα παρέχουν πυρήνες των οποίων ο σχηματισμός κρυστάλλων θα έχει ήδη ενεργοποιηθεί. Μια άλλη πιθανή λύση είναι να παραμένουν κάποιοι κρύσταλλοι σε μια μικρή κρύα περιοχή για να χρησιμεύουν ως πυρήνες.

Τα ένυδρα άλατα είναι η πιο σημαντική κατηγορία PCM, η οποία έχει μελετηθεί εκτενώς για τη χρήση τους σε συστήματα αποθήκευσης θερμικής ενέργειας σε μορφή λανθάνουσας θερμότητας. Οι πιο ελκυστικές ιδιότητες των ένυδρων αλάτων είναι οι ακόλουθες: υψηλή λανθάνουσα θερμότητα τήξης ανά μονάδα όγκου, σχετικά υψηλή θερμική αγωγιμότητα (~0,6W/mK), σχεδόν διπλάσια από αυτή των παραφινών), και μικρή μεταβολή του όγκου κατά τη τήξη. Επίσης δεν είναι πολύ διαβρωτικά, είναι συμβατά με τα πλαστικά και ελαφρώς τοξικά. Τα περισσότερα ένυδρα άλατα είναι αρκετά φθηνά για τη χρήση τους στην αποθήκευση θερμότητας.

Τρεις τύποι συμπεριφοράς των τηγμένων αλάτων μπορούν να οριστούν: η σύμφωνη-ταιριαστή, η ανάρμωστη και η ημι-ταιριαστή τήξη.

- Η αρμονική τήξη λαμβάνει χώρα όταν το άνυδρο άλας διαλύεται πλήρως στο νερό στη θερμοκρασία τήξης.
- Η δυσαρμονική τήξη όταν το άλας δεν είναι τελείως διαλυτό στο νερό στο σημείο τήξης.
- Η ημι-αρμονική τήξη σε ισορροπία των φάσεων του υγρού και του στερεού κατά την αλλαγή φάσης δημιουργείται από τα διαφορετικής σύνθεσης τήγματα, λόγω της μετατροπής των ένυδρων αλάτων σε λιγότερο ένυδρα μέσω της απώλειας νερού.

Το μεγαλύτερο πρόβλημα στη χρήση ένυδρων αλάτων ως PCM είναι ότι τα περισσότερα από αυτά, που κρίνονται κατάλληλα για αποθήκευση θερμότητας, τήκονται με δυσαρμονικό τρόπο. Επειδή η moles νερού δεν επαρκούν για να διασπαστεί ένα mole άλατος, το προκύπτον διάλυμα είναι υπέρκορο στη θερμοκρασία τήξης. Το στερεό άλας, λόγω της μεγαλύτερης πυκνότητας, εγκαθίσταται στον πυθμένα του δοχείου και δεν είναι διαθέσιμο για να πραγματοποιήσει την αντίστροφη διαδικασία της στερεοποίησης. Αυτό οδηγεί σε μια μη αναστρέψιμη διαδικασία τήξης-στερεοποίησης, η οποία μειώνεται σε κάθε κύκλο φόρτισης και αποφόρτισης.

Ένα άλλο σημαντικό και συνηθισμένο για τα ένυδρα άλατα πρόβλημα είναι αυτό του supercooling. Στην θερμοκρασία τήξης, το ποσοστό σχηματισμού πυρήνων είναι γενικά πολύ χαμηλό. Για την επίτευξη ενός λογικού ποσοστού σχηματισμού πυρήνων, το διάλυμα πρέπει να υπερψυχθεί και ως εκ τούτου ενέργεια αντί να αποβάλλεται στη θερμοκρασία τήξης να αποβάλλεται σε πολύ χαμηλότερη θερμοκρασία.

Άλλο πρόβλημα που αντιμετωπίζουν τα ένυδρα άλατα είναι το χαρακτηριστικό τους να έχουν χαμηλότερο αριθμό moles νερού κατά τη διαδικασία της αποφόρτισης. Προσθέτοντας χημικές ουσίες μπορούμε να εμποδίσουμε το σχηματισμό αλάτων με μικρότερο ποσοστό υγρασίας, που αυξάνει την διαλυτότητα

αυτών των «λιγότερο» ένυδρων αλάτων πάνω από αυτή των αρχικών με τα περισσότερα moles νερού.

Το πρόβλημα της ανάρμοστης τήξης μπορεί να αντιμετωπιστεί με έναν από τους ακόλουθους τρόπους: με μηχανική ανάδευση, συσκευάζοντας τα PCM (encapsulating) για να μειωθεί το φαινόμενο του διαχωρισμού, με την προσθήκη πτητικών ουσιών οι οποίες κρατούν σε αναστολή τα στερεά άλατα, με τη χρήση πλεονάζοντος νερού έτσι ώστε οι τηγμένοι κρύσταλλοι να μην παράγουν υπέρκορα διαλύματα, και με τροποποίηση της χημικής σύνθεσης του συστήματος αποθήκευσης.

Για να ξεπεραστεί το πρόβλημα του διαχωρισμού των φάσεων και του supercooling, επιστήμονες της General Electric Co., NY πρότειναν ένα σύστημα αποθήκευσης θερμότητας κυλιόμενου κυλίνδρου. Το σύστημα αποτελείται από ένα κυλινδρικό δοχείο τοποθετημένο οριζόντια με δύο σειρές ράουλων. Ένας ρυθμός περιστροφής των 3 rpm παράγει επαρκή κίνηση του περιεχόμενου στερεού, ώστε να δημιουργηθεί αποτελεσματική χημική ισορροπία, να εμποδιστεί η συμπύκνωση των στερεών αλάτων στα τοιχώματα και να επιτευχθεί αξονική ισορροπία στους κυλίνδρους. Μερικά από τα πλεονεκτήματα της μεθόδου των κυλιόμενων κυλίνδρων όπως απαριθμούνται από τους Herrick et al. είναι: η πλήρης αλλαγή φάσης, η λανθάνουσα θερμότητα που απελευθερώνεται είναι το 90-100% της θεωρητικής τιμής της λανθάνουσας θερμότητας, η σταθερότητα των ιδιοτήτων σε φόρτιση πάνω από 200 κύκλους, η μεταφορά εσωτερικής θερμότητας σε μεγάλο βαθμό και η ομοιόμορφη στερεοποίηση. Ένας κατάλογος ένυδρων αλάτων δίνεται στον πίνακα 7[1].

Στο πλαίσιο αναφοράς των ιδιοτήτων δεν θα πρέπει να παραλειφθεί ο ρόλος της πυκνότητας των υλικών, σημαντικός παράγοντας όταν αυτά χρησιμοποιούνται σε εγκαταστάσεις που από τη φύση τους απαιτούν οικονομία χώρου. Τα ένυδρα άλατα είναι γενικότερα πυκνότερα υλικά από τις άλλες κατηγορίες των PCM γι' αυτό και παρουσιάζουν ιδιαίτερα αυξημένες τιμές αποθήκευσης ενέργειας ανά μονάδα όγκου. Ενδεικτικά μπορούν να αναφερθούν οι εξής τιμές:

- Για τα ένυδρα άλατα $\sim 1500 \text{kg/m}^3$
- Για τις παραφίνες $\sim 800 \text{kg/m}^3$
- Για τα λιπαρά οξέα $\sim 900 \text{kg/m}^3$ [3].

Πίνακας 7
Σημείο τήξης και λανθάνουσα θερμότητα των ένυδρων αλάτων

Material	Melting point (°C)	Latent heat (kJ/kg)	G
K ₂ HPO ₄ ·6H ₂ O	14.0	109	II
FeBr ₃ ·6H ₂ O	21.0	105	II
Mn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	25.5	148	II
FeBr ₃ ·6H ₂ O	27.0	105	II
CaCl ₂ ·12H ₂ O	29.8	174	I
LiNO ₃ ·2H ₂ O	30.0	296	I
LiNO ₃ ·3H ₂ O	30	189	I
Na ₂ CO ₃ ·10H ₂ O	32.0	267	II
Na ₂ SO ₄ ·10H ₂ O	32.4	241	II
KFe(SO ₄) ₂ ·12H ₂ O	33	173	I
CaBr ₂ ·6H ₂ O	34	138	II
LiBr ₂ ·2H ₂ O	34	124	I
Zn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	36.1	134	II
FeCl ₃ ·6H ₂ O	37.0	223	I
Mn(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O	37.1	115	II
Na ₂ HPO ₄ ·12H ₂ O	40.0	279	II
CoSO ₄ ·7H ₂ O	40.7	170	I
KF·2H ₂ O	42	162	II
MgI ₂ ·8H ₂ O	42	133	II
CaI ₂ ·6H ₂ O	42	162	II
K ₂ HPO ₄ ·7H ₂ O	45.0	145	II
Zn(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O	45	110	II
Mg(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O	47.0	142	II
Ca(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O	47.0	153	I
Fe(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O	47	155	I
Na ₂ SiO ₃ ·4H ₂ O	48	168	II
K ₂ HPO ₄ ·3H ₂ O	48	99	II
Na ₂ S ₂ O ₃ ·5H ₂ O	48.5	210	II
MgSO ₄ ·7H ₂ O	48.5	202	II
Ca(NO ₃) ₂ ·3H ₂ O	51	104	I
Zn(NO ₃) ₂ ·2H ₂ O	55	68	II
FeCl ₃ ·2H ₂ O	56	90	I
Ni(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	57.0	169	II
MnCl ₂ ·4H ₂ O	58.0	151	II
MgCl ₂ ·4H ₂ O	58.0	178	II
CH ₃ COONa·3H ₂ O	58.0	265	II
Fe(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	60.5	126	-
NaAl(SO ₄) ₂ ·10H ₂ O	61.0	181	I
NaOH·H ₂ O	64.3	273	I
Na ₃ PO ₄ ·12H ₂ O	65.0	190	-
LiCH ₃ COO·2H ₂ O	70	150	II
Al(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O	72	155	I
Ba(OH) ₂ ·8H ₂ O	78	265	II
Mg(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	89.9	167	II
KAl(SO ₄) ₂ ·12H ₂ O	91	184	II
MgCl ₂ ·6H ₂ O	117	167	I

^a Group I, most promising; group II, promising; group III, less promising

b) Μεταλλικές ενώσεις

Αυτή η κατηγορία περιλαμβάνει μέταλλα χαμηλής τήξης και μεταλλικά εύθηκτα μίγματα. Αυτά τα υλικά δεν έχουν ακόμη ληφθεί σοβαρά υπόψη ως PCM εξαιτίας του βάρους τους. Ωστόσο είναι υποψήφια PCM, λόγω της υψηλής θερμότητας τήξης ανά μονάδα όγκου. Επίσης έχουν μεγάλη τιμή συντελεστή θερμικής αγωγιμότητας. Μερικά από αυτά τα υλικά παρουσιάζονται στον πίνακα 8. Εκτός από τις ιδιότητες που ήδη αναφέρθηκαν, αυτά έχουν ακόμη: χαμηλή θερμότητα τήξης ανά μονάδα βάρους, χαμηλή ειδική θερμότητα και σχετικά χαμηλή τάση ατμών.

Πίνακας 8
Σημείο τήξης και λανθάνουσα θερμότητα μεταλλικών ενώσεων

Material	Melting point (°C)	Latent heat (kJ/kg)	€
Gallium-gallium antimony eutectic	29.8	-	-
Gallium	30.0	80.3	1
Cerrolow eutectic	58	90.9	-
Bi-Cd-In eutectic	61	25	-
Cerrobend eutectic	70	32.6	1
Bi-Pb-In eutectic	70	29	-
Bi-In eutectic	72	25	-
Bi-Pb-tin eutectic	96	-	-
Bi-Pb eutectic	125	-	-

* Group I, most promising; group II, promising; group III, less promisi

2.2.4 Εύτηκτα μίγματα

Τα εύτηκτα υλικά αλλαγής φάσης αποτελούνται από ένα ή περισσότερα συστατικά, καθένα από τα οποία λιώνουν και στερεοποιούνται χωρίς προβλήματα, σχηματίζοντας ένα μίγμα κρυστάλλων των συστατικών κατά τη διαδικασία της κρυστάλλωσης. Τα εύτηκτα μίγματα τήκονται και στερεοποιούνται σε θερμοκρασία μικρότερη από τη θερμοκρασία τήξης ή πήξης των συστατικών τους, σχεδόν πάντα χωρίς να εμφανίζουν διαχωρισμό των φάσεων, δεδομένου ότι στερεοποιούνται σε ένα ομογενές μίγμα κρυστάλλων αφήνοντας ελάχιστα περιθώρια στα συστατικά για να διαχωριστούν.

Τα τελευταία χρόνια μελετάται η δημιουργία εύτηκτων μιγμάτων με ανάμιξη οργανικών και ανόργανων υλικών για χρήση ως PCM με βελτιωμένες ιδιότητες. Τα μίγματα αυτά συγκεντρώνουν πολλά πλεονεκτήματα ως υλικά θερμοαποθήκευσης, αλλά το βασικό τους μειονέκτημα είναι το υψηλό κόστος.

Εύτηκτα μίγματα δίνονται στον πίνακα 9[1].

Πίνακας 9
Οργανικά και ανόργανα εύτηκτα μίγματα

Material	Composition (wt.%)	Melting point (°C)	Late
CaCl ₂ ·6H ₂ O + CaBr ₂ ·6H ₂ O	45 + 55	14.7	140
Triethylolethane + water + urea	38.5 + 31.5 + 30	13.4	160
C ₁₄ H ₂₈ O ₂ + C ₁₀ H ₂₀ O ₂	34 + 66	24	147.
CaCl ₂ + MgCl ₂ ·6H ₂ O	50 + 50	25	95
CH ₃ CONH ₂ + NH ₂ CONH ₂	50 + 50	27	163
Triethylolethane + urea	62.5 + 37.5	29.8	218
Ca(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O + Mg(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	47 + 53	30	136
CH ₃ COONa·3H ₂ O + NH ₂ CONH ₂	40 + 60	30	200.
NH ₂ CONH ₂ + NH ₄ NO ₃	53 + 47	46	95
Mg(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O + NH ₄ NO ₃	61.5 + 38.5	52	125.
Mg(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O + MgCl ₂ ·6H ₂ O	58.7 + 41.3	59	132.
Mg(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O + MgCl ₂ ·6H ₂ O	50 + 50	59.1	144
Mg(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O + Al(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O	53 + 47	61	148
CH ₃ CONH ₂ + C ₁₇ H ₃₅ COOH	50 + 50	65	218
Mg(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O + MgBr ₂ ·6H ₂ O	59 + 41	66	168
Napthalene + benzoic acid	67.1 + 32.9	67	123.
NH ₂ CONH ₂ + NH ₄ Br	66.6 + 33.4	76	151
LiNO ₃ + NH ₄ NO ₃ + NaNO ₃	25 + 65 + 10	80.5	113
LiNO ₃ + NH ₄ NO ₃ + KNO ₃	26.4 + 58.7 + 14.9	81.5	116
LiNO ₃ + NH ₄ NO ₃ + NH ₄ Cl	27 + 68 + 5	81.6	108

2.2.5 Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα των οργανικών και ανόργανων PCM

Συνοπτικά, για τα οργανικά και τα ανόργανα υλικά μπορούν να σημειωθούν τα ακόλουθα πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα:

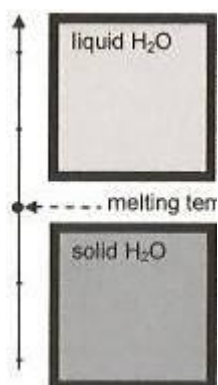
- Οργανικά PCM
 - Πλεονεκτήματα
 - ◆ Μη διαβρωτικά με τα περισσότερα υλικά
 - ◆ Μικρός κίνδυνος ρύπανσης του νερού
 - ◆ Μικρής τάξης ή και καθόλου εμφάνιση του φαινομένου supercooling
 - ◆ Χημική και θερμική σταθερότητα
 - ◆ Χαμηλό κόστος αγοράς σε σχέση με τις άλλες κατηγορίες των PCM
 - ◆ Παραγωγή των υλικών σε διάφορες εμπορικές εφαρμογές (σκόνη, κόκκοι, πλάκες)
 - Μειονεκτήματα
 - ◆ Λανθάνουσα θερμότητα υγροποίησης χαμηλότερη από τα μη οργανικά
 - ◆ Συντελεστή θερμικής αγωγιμότητας χαμηλότερο από τα μη οργανικά
 - ◆ Αναφλέξιμα σε σχετικά χαμηλές θερμοκρασίες (~200°C)
 - ◆ Πυκνότητα χαμηλότερη από τα μη οργανικά
- Ανόργανα PCM
 - Πλεονεκτήματα
 - ◆ Μεγαλύτερη τιμή της λανθάνουσας θερμότητας υγροποίησης σε σύγκριση με τα οργανικά υλικά
 - ◆ Μη αναφλέξιμα
 - ◆ Πυκνότητα υψηλότερη από τα οργανικά PCM
 - Μειονεκτήματα
 - ◆ Διαβρωτικά, απαραίτητη η αποθήκευση των υλικών σε ενισχυμένη συσκευασία
 - ◆ Εμφάνιση του φαινομένου supercooling
 - ◆ Διαχωρισμός των φάσεων (μεταβλητή τιμή της διαλυτότητας με τη θερμοκρασία), δυνατή δημιουργία ιζήματος
 - ◆ Αβέβαιη θερμική σταθερότητα σε κυκλική φόρτιση
 - ◆ Αρκετά μεγαλύτερο κόστος αγοράς από τα οργανικά υλικά
 - ◆ Υδροσκοπικά υλικά με αποτέλεσμα εκφυλισμό των ιδιοτήτων τους σε βάθος χρόνου αν μείνουν εκτεθειμένα σε περιβάλλον με υγρασία[3].

2.3 Προβλήματα και τρόποι αντιμετώπισης

Συνήθως ένα υλικό υποψήφιο για χρήση ως PCM δεν πληροί όλες τις απαιτήσεις που συζητήθηκαν αναλυτικά παραπάνω. Παρόλα αυτά, τέτοια υλικά χρησιμοποιούνται καθώς εφαρμόζονται διάφορες τεχνικές που εξαλείφουν ή μετριάζουν την εμφάνιση προβλημάτων

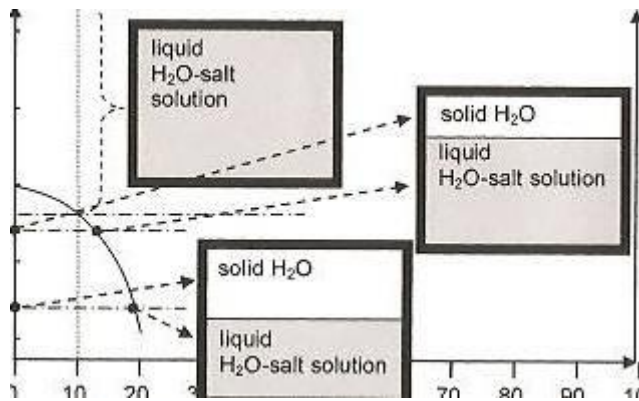
2.3.1 Φαινόμενο διαχωρισμού των φάσεων

Όταν μία καθαρή ουσία με ένα μόνο συστατικό, όπως π.χ. το νερό, θερμανθεί πάνω από τη θερμοκρασία τήξης του και λιώσει, θα έχει την ίδια ομογενή σύσταση στην υγρή μορφή όπως και πριν στην στερεή (εικόνα 5). Όταν το υλικό στερεοποιείται ξανά με ψύξη κάτω από τη θερμοκρασία τήξης του, θα έχει και πάλι την ίδια ομογενή σύσταση και ούτε η ενθαλπία αλλαγής φάσης θα έχει αλλάξει ούτε το σημείο τήξης του. Υλικά με τέτοιου είδους συμπεριφορά λέμε ότι τήκονται αρμονικά.



Εικόνα 5: Σχηματικό διάγραμμα φάσης του νερού

Όμως όταν μια ουσία αποτελείται από δύο ή περισσότερα συστατικά, το διάγραμμα φάσης τροποποιείται. Η εικόνα 6 δείχνει ένα παράδειγμα με διάλυμα από άλας και νερό. Εκτός από τον άξονα των θερμοκρασιών, στην περίπτωση των δύο συστατικών, έχουμε και δεύτερο άξονα με τις κατά βάρος συγκεντρώσεις του ενός συστατικού, εδώ του άλατος, ώστε να μπορούμε να υπολογίσουμε και τη συκέντρωση του δεύτερου συστατικού αφού το άθροισμα των δύο τιμών των συγκεντρώσεων θα μας δίνουν το 100%.

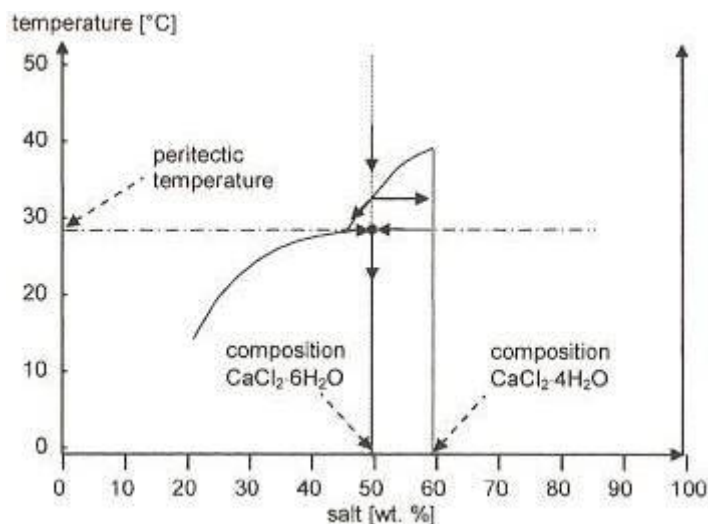


Εικόνα 6: Σχηματικό διάγραμμα φάσης διαλύματος νερού-άλατος

Τα υλικά με δύο συστατικά συμπεριφέρονται πολύ διαφορετικά κατά την αλλαγή φάσης. Ένα διάλυμα με συγκεντρώσεις 10% κατά βάρος άλας και 90% κατά βάρος νερό είναι ένα ομογενές μίγμα σε θερμοκρασία μεγαλύτερη των -4°C , όπως φαίνεται στην εικόνα 6. Όταν το διάλυμα ψύχεται σε θερμοκρασία μικρότερη των -4°C , ποσότητα νερού παγώνει και διαχωρίζεται από το διάλυμα, με αποτέλεσμα το υπόλοιπο διάλυμα να έχει υψηλότερη συγκέντρωση σε άλας. Αυτό δηλαδή σημαίνει ότι η ουσία χωρίζεται σε δύο διαφορετικές φάσεις, μία με μόνο συστατικό το νερό και μια άλλη με ένα διάλυμα υψηλότερης συγκέντρωσης σε αλάτι από ότι το αρχικό. Λόγω της βαρύτητας, το διάλυμα με τη μεγαλύτερη πυκνότητα θα βυθιστεί στον πυθμένα. Αυτό το φαινόμενο ονομάζεται διαχωρισμός των φάσεων. Όταν η θερμοκρασία μειωθεί περαιτέρω, μεγαλύτερη ποσότητα νερού θα παγώσει και η συγκέντρωση άλατος στον εναπομένον διάλυμα θα αυξηθεί κι άλλο, όπως φαίνεται στην εικόνα 6. Για διαφορετικές αρχικές συστάσεις, η θερμοκρασία όπου το νερό θα αρχίσει να παγώνει θα είναι διαφορετική: όσο υψηλότερη είναι η τιμή της συγκέντρωσης του άλατος, τόσο χαμηλότερη θα είναι η θερμοκρασία στην οποία το νερό θα παγώσει και θα διαχωριστεί από το υπόλοιπο μίγμα.

Το πρόβλημα που δημιουργεί το φαινόμενο του διαχωρισμού των φάσεων είναι ότι μπορεί να μειώσει σε μεγάλο βαθμό την πυκνότητα αποθήκευσης θερμικής ενέργειας. Μετά την υγροποίηση του PCM, επειδή υπάρχουν περιοχές όπου δεν υπάρχει σωστή συγκέντρωση μορίων ώστε να επανέλθει στη στερεή του μορφή, δεν στερεοποιείται όλο το PCM. Αυτό σημαίνει ότι η λανθάνουσα θερμότητα στερεοποίησης συνήθως δεν μπορεί να απελευθερωθεί πλήρως. Για να ανακτηθεί η λανθάνουσα θερμότητα που είναι αποθηκευμένη στο υλικό, θα πρέπει να υπάρχει σε όλη τη μάζα του PCM η απαραίτητη συγκέντρωση των συστατικών. Μόνο τότε το υλικό αλλαγής φάσης θα στερεοποιηθεί πλήρως.

Ο διαχωρισμός των φάσεων αποτελεί ένα σύνηθες φαινόμενο για τα ένυδρα άλατα. Ένα παράδειγμα είναι το $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, το οποίο παρουσιάζει ημι-αρμονική τήξη. Σύμφωνα με το διάγραμμα φάσης της εικόνας 7, το $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ αποτελείται από 50% κατά βάρος CaCl_2 και 50% κατά βάρος νερό. Η ψύξη του υγρού αυτού PCM υποδεικνύεται στην εικόνα 7 με βέλη. Όταν το υγρό ψύχεται, το στερεό $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ δεν σχηματίζεται απευθείας. Αλλά, σχηματίζονται αρχικά ένα υγρό και ένα στερεό. Το στερεό είναι το $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ και το υγρό έχει κατά συνέπεια υψηλότερο ποσοστό συγκέντρωσης νερού από το $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Ο λόγος που συμβαίνει αυτό είναι επειδή η καμπύλη ισορροπίας της υγρής φάσης του $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ τέμνει την καμπύλη ισορροπίας της υγρής φάσης του $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ σε σημείο χαμηλότερης συγκέντρωσης σε αλάτι.

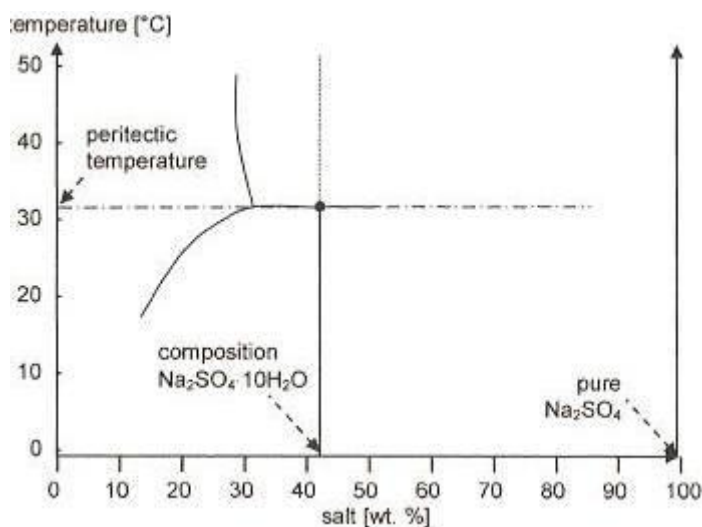


Εικόνα 7: Σχηματικό διάγραμμα αλλαγής φάσης του CaCl₂-H₂O

Όταν η θερμοκρασία φθάσει τους 28°C περίπου, το στερεό CaCl₂·4H₂O και το υγρό διάλυμα άλατος αντιδρούν σε μια σταθερή θερμοκρασία σχηματίζοντας ένα ενιαίο στερεό, το CaCl₂·6H₂O. Αυτή η μετατροπή ενός στερεού και ενός υγρού σε ένα στερεό ονομάζεται περιτεκτικός μετασχηματισμός (peritectic transformation), σε αντίθεση με τους ευτηκτικούς μετασχηματισμούς (eutectic transformation) όπου ένα υγρό μετατρέπεται σε δύο ή περισσότερα στερεά. Η αντίστοιχη θερμοκρασία ονομάζεται περιτεκτική θερμοκρασία. Όταν το στερεό CaCl₂·6H₂O θερμανθεί και πάλι πάνω από την περιτεκτική θερμοκρασία των 28°C αρχικά σχηματίζονται το στερεό CaCl₂·6H₂O και το υγρό διάλυμα άλατος. Όταν η θερμοκρασία αυξηθεί μερικούς βαθμούς Kelvin πάνω από την περιτεκτική θερμοκρασία, το ομογενές υγρό σχηματίζεται ξανά. Το πρόβλημα των μετασχηματισμών αυτών είναι ότι στα ενδιάμεσα στάδια εμφανίζονται μίγματα με διαφορετικές πυκνότητες. Στο συγκεκριμένο παράδειγμα, έχουμε το στερεό CaCl₂·4H₂O με λιγότερο νερό το οποίο βυθίζεται, και το διάλυμα με το λιγότερο CaCl₂. Μόνο όταν η θερμοκρασία είναι αρκετά πιο πάνω από την καμπύλη ισορροπίας της υγρής φάσης το στερεό CaCl₂·4H₂O μπορεί να διαλυθεί και ένα ομογενές υγρό να σχηματισθεί. Επίσης αν η ψύξη γίνεται με αργό ρυθμό, ο διαχωρισμός των φάσεων ενισχύεται. Εάν όμως η ψύξη γίνεται αρκετά γρήγορα ή ο διαχωρισμός των φάσεων αποφεύγεται με άλλα μέσα, το στερεό CaCl₂·6H₂O μπορεί να σχηματισθεί και πάλι και η ενθαλπία αλλαγής φάσης να απελευθερωθεί πλήρως.

Ένα άλλο παράδειγμα στο οποίο ο διαχωρισμός των φάσεων είναι πιο έντονος από ότι στο CaCl₂·6H₂O, είναι το ένυδρο άλας Na₂SO₄·10H₂O που ονομάζεται επίσης και άλας του Glauber. Το άλας Glauber αποτελείται από Na₂SO₄ και 10 μόρια H₂O, που ισούται με περιεκτικότητα σε Na₂SO₄ περίπου 43% κατά βάρος (εικόνα 8). Όταν το στερεό Na₂SO₄·10H₂O θερμαίνεται, η σύσταση ακολουθεί την κάθετη γραμμή στο διάγραμμα φάσης στη συγκέντρωση του 43% κατά βάρος. Όταν η θερμοκρασία φθάσει στο περιτεκτικό σημείο των 32°C, σχηματίζονται δύο φάσεις: το Na₂SO₄ και το υγρό στο οποίο η περιεκτικότητά του σε Na₂SO₄ είναι μόνο 32% κατά βάρος. Οι δύο φάσεις έχουν πολύ διαφορετικές τιμές πυκνότητας, και το καθαρό Na₂SO₄ που έχει τη μεγαλύτερη πυκνότητα βυθίζεται. Μέχρι αυτό το σημείο, η συμπεριφορά είναι όμοια με το CaCl₂·6H₂O. Όταν η θερμοκρασία αυξηθεί περαιτέρω όμως, η συγκέντρωση του Na₂SO₄ στο υγρό μειώνεται περισσότερο, επειδή σε αντίθεση με το CaCl₂·6H₂O η διαλυτότητα του Na₂SO₄ μειώνεται με την αύξηση της

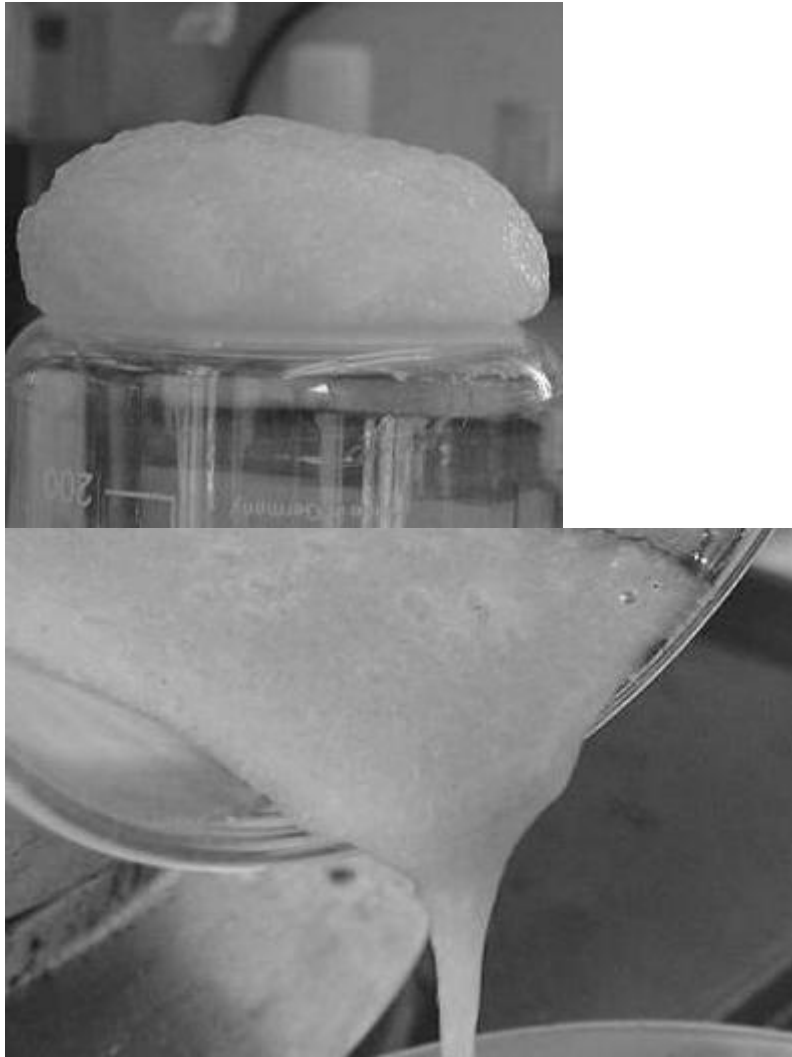
θερμοκρασίας. Αυτό σημαίνει ότι αυξάνοντας τη θερμοκρασία είναι αδύνατο να σχηματισθεί ομογενές υγρό με την αρχική σύσταση. Όταν η θερμοκρασία μειωθεί και πάλι κάτω από τους 32°C, το $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ θα σχηματισθεί ξανά από το ήδη αραιό διάλυμα και θα βυθιστεί με το εναπομένον πιο αραιό διάλυμα.



Εικόνα 8: Σχηματικό διάγραμμα φάσης του Na_2SO_4 - H_2O

Αν ένα υλικό υποψήφιο για χρήση ως PCM παρουσιάζει διαχωρισμό φάσεων, οι ερευνητές έχουν προτείνει διάφορους τρόπους ώστε να απαλλαγούμε από την εμφάνιση του προβλήματος αυτού. Μία εύκολη λύση είναι η προσθήκη επιπλέον νερού σε ένυδρα άλατα. Για παράδειγμα αντί του $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ με περιεκτικότητα σε CaCl_2 50% κατά βάρος, ένα πιο αραιό διάλυμα με περιεκτικότητα μικρότερη από 45% κατά βάρος μπορεί να χρησιμοποιηθεί. Το διάγραμμα φάσης της εικόνας 7 δείχνει ότι κατά τη θέρμανση, ο σχηματισμός του $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ τώρα αποφεύγεται, αφού το σημείο τομής των δύο καμπυλών ισορροπίας της υγρής φάσης βρίσκεται πλέον στην αριστερή πλευρά. Επιπλέον, το νερό που προστέθηκε αναγκάζει την ομογενοποίηση της υγρής φάσης από τη διάχυση του $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ να γίνεται γρηγορότερα. Τα μειονεκτήματα αυτής της μεθόδου είναι ότι εξαιτίας της προσθήκης νερού, η πυκνότητα αποθήκευσης θερμικής ενέργειας μειώνεται και το εύρος θερμοκρασιών όπου γίνεται η τήξη μεγαλώνει.

Ένας δεύτερος τρόπος για να μειωθεί το πρόβλημα του διαχωρισμού των φάσεων είναι να χρησιμοποιηθούν διαδικασίες διάχυσης για ομογενοποίηση. Ωστόσο η διάχυση είναι αποτελεσματική μόνο στη μικροκλίμακα, αφού η ταχύτητα διάχυσης είναι ανάλογη με το τετράγωνο της απόστασης. Ως εκ τούτου η λύση αυτή μπορεί να λειτουργήσει μόνο αν το PCM διαχωρίζεται σε μικρές αποστάσεις. Ένας τρόπος για να μειωθεί η απόσταση ώστε οι φάσεις να διαχωρίζονται στην κλίμακα των λίγων mm είναι να χρησιμοποιηθούν αβαθή δοχεία για τα PCM, αλλά αυτό συχνά δεν επαρκεί. Για να μειωθεί η απόσταση σε μικροσκοπική κλίμακα, μπορούν να χρησιμοποιηθούν πηκτικές ουσίες. Με αυτό τον τρόπο, μέσα στο μεγαλύτερο όγκο του PCM σχηματίζεται ένα τρισδιάστατο δίκτυο, το οποίο συγκρατεί τις διαφορετικές φάσεις του PCM μαζί σε μικροσκοπική κλίμακα. Η πηκτική ουσία μπορεί να αποτελείται από πολυμερή, όπως στην εικόνα 9, όπου το νερό έχει γίνει πηκτό με παράγωγα κυτταρίνης. Το ίδιο αποτέλεσμα με τις πηκτικές ουσίες μπορεί να επιτευχθεί εάν το PCM διεισδύσει σε ένα micro-πορώδες υλικό.

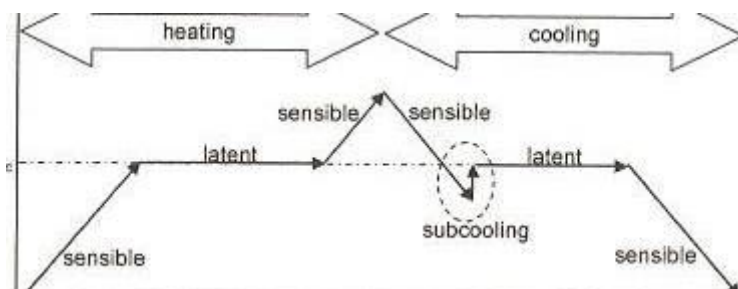


Εικόνα 9: Νερό με πηκτική ουσία παράγωγο κυτταρίνης(πάνω), παχύρευστο ένυδρο άλας (κάτω) (pictures: ZAE Bayern)

Ένας άλλος τρόπος για να μειωθεί η απόσταση που οι φάσεις μπορούν να διαχωριστούν είναι κάνοντας το PCM πιο παχύρευστο. Αυτό σημαίνει ότι θα προστεθούν στο PCM υλικά που θα του αυξήσουν το ιξώδες. Λόγω του υψηλού ιξώδους, ο διαχωρισμός των φάσεων δεν θα μπορεί να συμβεί και τελικά όλο το PCM θα στερεοποιείται. Αυτός είναι ίσως ο καλύτερος τρόπος μείωσης της εμφάνισης του φαινομένου, αλλά και ο πιο πολύπλοκος. Με αυτό τον τρόπο αλλάζει το διάγραμμα φάσης, αφού προσθέτονται κι άλλα υλικά στο PCM μέχρι το υλικό να παρουσιάζει αρμονική συμπεριφορά κατά την τήξη. Εάν αυτό επιτευχθεί, τότε το προκύπτον PCM μπορεί να χρησιμοποιηθεί χωρίς περιορισμούς. Βέβαια εάν η συμπεριφορά κατά την τήξη ενός υλικού μπορεί να αλλάξει και σε τι βαθμό αυτό είναι δυνατό να γίνει είναι ένα θέμα για ειδικούς σ' αυτό τον τομέα[5].

2.3.2 Φαινόμενο υπόψυξης – υπέρψυξης

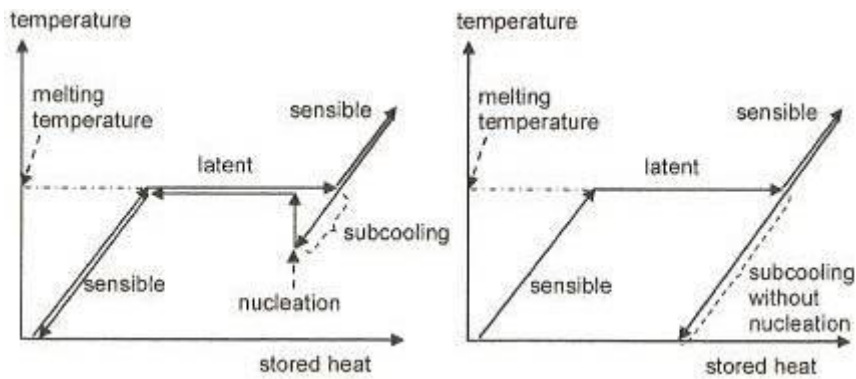
Πολλά PCM δεν στερεοποιούνται αμέσως μετά την ψύξη τους κάτω από τη θερμοκρασία τήξης, αλλά αρχίζουν να σχηματίζουν κρυσταλλική δομή σε θερμοκρασία πολύ χαμηλότερη από το σημείο τήξης. Το φαινόμενο αυτό ονομάζεται υπόψυξη ή υπέρψυξη (subcooling/supercooling) (εικόνα 10).



Εικόνα 10: Διάγραμμα θερμοκρασίας-χρόνου κατά την θέρμανση και τη ψύξη ενός PCM με την εμφάνιση του φαινομένου της υπόψυξης

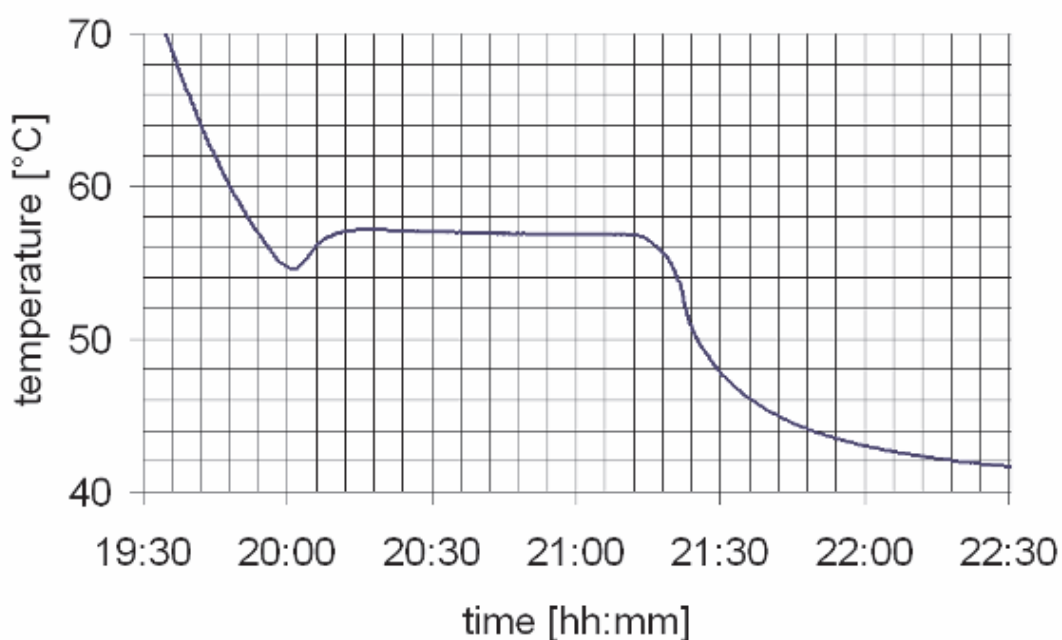
Για παράδειγμα, το υγρό νερό μπορεί να ψυχθεί και σε θερμοκρασίες πολύ πιο κάτω από τους 0°C , και αν είναι υψηλής καθαρότητας ή σε μικρές ποσότητες ακόμη και κάτω από τους -15°C . Η εικόνα 11 δείχνει το αποτέλεσμα της υπόψυξης όσον αφορά την αποθήκευση θερμότητας. Είτε ένα υλικό παρουσιάζει υπόψυξη είτε όχι, κατά τη διάρκεια της παροχής θερμότητας στο PCM δεν υπάρχει διαφορά. Κατά την εξαγωγή θερμότητας από το PCM ωστόσο, αν εμφανίζεται το φαινόμενο της υπόψυξης η λανθάνουσα θερμότητα δεν απελευθερώνεται. Το αποτέλεσμα της υπόψυξης είναι ότι η θερμοκρασία μειώνεται πολύ πιο κάτω από τη θερμοκρασία αλλαγής φάσης για να ξεκινήσει η κρυστάλλωση και να απελευθερωθεί η λανθάνουσα θερμότητα που είναι αποθηκευμένη στο υλικό. Αν το υλικό δεν διαμορφώσει κρυσταλλική δομή ή καλύτερα αν δεν σχηματιστούν καθόλου πυρήνες κρυστάλλων, η λανθάνουσα θερμότητα δεν απελευθερώνεται καθόλου και το υλικό αποθηκεύει μόνο αισθητή θερμότητα. Σε τεχνικές εφαρμογές των PCM ως εκ τούτου, το φαινόμενο της υπόψυξης/υπέρψυξης αποτελεί ένα σοβαρό πρόβλημα.

Όταν το νερό υποψύχεται στους -8°C και αρχίζει η διαμόρφωση κρυσταλλικής δομής, η λανθάνουσα θερμότητα κρυστάλλωσης απελευθερώνεται. Στην θερμοκρασία των -8°C , $8\text{K}\cdot 4\text{kJ/kg}\cdot\text{K}=32\text{kJ/kg}$ αισθητής θερμότητας χάνονται εξαιτίας της υπόψυξης, πολύ λιγότερο δηλαδή από την λανθάνουσα θερμότητα 333kJ/kg που απελευθερώνεται κατά τη διάρκεια της κρυστάλλωσης. Αν η θερμότητα που απελευθερώνεται κατά τη στερεοποίηση είναι μεγαλύτερη από την αισθητή θερμότητα που χάνεται εξαιτίας της υπόψυξης, η θερμοκρασία αυξάνεται μέχρι το σημείο τήξης και παραμένει εκεί μέχρι να ολοκληρωθεί η αλλαγή φάσης. Αυτή η περίπτωση φαίνεται στο δεξί σχήμα της εικόνας 11.



Εικόνα 11: Επίδραση υπόψυξης κατά την αποθήκευση θερμότητας

Όμως αν η απώλεια αισθητής θερμότητας κατά τη διάρκεια της υπόψυξης ή αν το ποσοστό της απώλειας θερμότητας προς το περιβάλλον είναι μεγαλύτερο από τη λανθάνουσα θερμότητα που απελευθερώνεται κατά την κρυστάλλωση, είναι πιθανό η θερμοκρασία να μην αυξηθεί ξανά στην θερμοκρασία τήξης. Αυτό σημαίνει ότι η υπόψυξη μπορεί να προκαλέσει σε εφαρμογές δυσάρεστες εκπλήξεις. Η εικόνα 12 δείχνει το φαινόμενο της υπόψυξης κατά τη στερεοποίηση του $\text{NaOAc} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Μετά την έναρξη της δημιουργίας κρυσταλλικής δομής στους 55°C περίπου, η θερμοκρασία αυξάνεται απότομα μέχρι τη θερμοκρασία τήξης στους 57°C περίπου. Μόλις επιτευχθεί η θερμοκρασία τήξης σε κάποιο σημείο του υλικού, σταματάει η απελευθέρωση της ενθαλπίας αλλαγής φάσης καθώς και η αύξηση της θερμοκρασίας. Ξεκινώντας από τη θέση στην οποία δημιουργείται η πρώτη κρυσταλλική δομή, η μία φάση αρχίζει και κινείται προς τα όρια αλλαγής φάσης του υλικού, και με αυτό τον τρόπο ολόκληρο το PCM αλλάζει φάση. Αυτό συνήθως οδηγεί σε μια μεγαλύτερη ή μικρότερη σταθερή περίοδο για τη θερμοκρασία. Η διάρκεια αυτής της περιόδου εξαρτάται από την απώλεια θερμότητας προς το περιβάλλον από τα όρια του υλικού. Στην εικόνα 12 η περίοδος αυτή διαρκεί περίπου μια ώρα μέχρι η θερμοκρασία να πέσει στη θερμοκρασία περιβάλλοντος, που είναι 40°C .



Εικόνα 12: Ψύξη του $\text{NaOAc} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ σε περιβάλλον θερμοκρασίας 40°C και με υπόψυξη περίπου 2K . (pictures: ZAE Bayern)

Στη συνέχεια θα εξηγήσουμε το λόγο για τον οποίο ένα υλικό δεν στερεοποιείται αμέσως μετά την ψύξη του κάτω από τη θερμοκρασία τήξης. Στερεοποίηση σημαίνει ότι το ποσοστό της στερεής φάσης μεγαλώνει επειδή η υγρή φάση στη διεπιφάνεια με τη στερεή φάση στερεοποιείται. Ωστόσο αυτό πρέπει να ξεκινήσει από κάποιο σημείο, κι αυτό είναι πρόβλημα. Στην αρχή, δεν υπάρχει κανένα ή υπάρχει μόνο ένα μικρό στερεό σωματίδιο, που ονομάζεται και πυρήνας κρυστάλλου. Για να αυξηθούν οι πυρήνες κρυστάλλου κατά τη στερεοποίηση της υγρής φάσης στην επιφάνειά της, το σύστημα πρέπει να απελευθερώσει ενέργεια ώστε να φθάσει στο ενεργητικό του ελάχιστο. Υπάρχει όμως ένας ανταγωνισμός μεταξύ της ενέργειας της επιφάνειας, η οποία είναι ανάλογη της επιφάνειας δηλαδή του r^2 (όπου r είναι η ακτίνα του πυρήνα κρυστάλλου), και της θερμότητας που εκλύεται κατά την αλλαγή φάσης, η οποία είναι ανάλογη του όγκου δηλαδή του r^3 . Σε μικρές ακτίνες, είναι δυνατό η ενέργεια που απελευθερώνεται κατά την κρυστάλλωση να είναι μικρότερη από την ενέργεια της επιφάνειας που έχει αποκτηθεί. Αυτό σημαίνει ότι υπάρχει ένα «ενεργειακό φράγμα». Μόνο όταν υπάρχει ένας πυρήνας με αρκετά μεγάλη ακτίνα, αρχίζει η στερεοποίηση. Γι' αυτό το λόγο, επομένως, σε ορισμένες περιπτώσεις είναι απαραίτητη η επίτευξη θερμοκρασίας αρκετά χαμηλότερης από τη θερμοκρασία τήξης. Με βάση αυτό, ο σχηματισμός της κρυσταλλικής δομής χωρίζεται σε δύο περιπτώσεις:

- Ομογενής σχηματισμός πυρήνων κρυστάλλου, που σημαίνει ότι η διαδικασία αυτή ξεκινάει από το ίδιο το PCM σε αρκετά χαμηλές θερμοκρασίες ή ότι σωματίδια του ίδιου στερεού PCM προτίθενται σε αυτό που έχει υποστεί υπόψυξη. Η τελευταία περίπτωση αναφέρεται και ως δευτερεύων σχηματισμός κρυσταλλικής δομής.
- Ετερογενής σχηματισμός κρυσταλλικής δομής, που σημαίνει ότι οι πυρήνες κρυστάλλου δεν προέρχονται από το ίδιο το PCM, αλλά από ειδικά πρόσθετα ή ακόμη και από ακαθαρσίες και ρωγμές που σχηματίζονται στα τοιχώματα των δοχείων άλλων στερεών PCM.

Ο πιο συνηθισμένος τρόπος για να απαλλαγούμε από το φαινόμενο της υπόψυξης είναι να προσθέσουμε στο PCM ειδικά πρόσθετα, που ονομάζονται και παράγοντες πυρήνωσης, ώστε να προκληθεί ετερογενής σχηματισμός κρυσταλλικής δομής. Παράγοντες πυρήνωσης έχουν βρεθεί για τα περισσότερα μελετημένα PCM, και μειώνουν την εμφάνιση υπόψυξης σε μερικά K (εικόνα 12). Οι περισσότεροι πυρήνες είναι υλικά με παρόμοια κρυσταλλική δομή με το στερεό PCM ώστε να επιτρέπουν στη στερεή φάση του PCM να αναπτυχθεί στη επιφάνειά του, αλλά και με υψηλότερη θερμοκρασία τήξης για να αποφευχθεί η αδρανοποίηση όταν το PCM λιώσει. Το πρόβλημα με αυτή τη μέθοδο είναι ότι υλικά με παρόμοια κρυσταλλική δομή έχουν και παρόμοιο σημείο τήξης. Έτσι, πολλοί παράγοντες πυρήνωσης είναι σταθεροί μόνο μέχρι μια θερμοκρασία κατά 10K έως 20K πάνω από τη θερμοκρασία τήξης του PCM. Γενικά η αναζήτηση πυρήνα είναι συνήθως χρονοβόρα και ανεπιτυχής, κι αυτό γιατί δεν έχει αναπτυχθεί ακόμη καμιά αξιόπιστη προσέγγιση για τον τρόπο αναζήτησής τους.

Η δυσκολία εύρεσης πυρήνων μπορεί να παρακαμφθεί αν το PCM έχει ψυχθεί τοπικά σε κάποια περιοχή σε αρκετά χαμηλή θερμοκρασία, ώστε πάντα να απομένει στερεή φάση η οποία θα ενεργεί ως ομογενής παράγοντας πυρήνωσης. Η απαραίτητα ψύξη σε κάποια περιοχή του PCM μπορεί να επιτευχθεί με ένα στοιχείο Peltier ή με την τεχνική «κρύο δάχτυλο». Η τεχνική αυτή χρησιμοποιεί ένα ψυχρό σημείο του δοχείου του PCM, το οποίο προκαλείται για παράδειγμα από σκόπιμα κακή μόνωση, ώστε να υπάρχει πάντα λίγο στερεό PCM. Αυτό συνεπώς είναι χρήσιμο μόνο όταν η

θερμοκρασία τήξης του PCM είναι υψηλότερη από τη θερμοκρασία περιβάλλοντος[5].

2.3.3 Σταθερότητα θερμικών ιδιοτήτων σε εκτεταμένη κυκλική φόρτιση

Το σοβαρότερο κριτήριο για την αξιοποίηση των PCM σε βιομηχανικές εφαρμογές είναι ο ωφέλιμος χρόνος ζωής των υλικών χωρίς εκφυλισμό των ιδιοτήτων τους, ο οποίος μετριέται καλύτερα σε κύκλους φόρτισης και αποφόρτισης του υλικού παρά σε πραγματικό χρόνο.

Η ανεπαρκής σταθερότητα των υλικών οφείλεται σε δύο λόγους:

- Σε μικρής σταθερότητας χημική σύνθεση του υλικού ή των υλικών από τα οποία αποτελείται το PCM.
- Στο φαινόμενο της διάβρωσης που πιθανόν να λάβει χώρα μεταξύ του PCM και των υλικών που έρχεται σε επαφή.

Η ανάπτυξη των δοχείων για τα PCM κατευθύνεται προς την επίτευξη σταθερότητας των φυσικών και θερμικών ιδιοτήτων των υλικών, ώστε τα PCM να μπορούν να υποβάλλονται σε επαναλαμβανόμενους κύκλους θέρμανσης και ψύξης. Το μεγαλύτερο μέρος των ερευνών, που ως αντικείμενο αναφοράς έχουν την διατήρηση των ιδιοτήτων των PCM κατά την περιοδική φόρτιση και αποφόρτισή τους ή τη διαβρωτική τους ικανότητα, αφορούν τα ένυδρα άλατα. Οι Kimura και Kai χρησιμοποίησαν NaCl για να βελτιώσουν τη σταθερότητα του $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Το άλας αυτό βρέθηκε ότι είναι πολύ σταθερό σε περισσότερους από 1000 κύκλους φόρτισης και αποφόρτισης. Οι Gibbs και Hasnain επιβεβαίωσαν ότι οι παραφίνες και τα παράγωγα υλικά τους έχουν άριστη σταθερότητα στις θερμικές τους ιδιότητες καθώς επίσης και καμία αλληλεπίδραση όταν έρχονται σε επαφή με τα περισσότερα υλικά, όπως μέταλλα αλλά και δομικά υλικά. Αντιθέτως τα ένυδρα άλατα παρουσιάζουν διαβρωτικές τάσεις όταν έρχονται σε άμεση επαφή με την πλειοψηφία των πιο διαδεδομένων μετάλλων, όπως ο χαλκός, ο σίδηρος, κ.λπ.[3, 6].

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3^ο ΜΕΤΡΗΣΗ ΙΔΙΟΤΗΤΩΝ PCM

3.1 Γενικά

Η γνώση των ιδιοτήτων των υλικών αποτελεί τη βάση για την ανάπτυξη και το σχεδιασμό κάθε προϊόντος. Ως εκ τούτου, είναι απαραίτητος ο σωστός υπολογισμός των ιδιοτήτων.

Πριν αναφερθούμε στις τεχνικές μέτρησης των ιδιοτήτων των PCM, θα δώσουμε ένα σαφή ορισμό για το τι εννοούμε όταν λέμε υλικό και τι εννοούμε όταν λέμε αντικείμενο. Ως υλικό ορίζεται η ουσία από την οποία φτιάχνεται ένα πράγμα. Ένα υλικό έχει τις ίδιες ιδιότητες σε όλη του την έκταση, παρουσιάζει δηλαδή ομοιογένεια. Αν ληφθεί δείγμα ενός υλικού και μετρηθούν οι ιδιότητές του, όπως για παράδειγμα η μέτρηση της θερμικής αγωγιμότητας του χαλκού, η τιμή που θα βρεθεί θα είναι ίδια και ανεξάρτητη από το μέγεθος και τη γεωμετρία του δείγματος. Αντιθέτως, ανομοιογένεια προκύπτει λόγω της τοποθέτησης υλικών μέσα σε κάψουλες και σακούλες, της ενσωμάτωσής τους στο πορώδες άλλων υλικών, κ.ά. ή αν η μετρούμενη ιδιότητα εξαρτάται από τη γεωμετρία. Ανομοιογένεια παρουσιάζουν τα αντικείμενα. Ένας τρόπος υπολογισμού των ιδιοτήτων ενός αντικειμένου είναι λαμβάνοντας υπόψη τις ιδιότητες των υλικών-συστατικών του, τη δομή και τη γεωμετρία του αντικειμένου. Για παράδειγμα, για ένα PCM τοποθετημένο μέσα σε μεταλλικό κουτί με πτερύγια, η μάζα και το βάρος του μπορεί να προσδιοριστεί από τη μάζα και το βάρος των συστατικών του. Δεν συμβαίνει όμως το ίδιο με την πυκνότητα. Διαφορετική τιμή της πυκνότητας θα προκύψει αν ληφθεί δείγμα από το κέντρο, όπου υπάρχει μόνο PCM, και διαφορετική αν ληφθεί δείγμα από την επιφάνεια, όπου υπάρχει το υλικό της συσκευασίας. Επίσης, κάποιες ιδιότητες διαφοροποιούνται ανάλογα και με τις συνθήκες του περιβάλλοντος χώρου. Στο παράδειγμά μας με το PCM στη μεταλλική συσκευασία με πτερύγια, όπου απελευθερώνεται θερμότητα, ο συντελεστής μεταφοράς θερμότητας εξαρτάται από τις συνθήκες περιβάλλοντος και πρέπει να οριστεί με βάση αυτές. Άλλες ιδιότητες αντικειμένων που ορίζονται βασιζόμενες στις συνθήκες περιβάλλοντος είναι η θερμοχωρητικότητα υπό σταθερή πίεση c_p και σταθερό όγκο c_v .

Κάθε φορά ανάλογα με το είδος του υλικού και των ιδιοτήτων που πρόκειται να υπολογιστούν, πρέπει να επιλέγεται το κατάλληλο μετρητικό σύστημα και η κατάλληλη διαδικασία. Για τον προσδιορισμό των ιδιοτήτων των PCM δεν έχει αναπτυχθεί καμία τυποποιημένη διαδικασία, εξαιτίας της πολύ υψηλής πυκνότητας αποθήκευσης θερμότητας σε μικρό θερμοκρασιακό εύρος. Ωστόσο, οι κυριότερες ιδιότητες που πρέπει να εξετάζονται είναι:

- Το σημείο τήξης
- Το σημείο πήξης
- Ο συντελεστής θερμικής αγωγιμότητας
- Η ειδική θερμοχωρητικότητα υπό σταθερή πίεση
- Η λανθάνουσα θερμότητα υγροποίησης-στερεοποίησης
- Ο βαθμός του supercooling
- Ο βαθμός του φαινομένου του διαχωρισμού των φάσεων
- Ο βαθμός διάβρωσης σε διάφορα «κοινά» υλικά.

Οι ιδιότητες των PCM, ακόμη, πρέπει να εξετάζονται με δύο κατηγορίες μεθόδων:

- Μέθοδοι με τις οποίες εξετάζονται οι ιδιότητες σε περιορισμένο χρονικό διάστημα και για ένα κύκλο φόρτισης του υλικού.
- Μέθοδοι με τις οποίες εξετάζονται οι ιδιότητες σε εκτεταμένο χρονικό διάστημα και για πολλούς κύκλους φόρτισης του υλικού.

3.2 Βασικές γνώσεις θερμομετρίας

Το πιο σημαντικό χαρακτηριστικό των PCM είναι η αποθήκευση θερμότητας μεταξύ δύο θερμοκρασιών, αφού αυτός είναι και ο τελικός σκοπός κάθε εφαρμογής. Η αποθηκευμένη θερμότητα μπορεί να δοθεί σε σχέση με τον όγκο ή τη μάζα στην περίπτωση του υλικού ή σε σχέση με ένα συγκεκριμένο αντικείμενο. Στον παρακάτω τύπο της θερμομετρίας:

$$dQ = \frac{dQ}{dT} \cdot dT = C \cdot dT \quad (1)$$

ορίζεται η σχέση μεταξύ της αποθηκευμένης θερμότητας και της θερμοχωρητικότητας $C(J/K)$. Η θερμοχωρητικότητα ενός υλικού μπορεί να δίνεται ως προς τη μάζα σε $J/kg K$, ως προς τον όγκο σε $J/m^3 K$ ή ως προς τα γραμμομόρια του υλικού σε $J/mol K$, και σε αυτές τις περιπτώσεις καλείται ειδική θερμοχωρητικότητα και συμβολίζεται με c . Η θερμοχωρητικότητα εξαρτάται επίσης από τις οριακές συνθήκες για σταθερό όγκο τη c_v έχουμε και για σταθερή πίεση τη c_p .

Λόγω της σχέσης (2) μεταξύ της ενθαλπίας H , της εσωτερικής ενέργειας U , της πίεσης p και του όγκου v :

$$H = U + pV \quad (2)$$

και του πρώτου θερμοδυναμικού νόμου:

$$dU = dQ - pdV \quad (3)$$

Προκύπτει:

$$dH = dU + d(pV) = dQ - pdV + pdV + Vdp = dQ + Vdp \quad (4)$$

Για σταθερή πίεση επομένως θα είναι:

$$dH = dQ \quad (5)$$

Και

$$\Delta H = \Delta Q \quad (6)$$

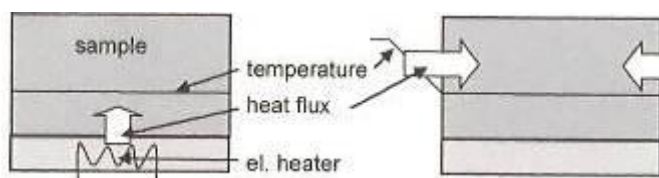
Επιπλέον

$$\left. \frac{dH}{dT} \right|_p = \left. \frac{dQ}{dT} \right|_p = C_p \quad (7)$$

Επίσης, ο όρος $v \, dp$ στην εξίσωση 4 μπορεί να παραληφθεί για τα στερεά και τα υγρά, αφού σε συνηθισμένες συνθήκες είναι ασυμπίεστα. Έτσι και οι υπόλοιπες εξισώσεις 5 έως 7 ισχύουν εξίσου. Συχνά όταν πρόκειται για στερεά ή υγρά, η μεταβολή της ενθαλπίας ΔH και η μεταβολή θερμότητας ΔQ χρησιμοποιούνται ως ταυτόσημες έννοιες. Από φυσικής άποψης όμως υπάρχει σημαντική διαφορά: η θερμότητα εμφανίζεται κατά τη μεταφορά θερμικής ενέργειας και το μεταφερόμενο ποσό εξαρτάται από τη «διαδρομή» μεταξύ της αρχικής και της τελικής κατάστασης του συστήματος, ενώ η ενθαλπία είναι ένα θερμοδυναμικό μέγεθος που χαρακτηρίζει την κάθε κατάσταση. Συνεπώς, η σωστή έκφραση είναι ότι η θερμότητα που αποθηκεύεται ή χάνεται ισούται με την αύξηση ή τη μείωση της ενθαλπίας του υλικού αποθήκευσης.

Οι μέθοδοι που χρησιμοποιούνται για τον προσδιορισμό της συναλλαγής θερμότητας σε κάθε είδους διεργασία ονομάζονται θερμιδομετρικές μέθοδοι και περιλαμβάνουν τη χρήση ειδικών μετρητικών διατάξεων, των θερμιδόμετρων. Ένα θερμιδόμετρο συνήθως λειτουργεί με έναν από τους τρόπους που δείχνει η εικόνα 1 και βασίζεται στην εξίσωση 1:

- Το θερμιδόμετρο τροφοδοτεί ένα δείγμα με θερμότητα μέσω μιας ηλεκτρικής αντίστασης και μετρά τη μεταβολή της θερμοκρασίας του δείγματος. Η ηλεκτρική ενέργεια που παρέχεται υπολογίζεται από την τάση και το ρεύμα που διαρρέει την αντίσταση.
- Το θερμιδόμετρο τροφοδοτεί ένα δείγμα με θερμότητα μέσω μιας θερμικής αντίστασης και της διαφοράς θερμοκρασίας μεταξύ του δείγματος και του περιβάλλοντος χώρου. Ο υπολογισμός της μεταβολής της θερμοκρασίας του δείγματος γίνεται ταυτόχρονα. Η θερμότητα που παρέχεται στο δείγμα υπολογίζεται μέσω της θερμοκρασιακής κατανομής στην αντίσταση. Εκτός όμως από αυτόν τον τρόπο, συνηθίζεται η χρήση βαθμονόμησης, δηλαδή σύγκρισης του δείγματος με πρότυπα υλικά γνωστής θερμοχωρητικότητας ή ενθαλπίας τήξης.



Εικόνα 1: Αποθήκευση θερμότητας ηλεκτρικά (αριστερά) ή με ροή θερμότητας από το περιβάλλοντα χώρο (δεξιά)

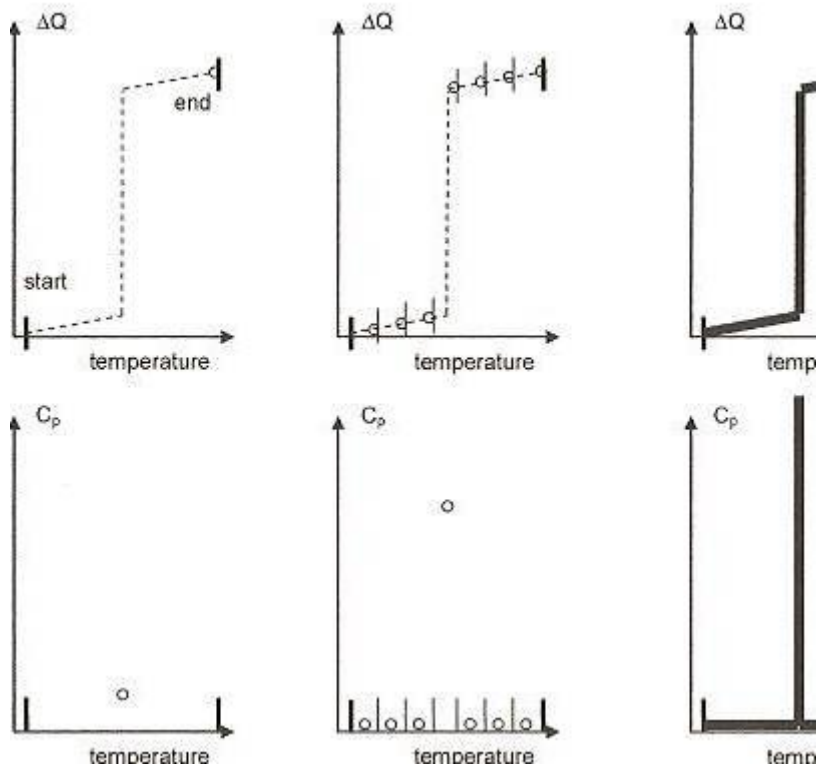
Ένα πλεονέκτημα που παρουσιάζει το πρώτο είδος θερμιδόμετρου, από αυτά που αναφέρθηκαν παραπάνω, είναι ότι δεν απαιτείται βαθμονόμηση. Από την άλλη μεριά, αυτό είναι κατάλληλο μόνο για υπολογισμούς θέρμανσης, σε αντίθεση με το δεύτερο είδος θερμιδόμετρου με τη θερμική αντίσταση όπου υπάρχει η δυνατότητα μέτρησης και κατά την ψύξη όταν η θερμοκρασία περιβάλλοντος είναι χαμηλότερη από τη θερμοκρασία του δείγματος.

Υπάρχουν διάφοροι τρόποι λειτουργίας θερμιδόμετρων ώστε να προσδιοριστεί η ικανότητα θερμοαποθήκευσης ενός δείγματος στο θερμοκρασιακό διάστημα που μας ενδιαφέρει. Οι τρόποι λειτουργίας διαφέρουν στην ανάλυση των δεδομένων σχετικά με τη θερμότητα που παρέχεται στο δείγμα και την αντίστοιχη μεταβολή της θερμοκρασίας:

- Τρόπος λειτουργίας ανά διάστημα: Η θέρμανση ή η ψύξη του δείγματος λαμβάνει χώρα μεταξύ του αρχικού και του τελικού σημείου στο διάστημα θερμοκρασιών που μας ενδιαφέρει, όπως φαίνεται αριστερά στην εικόνα 2 με το σύμβολο «|».

$$\Delta Q = \int_{T_{start}}^{T_{end}} C_p dT = C_p \cdot \Delta T = C_p \cdot (T_{end} - T_{start}) \quad (8)$$

Είναι σημαντικό το δείγμα να είναι ισοθερμικό στην αρχική και την τελική θερμοκρασία, γιατί σε αντίθετη περίπτωση οι δύο αυτές καταστάσεις δεν θα είναι σαφώς ορισμένες και η παρεχόμενη θερμότητα δεν προσδιορίζεται σωστά. Η θερμότητα που προσδίδεται ή απομακρύνεται από το δείγμα για τη μεταβολή της θερμοκρασίας του υπολογίζεται με μεγάλη ακρίβεια, όμως η θερμοκρασιακή ανάλυση της αποθηκευμένης θερμότητας είναι πολύ μικρής ακρίβειας. Η τιμή της θερμοχωρητικότητας προσδιορίζεται ως μια μέση τιμή όλου του υπό μελέτη διαστήματος. Η εικόνα 2 παρουσιάζει τον τρόπο λειτουργίας ανά διαστήματα για την περίπτωση υλικού με συγκεκριμένη θερμοκρασία τήξης και όχι για υλικό το οποίο τήκεται σε ένα εύρος θερμοκρασιών.



Εικόνα 2: Δεδομένα για τον τρόπο λειτουργίας ανά διάστημα(αριστερά), το βηματικό τρόπο λειτουργίας(στο κέντρο), και το δυναμικό τρόπο(δεξιά) για υλικό με συγκεκριμένο σημείο τήξης.

- Βηματικός τρόπος λειτουργίας: Η θέρμανση ή η ψύξη του δείγματος πραγματοποιείται όπως και στον τρόπο λειτουργίας ανά διάστημα, αλλά

τόρα το διάστημα θερμοκρασιών που μας ενδιαφέρει χωρίζεται σε μικρότερα διαστήματα, τα οποία ονομάζονται «βήματα» και μελετώνται με την ίδια τεχνική. Με αυτόν τον τρόπο αυξάνεται η ακρίβεια της θερμοκρασιακής ανάλυσης της αποθηκευμένης θερμότητας. Ο βαθμός της ανάλυσης εξαρτάται από το ύψος των θερμοκρασιακών βημάτων, αλλά η αρχική και η τελική κατάσταση του δείγματος σε κάθε βήμα πρέπει πάλι να είναι ισοθεμική, γιατί διαφορετικά θα παρουσιαστούν σφάλματα στις μετρήσεις της θερμότητας συναλλαγής.

- Δυναμικός τρόπος λειτουργίας: Το διάστημα θερμοκρασιών που μελετάται σαρώνεται από συνεχή θέρμανση ή ψύξη σύμφωνα με τη σχέση:

$$dQ = \frac{dQ}{dT} \cdot dT = C_p \cdot dT \quad (9)$$

Ο ρυθμός θέρμανσης ή ψύξης σε αυτή την περίπτωση θα πρέπει να είναι τόσο αργός ώστε να εξασφαλίζεται θερμοδυναμική ισορροπία στο εσωτερικό του δείγματος. Αν αυτό δεν συμβεί, η θερμότητα που παρέχεται κάθε φορά (ίση με τη μεταβολή της ενθαλπίας ΔH , εξίσωση 5) δεν μπορεί να διατεθεί για τη μέτρηση της θερμοκρασίας. Πολύ υψηλός ρυθμός θέρμανσης ή ψύξης προκαλεί σημαντικά σφάλματα στα δεδομένα της θερμότητας που αποθηκεύεται ως μια συνάρτηση της θερμοκρασίας. Η ανάλυση των δεδομένων περιορίζεται μόνο από το σύστημα καταγραφής δεδομένων.

Από τα δεδομένα για την θερμότητα που παρέχεται στο δείγμα και την αντίστοιχη μεταβολή θερμοκρασίας, μπορεί να υπολογιστεί η θερμοχωρητικότητα. Στην πραγματικότητα, στην περίπτωση δείγματος με συγκεκριμένη θερμοκρασία τήξης η θερμοχωρητικότητα, που είναι η πρώτη παράγωγος της θερμότητας που αποθηκεύεται ως προς τη θερμοκρασία, θα είναι άπειρη. Επίσης, για υλικά τα οποία αλλάζουν φάση σε διάστημα θερμοκρασιών, και όχι σε μια συγκεκριμένη θερμοκρασία, δεν είναι δυνατό να γίνει διάκριση μεταξύ του θερμοκρασιακού εύρους όπου λαμβάνει χώρα η τήξη και αυτού στο οποίο αποθηκεύεται αισθητή θερμότητα. Γι' αυτούς τους λόγους, είναι προτιμότερο να ακολουθείται πιστά ο ορισμός και η χρήση της θερμοχωρητικότητας να γίνεται μέσω αυτού.

Η εικόνα 2 παρουσιάζει δεδομένα για την περίπτωση δείγματος με συγκεκριμένο σημείο τήξης και στις τρεις μεθόδους λειτουργίας που αναφέρθηκαν νωρίτερα, ανά διάστημα(αριστερά), βηματική(κέντρο) και δυναμική(δεξιά). Παρατηρούμε ότι η συνολική θερμότητα που παρέχεται στο δείγμα σε όλο το διάστημα που μελετάμε, προκύπτει προσθέτοντας την θερμότητα που παρέχεται σε κάθε επιμέρους διάστημα και είναι ίδια και στους τρεις τρόπους λειτουργίας, όπως φαίνεται στην πρώτη σειρά διαγραμμάτων του σχήματος. Αντίθετα, η ανάλυση των δεδομένων αυξάνεται από τα αριστερά προς τα δεξιά. Η δραματική επίδραση της ανάλυσης στον προσδιορισμό της θερμοχωρητικότητας φαίνεται στα διαγράμματα της δεύτερης σειράς. Είναι εμφανές ότι ο τρόπος λειτουργίας ανά διάστημα δίνει τη χειρότερη ανάλυση, αφού σε αυτή την περίπτωση η τιμή της θερμοχωρητικότητας υπολογίζεται ως μια μέση τιμή σε όλο το διάστημα μελέτης αγνοώντας τις μεταβολές που αυτή υφίσταται εξαιτίας της αλλαγής φάσης. Μεταξύ της βηματικής και της δυναμικής μεθόδου δεν υπάρχουν σημαντικές διαφορές στο εύρος αποθήκευσης αισθητής θερμότητας. Κατά την αλλαγή φάσης, το πλάτος του διαστήματος των μετρήσεων επηρεάζει σημαντικά τη μέγιστη τιμή της θερμοχωρητικότητας. Η επίδραση αυτή είναι εντονότερη όταν αναλύονται καθαρές ουσίες με συγκεκριμένο

σημείο τήξης, ενώ μικρότερη είναι η επίδραση για τα περισσότερα PCM που τήκονται σε ένα εύρος θερμοκρασιών.

Λαμβάνοντας υπόψη όσα αναφέρθηκαν, για την ορθή διεξαγωγή μετρήσεων θα πρέπει να τηρούνται τρεις βασικές αρχές:

1. Το δείγμα θα πρέπει να είναι αντιπροσωπευτικό του υλικού που θα μελετηθεί. Θα πρέπει δηλαδή να είναι μεγαλύτερο από τις τυπικές ανομοιογένειες που παρουσιάζει το υλικό ώστε να τις συμπεριλαμβάνει.
2. Σωστός προσδιορισμός της συναλλασσόμενης θερμότητας και της θερμοκρασίας του δείγματος, ο οποίος εξασφαλίζεται με τη διαδικασία της βαθμονόμησης χρησιμοποιώντας πρότυπα υλικά με γνωστά σημεία τήξης. Αν η μέτρηση πρέπει να είναι μεγάλης ακρίβειας, η βαθμονόμηση θα πρέπει να γίνεται ακριβώς πριν ή μετά τη μέτρηση του δείγματος.
3. Το δείγμα θα πρέπει να βρίσκεται σε θερμοδυναμική ισορροπία. Αυτό σημαίνει, πρώτον, ότι το δείγμα πρέπει να είναι ισοθερμικό, αλλιώς η ροή θερμότητας δεν θα μπορεί να αποδοθεί σε μια ενιαία θερμοκρασία, και συνεπώς είτε η μέτρηση θα πρέπει να γίνεται με αργό ρυθμό είτε το δείγμα να μην είναι πολύ μεγάλο. Όμως, αυτό μπορεί να έρθει σε σύγκρουση με την ανάγκη για ένα αρκετά μεγάλο δείγμα ώστε να είναι και αντιπροσωπευτικό του υπό μελέτη υλικού. Δεύτερον, η θερμοδυναμική ισορροπία προϋποθέτει ότι το δείγμα βρίσκεται σε ισορροπία αντίδρασης. Διαφορετικά, η ενθαλπία στη θερμοκρασία που μετρείται δεν θα έχει καθορισμένη τιμή και ούτε οι μεταβολές της ενθαλπίας θα έχουν προσδιοριστεί. Όσον αφορά την ισορροπία αντίδρασης, υπάρχουν αρκετές περιπτώσεις που δημιουργούνται προβλήματα όπως οι πολύ αργές αντιδράσεις καθώς και η εμφάνιση φαινομένων υπόψυξης και άλλων ασταθών καταστάσεων.

3.3 Προβλήματα που παρουσιάζονται κατά την μέτρηση των ιδιοτήτων των PCM

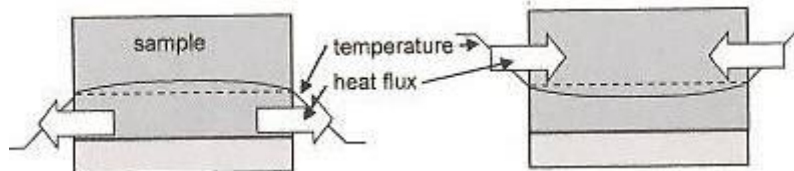
Εκτός από τις βασικές αρχές που συνοψίστηκαν παραπάνω και ισχύουν γενικά για όλα τα υλικά, τα PCM εμφανίζουν επιπλέον προβλήματα εξαιτίας της υψηλής ενθαλπίας αλλαγής φάσης.

Ως προς την επιλογή αντιπροσωπευτικού δείγματος, το πρόβλημα που προκύπτει εντοπίζεται στην εμφάνιση του φαινομένου της υπόψυξης. Η υπόψυξη εξαρτάται από το μέγεθος του δείγματος, και έτσι η επιλογή του μεγέθους γίνεται ανάλογα με την εφαρμογή όταν αυτό είναι δυνατό.

Ως προς το σωστό προσδιορισμό της συναλλασσόμενης θερμότητας και της θερμοκρασίας του δείγματος, τα PCM δίνουν μεγάλο σήμα στο θερμοκρασιακό εύρος που λιώνει το δείγμα, και μικρό εκτός αυτού. Ως εκ τούτου, η βαθμονόμηση θα πρέπει να γίνεται για υψηλά σήματα.

Ως προς τη θερμοδυναμική ισορροπία του δείγματος, η μέτρηση των ιδιοτήτων στα PCM μπορεί να προκαλέσει σοβαρά προβλήματα. Η απαίτηση για ισορροπία της αντίδρασης παραβιάζεται σε περιπτώσεις εμφάνισης υπόψυξης στο δείγμα, ή αν κατά τη διάρκεια της ψύξης σχηματιστούν με αργό ρυθμό κρύσταλλοι.

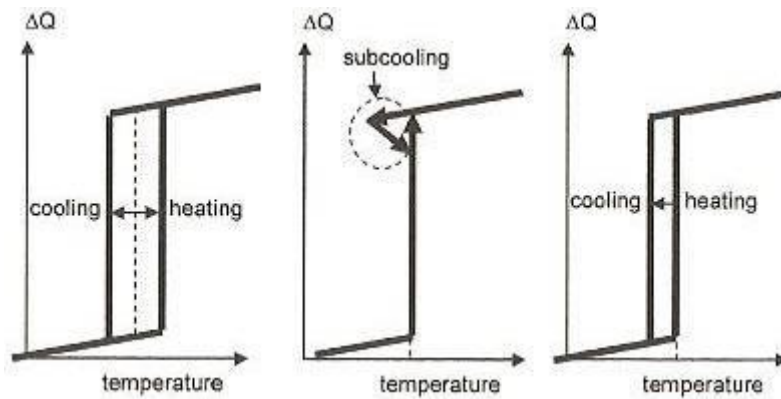
Αυτό σημαίνει ότι ο ρυθμός θέρμανσης ή ψύξης θα πρέπει να είναι μικρός. Επίσης, για να επιτευχθεί ισοθερμικό δείγμα θα πρέπει η αλλαγή φάσης να διαρκέσει μεγάλο χρονικό διάστημα, εξαιτίας των μεγάλων ποσών θερμότητας και της μικρής θερμικής αγωγιμότητας που παρουσιάζουν συνήθως τα PCM. Αν τα παραπάνω δεν γίνουν κατανοητά, τότε θα εμφανιστούν σημαντικά σφάλματα όπως δείχνει και η εικόνα 3.



Εικόνα 3: Αριστερά: Προφίλ της θερμοκρασίας σε μέτρηση ψύξης για υλικό που αποθηκεύει μόνο αισθητή θερμότητα(- -) και για PCM κατά την αλλαγή φάσης(---). Δεξιά: Ομοίως σε μέτρηση θέρμανσης

Όταν η θερμοκρασία του δείγματος μετρηθεί στην επιφάνειά του, όπως γίνεται συνήθως, η θερμότητα που απελευθερώνεται ή παρέχεται στο δείγμα αποδίδεται σε λάθος θερμοκρασία, πολύ χαμηλή κατά την ψύξη και πολύ υψηλή κατά τη θέρμανση. Το φαινόμενο αυτό περιορίζεται σημαντικά εκτός του θερμοκρασιακού εύρους τήξης, αφού τότε λαμβάνει χώρα μόνο η αποθήκευση αισθητής θερμότητας. Ενώ τα περισσότερα θερμοδόμετρα έχουν κατασκευαστεί για να δίνουν ακριβή αποτελέσματα για ποσά αισθητής θερμότητας πρότυπων υλικών, σημαντική διαφοροποίηση μπορεί να παρατηρηθεί στην περιοχή τήξης των PCM λόγω της υψηλής ενθαλπίας αλλαγής φάσης. Στις περισσότερες περιπτώσεις, οι μέθοδοι ανά διάστημα και ανά βήματα δεν θεωρούνται κρίσιμοι για την εμφάνιση διαφορετικών αποτελεσμάτων, καθώς επιτυγχάνονται ισοθερμικές συνθήκες όταν περιμένουμε για αρκετά μεγάλο χρονικό διάστημα. Στον δυναμικό τρόπο λειτουργίας, όπου πολλά σημεία δεδομένων βρίσκονται στο θερμοκρασιακό εύρος της τήξης ή της στερεοποίησης των PCM, παρατηρούνται διαφορές στα ληφθέντα αποτελέσματα (εικόνα 4 αριστερά). Το φαινόμενο αυτό ονομάζεται υστέρηση, και όταν οφείλεται μόνο στις συνθήκες μέτρησης καλείται φαινομενική υστέρηση.

Υπάρχουν πολλοί λόγοι που προκαλούν υστέρηση σε ένα δείγμα. Ο πιο συνηθισμένος είναι η εμφάνιση του φαινομένου της υπόψυξης. Η υπόψυξη θα οδηγήσει σε διαφορετικά αποτελέσματα για τη θέρμανση και τη ψύξη, χωρίς ωστόσο μετατόπιση των αποτελεσμάτων σε υψηλότερες θερμοκρασίες στη θέρμανση και σε χαμηλότερες στη ψύξη. Η υπόψυξη περιορίζεται στην περιοχή θερμοκρασιών όπου ξεκινά η στερεοποίηση όπως φαίνεται στην εικόνα 4. Μία άλλη αιτία υστέρησης είναι όταν η λανθάνουσα θερμότητα απελευθερώνεται πολύ αργά κατά την ψύξη, επειδή π.χ. το κρυσταλλικό πλέγμα σχηματίζεται με πολύ αργό ρυθμό ή απαιτούνται διαδικασίες διάχυσης για την ομογενοποίηση του δείγματος. Η θερμοκρασία του δείγματος στη συνέχεια μειώνεται κάτω από τη θερμοκρασία τήξης. Κατά την τήξη όμως δεν παρατηρούνται παρόμοια αποτελέσματα (εικόνα 4, δεξιά). Μία άλλη πιθανή αιτία υστέρησης, είναι όταν κατά τη στερεοποίηση το δείγμα σχηματίζει μια διαφορετική στερεή φάση από αυτή που υπήρχε στην αρχή της τήξης, π.χ. μια διαφορετική κρυσταλλική δομή.



Εικόνα 4: Αριστερά: Φαινομενική υστέρηση προκαλούμενη από μη ισοθερμικές συνθήκες. Κέντρο: Πραγματική υστέρηση προκαλούμενη από την υπόψυξη. Δεξιά: Πραγματική υστέρηση λόγω αργού ρυθμού απελευθέρωσης θερμότητας.

3.4 Προβλήματα στη παρουσίαση δεδομένων για PCM

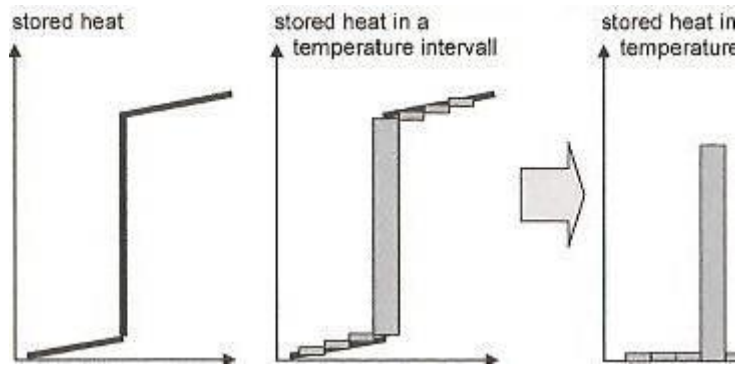
Σε μια περιοχή θερμοκρασιών όπου ένα υλικό δεν υπόκειται σε αλλαγή φάσης, αποθηκεύει μόνο αισθητή θερμότητα, και η ικανότητά του αυτή στην αποθήκευση θερμότητας χαρακτηρίζεται μόνο από έναν αριθμό: τη θερμοχωρητικότητα. Η θερμοχωρητικότητα συνήθως παραμένει σταθερή μέσα σε θερμοκρασιακό εύρος των 10K. Όμως, όταν ένα υλικό αλλάζει φάση, η κατάσταση είναι πιο περίπλοκη και για την περιγραφή της απαιτούνται περισσότεροι αριθμοί. Όσον αφορά τα PCM, τέσσερις τιμές μας ενδιαφέρουν συνήθως:

- Η θερμοκρασία αλλαγής φάσης
- Η ενθαλπία αλλαγής φάσης
- Η θερμοχωρητικότητα στη στερεή κατάσταση
- Η θερμοχωρητικότητα στην υγρή κατάσταση

Αυτές οι ιδιότητες όμως ορίζονται πλήρως μόνο για καθαρά υλικά, όπως το νερό που έχει συγκεκριμένο σημείο τήξης. Τα περισσότερα PCM, ωστόσο, είναι μίγματα υλικών και έτσι αυτά αντί για μια συγκεκριμένη θερμοκρασία τήξης έχουν μια θερμοκρασιακή περιοχή μέσα στην οποία τήκονται. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα να μην μπορούν να διαχωριστούν η αισθητή από τη λανθάνουσα θερμότητα. Μέχρι πρόσφατα, ως θερμοκρασία τήξης λαμβανόταν η θερμοκρασία έναρξης ή η μέγιστη θερμοκρασία από την καμπύλη της τήξης, αλλά η πρακτική αυτή απέχει πολύ από την πραγματικότητα. Αν ένα PCM έχει ένα θερμοκρασιακό εύρος τήξης πολλών K, αλλά οι πίνακες δεδομένων δίνουν ένα συγκεκριμένο σημείο τήξης, αυτό μπορεί να οδηγήσει σε σημαντικά σφάλματα κατά το σχεδιασμό ενός συστήματος.

Ο τρόπος αντιμετώπισης αυτού του προβλήματος ανάγεται στον αρχικό στόχο: την περιγραφή της αποθήκευσης θερμότητας. Αυτό που είναι απαραίτητο είναι να εκφράσουμε τη θερμότητα που αποθηκεύεται ως μια συνάρτηση της θερμοκρασίας, η οποία μάλιστα αναφέρεται μόνο στο πραγματικό πρόβλημα της αποθήκευσης και της μεταφοράς θερμότητας αποφεύγοντας τον ορισμό μιας συγκεκριμένης θερμοκρασίας τήξης, μιας σταθερής θερμοχωρητικότητας που ίσως δεν υπάρχει, καθώς και τον διαχωρισμό μεταξύ αισθητής και λανθάνουσας θερμότητας. Ο υπολογισμός της αποθηκευμένης θερμότητας συναρτήσει της

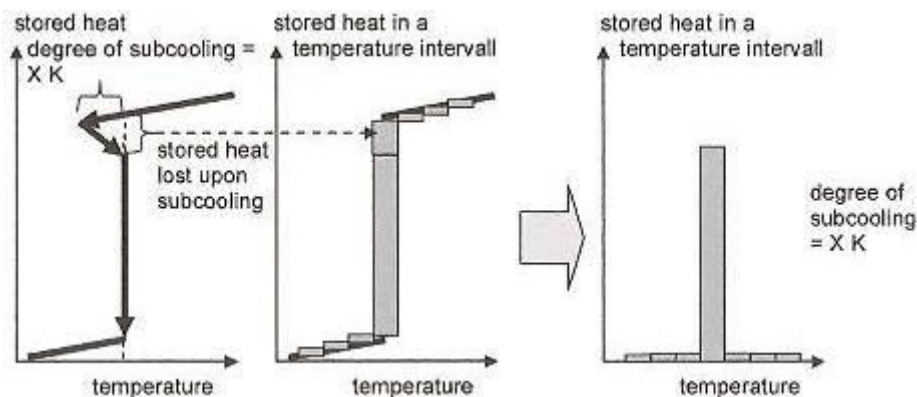
θερμοκρασίας σε δοσμένα διαστήματα θερμοκρασιών μπορεί να γίνει όπως δείχνει η εικόνα 5 από την θερμότητα που αποθηκεύεται ή την μεταβολή της ενθαλπίας.



Εικόνα 5: Καθορισμός της θερμότητας που αποθηκεύεται ως συνάρτηση της θερμοκρασίας σε δεδομένα θερμοκρασιακά διαστήματα.

Άλλο ένα πρόβλημα στην παρουσίαση δεδομένων αποτελεί το φαινόμενο της υστέρησης (εικόνα 4, δεξιά). Στην περίπτωση αυτή, όπως έχει ήδη αναφερθεί, από τις μετρήσεις προκύπτουν διαφορετικά δεδομένα κατά τη θέρμανση και τη ψύξη. Υστέρηση μπορεί να δημιουργηθεί εξαιτίας της διαδικασίας της μέτρησης όταν ο ρυθμός θέρμανσης ή ψύξης είναι πολύ υψηλός, αλλά μπορεί επίσης η υστέρηση να είναι μια ιδιότητα του υλικού. Ως εκ τούτου, και επειδή δεν είναι σωστό να επιλέγουμε μόνο τα δεδομένα από τη θέρμανση ή την ψύξη, συνίσταται να δίνεται η αποθηκευμένη θερμότητα συναρτήσει της θερμοκρασίας σε δοσμένα θερμοκρασιακά διαστήματα τόσο για τη θέρμανση όσο και για τη ψύξη.

Τέλος, ένα άλλο πρόβλημα στην παρουσίαση δεδομένων στα PCM, είναι η εμφάνιση του φαινομένου της υπόψυξης. Η υπόψυξη είναι ένα αρκετά συνηθισμένο φαινόμενο, κατά το οποίο υπάρχουν διαφορετικές καταστάσεις στην ίδια θερμοκρασία τουλάχιστον για ένα θερμοκρασιακό εύρος. Κατά συνέπεια, είναι αδύνατο να βρεθεί η αποθηκευμένη θερμότητα ως μια μοναδική τιμή σε ένα διάστημα ακόμη κι αν αντιμετωπιστούν χωριστά η θέρμανση και η ψύξη. Επιπλέον, η υπόψυξη εξαρτάται από πολλούς παράγοντες, συμπεριλαμβανομένου και του μεγέθους του δείγματος, με αποτέλεσμα να μην μπορεί να προβλεφθεί. Η μόνη λύση είναι η απαλοιφή της υπόψυξης από τα δεδομένα της αποθηκευμένης θερμότητας συναρτήσει της θερμοκρασίας και η απόδοση ενός βαθμού υπόψυξης ως ξεχωριστή πληροφορία. Στην εικόνα 6 περιγράφεται αυτή η διαδικασία.



Εικόνα 6: Καθορισμός της θερμότητας που αποθηκεύεται ως συνάρτηση της θερμοκρασίας σε δεδομένα θερμοκρασιακά διαστήματα με εμφάνιση του φαινομένου της υπόψυξης

3.5 Τύποι θερμιδόμετρων και αρχές λειτουργίας τους

Οι συνηθέστεροι μέθοδοι που χρησιμοποιούνται για μέτρηση του σημείου τήξης, της ειδικής θερμοχωρητικότητας υπό σταθερή πίεση και της λανθάνουσας θερμότητας υγροποίησης είναι:

1. Συμβατική μέθοδος θερμιδομετρίας – Conventional calorimetry method
2. Διαφορική θερμική ανάλυση – Differential thermal analysis (DTA)
3. Διαφορική θερμιδομετρία σαρώσεως – Differential scanning calorimetry (DSC)
4. Μέθοδος T-history.

Το κύριο πλεονέκτημα των τριών πρώτων μεθόδων από αυτές που μόλις αναφέρθηκαν είναι η ακρίβεια των μετρούμενων μεγεθών, ενώ τα μειονεκτήματά τους μπορούν να συνοψισθούν στα εξής:

- Το δείγμα που χρησιμοποιείται είναι πολύ μικρό, γεγονός που είναι αντίθετο με τη γνώση ότι ορισμένες ιδιότητες των PCM επηρεάζονται από το μέγεθος του δείγματος ή από το αν είναι συσκευασμένο ή όχι. Επιπλέον, αν το υλικό είναι μη ομογενές δεν μπορεί να επιλεγεί εύκολα δείγμα με αξιόπιστο τρόπο.
- Σε μια μέτρηση δεν μπορούν να μετρηθούν ταυτόχρονα πολλά δείγματα αλλά πρέπει να επαναληφθεί το πείραμα τόσες φορές όσες και ο αριθμός των δειγμάτων.
- Ο εξοπλισμός που απαιτείται είναι σχετικά πολύπλοκος και μεγάλου κόστους.

Όσον αφορά τη μέθοδο T-history, τα πλεονεκτήματά της είναι η απλότητα και το χαμηλό κόστος του εξοπλισμού, το συγκριτικά με τις άλλες μεθόδους μεγάλο μέγεθος δείγματος, η ταυτόχρονη μέτρηση πολλών δειγμάτων σε ένα πείραμα καθώς και η οπτική παρατήρηση του φαινομένου. Το μειονέκτημα της μεθόδου T-history είναι ότι το σφάλμα των μετρήσεων έχει άμεση σχέση με την προσεκτική κατασκευή της διάταξης και τον εξοπλισμό που χρησιμοποιείται καθώς και τη διεξαγωγή του πειράματος.

3.6 Διαφορική θερμιδομετρία σαρώσεως-DSC

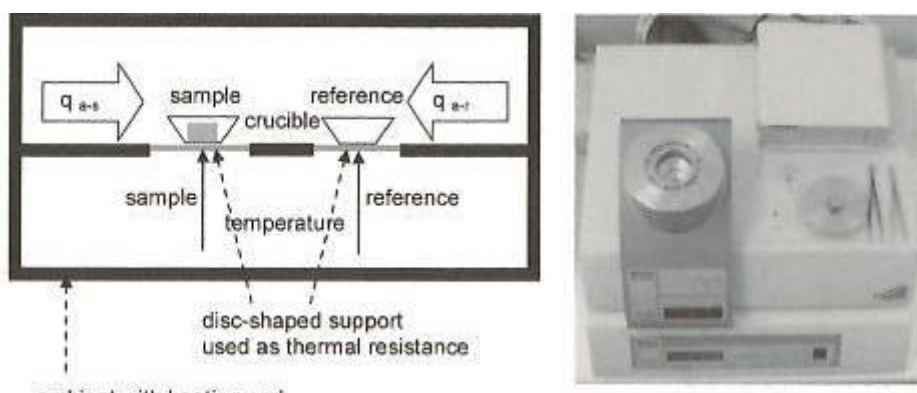
3.6.1 Δυναμική μέθοδος

Η διαφορική θερμιδομετρία σαρώσεως αποτελεί ένα είδος θερμιδομετρίας κατά το οποίο ένα θερμοκρασιακό εύρος εξετάζεται σημείο προς σημείο. Εκτός από το δείγμα που μελετάται, χρησιμοποιείται και ένα δείγμα αναφοράς που υπόκειται στην ίδια θερμοκρασιακή φόρτιση. Το δείγμα αναφοράς χρησιμοποιείται για να καθορίσει τη θερμότητα που αποθηκεύεται στο υπό μελέτη δείγμα από τη διαφορά στα μεταξύ τους σήματα. Το πλεονέκτημα αυτής της μεθόδου είναι η μεγαλύτερη ακρίβεια στον προσδιορισμό της ροής θερμότητας μέσα στο δείγμα.

Τα θερμιδόμετρα σαρώσεως μπορούν να κατασκευαστούν με βάση τις δύο αρχές λειτουργίας που φαίνονται στην εικόνα 1, δηλαδή ως θερμιδόμετρα εξισορρόπησης ενέργειας και ως θερμιδόμετρα συναλλαγής θερμότητας (power

compensating and heat exchanging calorimeters). Τα θερμιδόμετρα εξισορρόπησης ενέργειας δεν είναι πολύ διαδεδομένα. Αυτά χρησιμοποιούν θερμαντήρες ηλεκτρικών αντιστάσεων για να αντισταθμίσουν τις θερμοκρασιακές διαφορές μεταξύ του μελετώμενου και του δείγματος αναφοράς. Αντίθετα, τα θερμιδόμετρα συναλλαγής θερμότητας, που ονομάζονται και θερμιδόμετρα ροής θερμότητας (hf-DSC), χρησιμοποιούνται πιο συχνά. Αυτά με τη βοήθεια μιας θερμικής ηλεκτρικής αντίστασης R_{th} προσδιορίζουν τη διαφορά στη θερμότητα που συναλλάσσεται μεταξύ του περιβάλλοντος και του μελετώμενου δείγματος, και μεταξύ του περιβάλλοντος και του δείγματος αναφοράς. Στα θερμιδόμετρα ροής θερμότητας η ηλεκτρική αντίσταση είναι είτε κυλινδρικής είτε δισκοειδούς μορφής. Στην πρώτη περίπτωση η ροή θερμότητας γίνεται αντιληπτή και μετριέται μέσω της επιφάνειας των κυλινδρικών δειγμάτων, ενώ στη δεύτερη περίπτωση μέσω του δισκοειδούς υποστηρίγματος.

Η εικόνα 7 δείχνει ένα τυπικό θερμιδόμετρο ροής θερμότητας δισκοειδούς μορφής με δύο χοάνες, μία για το μελετώμενο δείγμα και μία για το δείγμα αναφοράς. Η παροχή ή η εξαγωγή θερμότητας από το δείγμα πραγματοποιείται μεταβάλλοντας τη θερμοκρασία του περιβάλλοντος του δείγματος με το χρόνο. Κατά τη θέρμανση αυτό επιτυγχάνεται μέσω μιας ηλεκτρικά θερμαινόμενης εστίας, και κατά την ψύξη με τη βοήθεια μιας ψυκτικής συσκευής συμπίεσης ή με υγρό άζωτο. Συνήθως, οι μετρήσεις πραγματοποιούνται στα πλαίσια της δυναμικής λειτουργίας, γι' αυτό και το περιβάλλον θερμαίνεται ή ψύχεται με σταθερό ρυθμό. Όταν η θερμοκρασία του περιβάλλοντος μεταβάλλεται, μετριέται η ροή θερμότητας στο δείγμα, η οποία προκύπτει ως αντίδραση στη θερμοκρασιακή διαφορά μεταξύ του δείγματος και του περιβάλλοντος.



Εικόνα 7: Σχηματικό διάγραμμα της μεθόδου hf-DSC και η εμπορική hf-DSC

Για την ποσοτική αξιολόγηση της μεθόδου είναι απαραίτητη η διεξαγωγή μιας σειράς μετρήσεων. Όπως φαίνεται στην εικόνα 7, σε αυτές τις μετρήσεις συνήθως η χοάνη του δείγματος αναφοράς είναι άδεια. Αυτό γίνεται με σκοπό την εξάλειψη της θερμικής επίδρασης και των θερμικών απωλειών της χοάνης, έτσι ώστε το τελικό σήμα να οφείλεται κυρίως στο μετρούμενο δείγμα. Με άλλα λόγια, χρησιμοποιώντας αυτή τη διάταξη αυξάνεται η ακρίβεια των μετρήσεων της ροής θερμότητας στο δείγμα περιορίζοντας την επίδραση της χοάνης. Η μαθηματική διερεύνηση της διαδικασίας που ακολουθεί, εξηγεί πλήρως τα συμπεράσματα αυτά. Κατά τη διερεύνηση αυτή, οι αναφορές στο μελετώμενο δείγμα (sample-s) και στο δείγμα αναφοράς (reference-r) παραπέμπουν στην αντίστοιχη χοάνη μαζί με το περιεχόμενό της, εκτός αν αναφέρεται διαφορετικά. Λόγω της κατασκευής του DSC, η πλευρά του

υπό μελέτη δείγματος και αυτή του δείγματος αναφοράς παρουσιάζουν συμμετρική θερμική αγωγιμότητα ως προς το περιβάλλον (ambient-a), έτσι ώστε η ροή θερμότητας μεταξύ των δύο δειγμάτων και του περιβάλλοντος να είναι ανάλογη της θερμοκρασιακής διαφοράς τους:

$$\dot{Q}_{a-s} = \frac{1}{R_{th}} \cdot (T_a - T_s) \quad \text{και} \quad \dot{Q}_{a-r} = \frac{1}{R_{th}} \cdot (T_a - T_r) \quad (10)$$

Η διαφορά των δύο ροών θερμότητας είναι:

$$\dot{Q}_{a-s} - \dot{Q}_{a-r} = \frac{1}{R_{th}} \cdot (T_a - T_s) - \frac{1}{R_{th}} \cdot (T_a - T_r) = \frac{1}{R_{th}} \cdot (T_r - T_s) \quad (11)$$

Η παραπάνω σχέση δείχνει ότι η ροή θερμότητας είναι ανάλογη με τη θερμοκρασιακή διαφορά μεταξύ των δύο δειγμάτων, και δεν επηρεάζεται καθόλου από τη θερμοκρασία του περιβάλλοντος. Η ευαισθησία του μετρητικού οργάνου ορίζεται ως ο λόγος του μετρούμενου σήματος προς την τιμή που θα καθοριστεί, δηλαδή στη συγκεκριμένη περίπτωση είναι ο λόγος της διαφοράς των θερμοκρασιών προς τη ροή θερμότητας. Γενικά, υποστηρίζεται ότι όσο μεγαλύτερο είναι το σήμα που μετριέται τόσο μεγαλύτερη είναι και η ευαισθησία του οργάνου. Σύμφωνα με την εξίσωση 10 η ευαισθησία του DSC στη δυναμική λειτουργία ισούται με τη θερμική αντίσταση R_{th} . Πρόκειται λοιπόν για μια ιδιότητα και ως εκ τούτου εξαρτάται από το σχεδιασμό του συστήματος και όχι από τις παραμέτρους της μέτρησης. Η μονάδα μέτρησης της R_{th} και επομένως και της ευαισθησίας είναι K/W. Πολλές φορές όμως χρησιμοποιούνται και οι μονάδες mK/mW και $\mu\text{V}/\text{mW}$, όταν μετριέται η διαφορά δυναμικού των θερμοστοιχείων και όχι η θερμοκρασιακή διαφορά.

Υποθέτοντας ότι οι χοάνες και το περιεχόμενό τους είναι ισοθερμικά, θα ισχύει:

$$\dot{Q}_{a-s} = \frac{d}{dt} Q_s = \frac{dT_s}{dt} \cdot C_s \quad \text{και} \quad \dot{Q}_{a-r} = \frac{d}{dt} Q_r = \frac{dT_r}{dt} \cdot C_r \quad (12)$$

Θεωρώντας ότι αποθηκεύεται μόνο αισθητή θερμότητα με ελάχιστη αλλαγή της θερμοχωρητικότητας, ο ρυθμός θέρμανσης του δείγματος εξισώνεται με αυτόν του περιβάλλοντος β :

$$\beta = \frac{dT_s}{dt} = \frac{dT_r}{dt} = \frac{dT_a}{dt} \quad (13)$$

Για να απλοποιηθούν οι υπολογισμοί, η διαδικασία εκτίμησης προσεγγίζεται σε γενικές γραμμές με αυτό τον τρόπο. Όμως μπορεί να οδηγήσει σε σημαντικά σφάλματα στον υπολογισμό της θερμοχωρητικότητας c_p και της ενθαλπίας h συναρτήσει της θερμοκρασίας, αφού δεν ισχύει κατά τη διάρκεια της διαδικασίας της τήξης.

Από τις εξισώσεις 11 έως 13 συνεπάγεται ότι:

$$\dot{Q}_{a-s} - \dot{Q}_{a-r} = \frac{1}{R_{th}} \cdot (T_r - T_s) = \beta \cdot (C_s - C_r) \quad (14)$$

Ως εκ τούτου, η μετρούμενη θερμοκρασιακή διαφορά είναι ανάλογη με τις θερμοχωρητικότητες των δύο δειγμάτων:

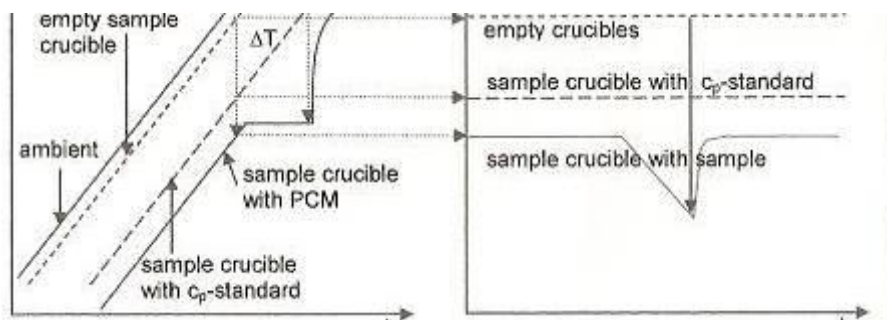
$$\Delta T = T_r - T_s = \beta \cdot R_{th} \cdot (C_s - C_r) \quad (15)$$

Αυτή είναι η βασική εξίσωση της δυναμικής μεθόδου DSC. Ο λόγος του μετρούμενου σήματος ΔT προς την καθορισμένη θερμοχωρητικότητα C είναι ίσος με $\beta \cdot R_{th}$, δηλαδή με το γινόμενο του ρυθμού θέρμανσης και της ευαισθησίας του θερμιδόμετρου. Ως εκ τούτου, μετρήσεις με μικρό ρυθμό θέρμανσης ή ψύξης θα έχουν ως αποτέλεσμα χαμηλή τιμή του λόγου της θερμοκρασιακής διαφοράς προς τη θερμοχωρητικότητα.

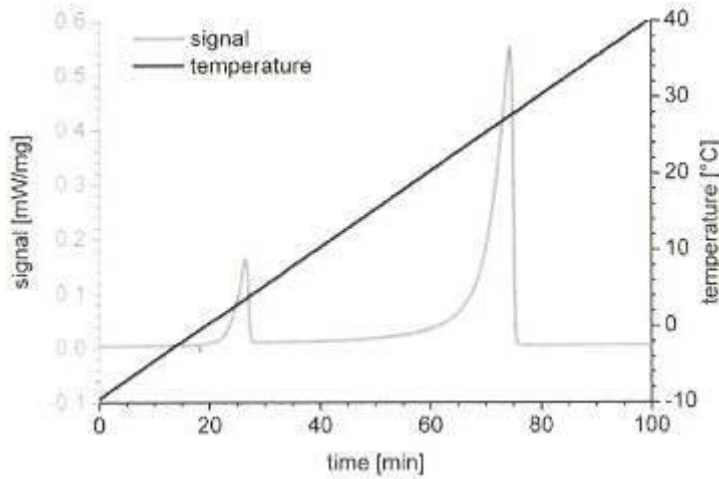
Εφαρμόζοντας τη μέθοδο DSC θέλουμε να υπολογίσουμε τη θερμότητα που αποθηκεύεται σε ένα δείγμα μέσω της εκτίμησης της θερμοχωρητικότητας. Γι' αυτό το λόγο η τιμή της R_{th} πρέπει να είναι γνωστή. Επειδή το ίδιο το σύστημα δεν μπορεί να τη μετρήσει απολύτως, ο καθορισμός της πραγματοποιείται μέσω βαθμονόμησης. Για τη βαθμονόμηση χρησιμοποιούνται υλικά με σαφώς καθορισμένες ιδιότητες, όπως η θερμοχωρητικότητα ή η ενθαλπία της αλλαγής φάσης. Έτσι, γνωρίζοντας την ιδιότητα αυτή και την αντίστοιχη τιμή του μετρούμενου σήματος ΔT από την εξίσωση 15 μπορεί να υπολογιστεί η ευαισθησία του μετρητικού οργάνου. Ανάλογα με τη βαθμονόμηση που επιλέγεται, θερμοχωρητικότητας ή ενθαλπίας, εφαρμόζονται και διαφορετικές διαδικασίες μέτρησης. Στην πραγματικότητα τις περισσότερες φορές, το επιθυμητό αποτέλεσμα καθορίζει τη διαδικασία μέτρησης, η οποία με τη σειρά της χρησιμοποιεί συγκεκριμένο είδος βαθμονόμησης.

Στη συνέχεια παρουσιάζεται μια τυπική διαδικασία μέτρησης και αξιολόγησης χρησιμοποιώντας τη βαθμονόμηση με γνωστή τη θερμοχωρητικότητα:

Ο υπολογισμός της θερμοχωρητικότητας ενός δείγματος με βάση τη βαθμονόμηση με γνωστό c_p περιλαμβάνει τρεις μετρήσεις του συστήματος. Η χοάνη του δείγματος αναφοράς και στις τρεις μετρήσεις παραμένει άδεια. Στο σχήμα 8 φαίνονται τα διαγράμματα της θερμοκρασίας και των καταγεγραμμένων σημάτων σε συνάρτηση με το χρόνο και για τις τρεις μετρήσεις θέρμανσης του υπό μελέτη δείγματος, το οποίο τήκεται σε καθορισμένη θερμοκρασία.



Εικόνα 8: Μετρήσεις θερμοκρασία σε πείραμα θέρμανσης με τη δυναμική μέθοδο



Εικόνα 9: Τυπικό σήμα κατά τη μέτρηση DSC με δυναμικό τρόπο

Συνήθως το θερμιδόμετρο DSC καταγράφει τη διαφορά δυναμικού των θερμοστοιχείων του μελετώμενου και του δείγματος αναφοράς. Έτσι, η ευαισθησία του συστήματος δίνεται συχνά σε $\mu\text{V}/\text{mW}$ αντί για mK/mW . Η εικόνα 9 δείχνει το σήμα από μια πραγματική μέτρηση ενός PCM. Σε σύγκριση με την περιοχή της αιχμής του σχήματος 8, φαίνεται ότι το λογισμικό αλλάζει αυτόματα το ίχνος του σήματος με τέτοιο τρόπο ώστε η ενδόθερμη επίδραση του δείγματος κατά τη θέρμανση να οδηγεί σε ένα ανερχόμενο ακρότατο. Αρχικά, η πρώτη μέτρηση πραγματοποιείται με άδειες τις χοάνες τόσο του υπό μελέτη δείγματος όσο και του δείγματος αναφοράς (εικόνα 8), δίνοντας:

$$\Delta T_{empty} = \beta \cdot R_{th} \cdot (C_{s,crucible} - C_{r,crucible}) \quad (16)$$

Στη συνέχεια επαναλαμβάνεται η μέτρηση με τη χοάνη του υπό μελέτη δείγματος να περιέχει πρότυπο γνωστού c_p , όπως ζαφείρι ή χαλκό, ενώ η χοάνη του δείγματος αναφοράς παραμένει κενή (εικόνα 8):

$$\Delta T_{standard} = \beta \cdot R_{th} \cdot ((C_{s,crucible} + C_{s,standard}) - C_{r,crucible}) \quad (17)$$

Η μέτρηση αυτή αποσκοπεί στον προσδιορισμό της αναλογικής σταθεράς $\beta \cdot R_{th}$ για τη βαθμονόμηση του συστήματος. Τέλος η μέτρηση εκτελείται για ακόμη μία φορά με το υπό μελέτη δείγμα μέσα στη χοάνη του (εικόνα 9):

$$\Delta T_{sample} = \beta \cdot R_{th} \cdot ((C_{s,crucible} + C_{s,sample}) - C_{r,crucible}) \quad (18)$$

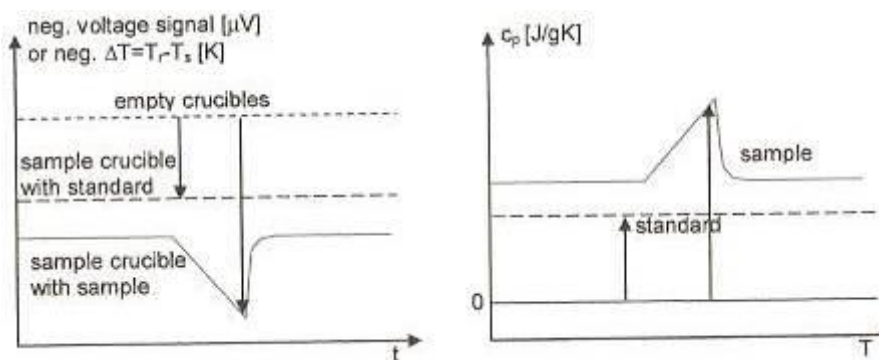
Κατά τη διαδικασία του υπολογισμού, η επίδραση των δύο χοανών που χρησιμοποιούνται εξαλείφεται λαμβάνοντας τις διαφορές μεταξύ των $\Delta T_{standard}$ και ΔT_{sample} με την ΔT_{empty} . Ακόμη, η βαθμονόμηση πραγματοποιείται λαμβάνοντας υπόψη τα σήματα από το υπό μελέτη δείγμα και από το πρότυπο. Λαμβάνοντας όλες τις μετρούμενες διαφορές σε μια εξίσωση προκύπτει η σχέση:

$$\frac{\Delta T_{sample} - \Delta T_{empty}}{\Delta T_{standard} - \Delta T_{empty}} = \frac{C_{sample}}{C_{standard}} = \frac{c_{p,sample} \cdot m_{sample}}{c_{p,standard} \cdot m_{standard}} \quad (19)$$

Γνωρίζοντας τις μάζες του δείγματος και του προτύπου καθώς και τη θερμοχωρητικότητα του προτύπου μπορούμε να υπολογίσουμε τη θερμοχωρητικότητα του δείγματος οποιαδήποτε χρονική στιγμή, όπως φαίνεται και στο σχήμα 10. Επειδή στα μετρητικά πειράματα θέρμανσης μεγαλύτερη θερμοχωρητικότητα έχει ως αποτέλεσμα μικρότερη διαφορά θερμοκρασίας, η ελάχιστη ακραία τιμή της θερμοκρασιακής διαφοράς που καταγράφεται αντιστοιχεί στη μέγιστη τιμή της θερμοχωρητικότητας.

Η μετατροπή μεταξύ του χρόνου και της θερμοκρασίας που φαίνεται στο σχήμα 10 γίνεται με άλλη βαθμονόμηση. Σε αυτή, πρότυπα υλικά με διαφορετικές θερμοκρασίες τήξης μετριοούνται με τον ίδιο ρυθμό θέρμανσης. Χρησιμοποιώντας τις γνωστές αυτές θερμοκρασίες τήξης των πρότυπων υλικών, η θερμοκρασιακή μεταβολή μεταξύ του περιβάλλοντος, η θερμοκρασία του οποίου καταγράφεται πάντα, και του δείγματος της χοάνης μπορεί να βαθμονομηθεί.

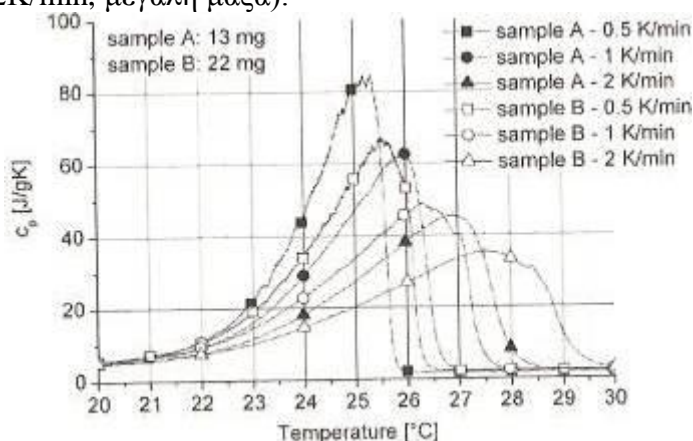
Σε αυτό το σημείο, όπου ολοκληρώθηκε η παρουσίαση της δυναμικής μεθόδου DSC με βαθμονόμηση προτύπου γνωστής θερμοχωρητικότητας, υπάρχουν κάποια σημαντικά σημεία στα οποία πρέπει να αναφερθούμε. Πρώτον, στη περίπτωση βαθμονόμησης με γνωστό το c_p , η ευαισθησία του μετρητικού οργάνου δεν υπολογίζεται ποτέ, αφού εξαιτίας της μαθηματικής προσέγγισης που ακολουθείται εξαλείφεται από την εξίσωση 19. Δεύτερον, είναι σημαντικό να σημειωθεί ότι στην εικόνα 8 παρουσιάζεται ένα ιδανικό παράδειγμα, στο οποίο το δείγμα έχει μια συγκεκριμένη θερμοκρασία τήξης και παραμένει ισοθερμικό καθώς τήκεται. Γι' αυτό παρατηρούμε ότι όταν η θερμοκρασία φθάσει στο σημείο τήξης, η χοάνη του δείγματος έχει σταθερή θερμοκρασία για κάποιο χρονικό διάστημα. Όμως, στην εικόνα 10 το διάγραμμα στα δεξιά δίνει μια περιοχή θερμοκρασιών στην οποία λαμβάνει χώρα η τήξη. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι συνήθως στον άξονα των θερμοκρασιών δεν χρησιμοποιείται η θερμοκρασία του υπό μελέτη δείγματος αλλά αυτή του δείγματος αναφοράς ή του περιβάλλοντος, η οποία μεταβάλλεται ακόμη και στην περίπτωση που το μελετώμενο δείγμα έχει σταθερή θερμοκρασία.



Εικόνα 10: Σήματα μετρήσεων σε διαφορετικές χρονικές στιγμές (αριστερά), η θερμοχωρητικότητα και η τιμή που υπολογίζεται για το δείγμα (δεξιά)

Η χρήση στον οριζόντιο άξονα της θερμοκρασίας του υπό μελέτη δείγματος αποφεύγεται καθώς στην περίπτωση αυτή δημιουργούνται ακόμη περισσότερα προβλήματα, όπως για παράδειγμα συμβαίνει σε πείραμα ψύξης εξαιτίας της

εμφάνισης του φαινομένου της υπόψυξης στο μελετώμενο δείγμα. Το γεγονός όμως ότι ακόμη κι όταν έχουμε μια συγκεκριμένη θερμοκρασία τήξης αυτή παρουσιάζεται ως εύρος θερμοκρασιών έχει μια άλλη σημαντική συνέπεια: σε πείραμα ψύξης το ακρότατο του σήματος θα εμφανίζεται σε χαμηλότερη θερμοκρασία και σε πείραμα θέρμανσης σε υψηλότερη. Η πραγματική θερμοκρασία τήξης θα βρίσκεται κάπου στο ενδιάμεσο. Δηλαδή, ακόμα κι αν το δείγμα είναι ισοθερμικό κατά τη διάρκεια της μέτρησης, θα υπάρξει φαινομενική υστέρηση στο αποτέλεσμα. Τρίτον, επειδή η μέτρηση πραγματοποιείται με σταθερό ρυθμό θερμότητας, κατά τη μέτρηση ενός PCM δεν επιτυγχάνεται ποτέ θερμοκή ισορροπία στο δείγμα. Αυτό μπορεί να οδηγήσει σε αποκλίσεις αρκετών K από την ενδεικνυόμενη θερμοχωρητικότητα του δείγματος σε σχέση με τη θερμοκρασία (Schneker and Stäger 1997). Πειραματικά, η απόκλιση αυτή μπορεί να μειωθεί χρησιμοποιώντας μικρότερους ρυθμούς θέρμανσης ή ψύξης ή μικρότερη μάζα δείγματος. Η εικόνα 11 δείχνει τα αποτελέσματα μετρήσεων που έγιναν στο ίδιο υλικό αλλά με διαφορετικές μάζες δείγματος και διαφορετικούς ρυθμούς θέρμανσης. Παρατηρείται ότι το τέλος της αλλαγής φάσης στις καμπύλες $c_p - T$ μετατοπίζεται από τους 26°C (0,5K/min, μικρή μάζα) στους 30°C (2K/min, μεγάλη μάζα).

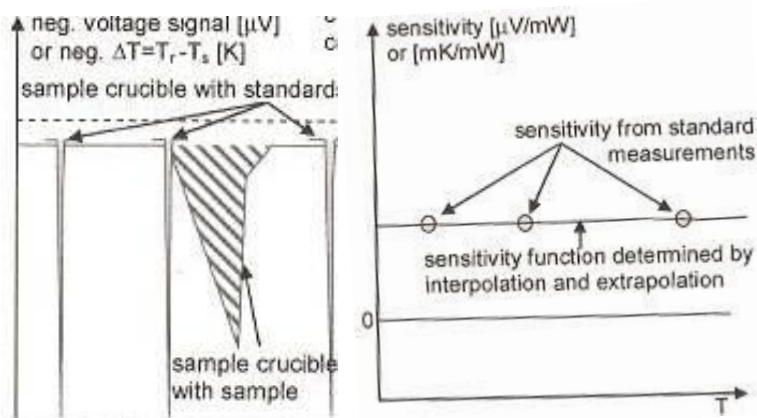


Εικόνα 11: Μέτρηση με δυναμική μέθοδο σε δύο δείγματα του ίδιου υλικού αλλά με διαφορετική μάζα και ρυθμό θέρμανσης το καθένα

Παρακάτω παρουσιάζεται μια τυπική διαδικασία μέτρησης και αξιολόγησης χρησιμοποιώντας τη βαθμονόμηση με γνωστή την ενθαλπία hf-DSC:

Η βαθμονόμηση με γνωστή τη θερμοχωρητικότητα όπως περιγράφηκε παραπάνω περιλαμβάνει τρεις μετρήσεις και επομένως είναι χρονοβόρα. Ωστόσο, επιτρέπει την αξιολόγηση ακόμη και στο θερμοκρασιακό εύρος όπου αποθηκεύεται μόνο αισθητή θερμότητα στο δείγμα, αφού η βαθμονόμηση γίνεται με χαμηλά σήματα. Η περιοχή θερμοκρασιών όμως που είναι πιο σημαντική είναι αυτή όπου τήκεται το υλικό και η βαθμονόμηση θα πρέπει να γίνεται με υψηλά σήματα. Αυτό μπορεί να επιτευχθεί όταν χρησιμοποιούνται πρότυπα υλικά γνωστής ενθαλπίας τήξης για τη βαθμονόμηση.

Η διαδικασία μέτρησης αρχίζει με μια σειρά μετρήσεων βαθμονόμησης, η οποία πρέπει να επαναλαμβάνεται συνήθως κάθε δεύτερο μήνα. Κάθε μέτρηση βαθμονόμησης πραγματοποιείται σε ένα πρότυπο υλικό και χρησιμοποιείται για να καθορίσει την ευαισθησία του μετρητικού οργάνου σε μια θερμοκρασία, που είναι η θερμοκρασία τήξης του εν λόγω πρότυπου υλικού, όπως αναφέρεται στην εικόνα 12.



Εικόνα 12: Εκτίμηση των διαστημάτων των μετρούμενων σημάτων για τον καθορισμό ευαισθησίας και της ενθαλπίας του δείγματος

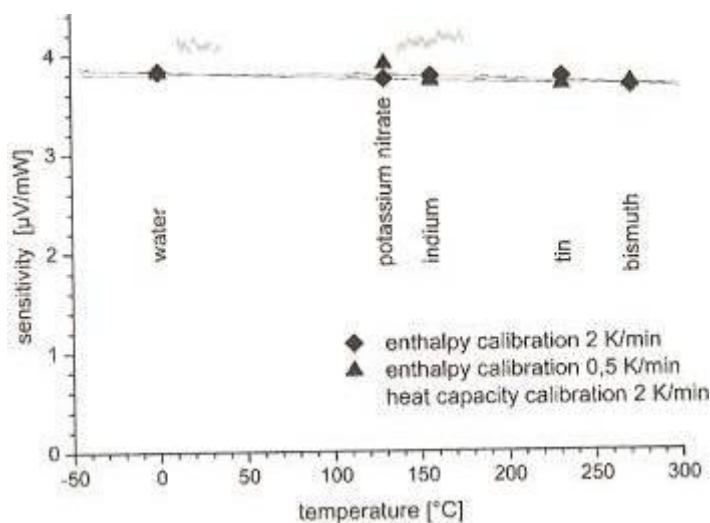
Από τη σχέση 15 προκύπτει ότι το ολοκλήρωμα της περιοχής της αιχμής του μετρούμενου σήματος, όπως φαίνεται και στο σχήμα 12, είναι ανάλογο της μεταβολής της ενθαλπίας τήξης ΔH του πρότυπου υλικού:

$$\int_{\text{peakwidth}} \Delta T \cdot dt = \int_{\text{peakwidth}} \beta \cdot R_{th} \cdot (C_s - C_r) \cdot dt = R_{th} \cdot \int_{\text{peakwidth}} \frac{dT}{dt} \cdot (C_s - C_r) \cdot dt = R_{th} \cdot \Delta H \quad (20)$$

Από το ολοκλήρωμα της περιοχής της αιχμής των μετρήσεων των πρότυπων υλικών και από τα αντίστοιχα στοιχεία από τη βιβλιογραφία για τις ενθαλπίες τήξης, χρησιμοποιώντας την εξίσωση 20 μπορούμε να υπολογίσουμε την ευαισθησία στα σημεία τήξης των πρότυπων υλικών. Η ευαισθησία είναι ίση με την τιμή της θερμικής αντίστασης R_{th} και έχει μονάδες μέτρησης $\mu\text{V}/\text{mW}$ ή K/W . Η εικόνα 12 δείχνει αυτή τη διαδικασία για μια σειρά από διαφορετικά πρότυπα υλικά, ώστε να καλυφθεί ένα συγκεκριμένο θερμοκρασιακό εύρος. Η ευαισθησία σε θερμοκρασίες έξω από αυτή την περιοχή μπορεί να προσδιοριστεί με παρεμβολή ή λογικό συλλογισμό. Στην περίπτωση μέτρησης ενός πραγματικού δείγματος ακολουθείται η ίδια διαδικασία ολοκλήρωσης με αυτή των προτύπων. Στη συνέχεια γνωρίζοντας την ευαισθησία, η ενθαλπία τήξης του υπό μελέτη δείγματος υπολογίζεται από την σχέση 20. Επειδή η ενθαλπία τήξης προκύπτει από την ολοκλήρωση της περιοχής αιχμής και είναι συνεπώς ένας αριθμός, μπορεί να αντιστοιχιστεί σε μια θερμοκρασία. Αυτή η θερμοκρασία συνήθως είναι η θερμοκρασία έναρξης της περιοχής της αιχμής και σε ορισμένες περιπτώσεις η μέγιστη θερμοκρασία.

Ενώ η βαθμονόμηση με γνωστή την ενθαλπία επιτρέπει τη βαθμονόμηση για υψηλά σήματα, έχει κάποια σοβαρά μειονεκτήματα. Καταρχήν δεν λαμβάνει υπόψη της την αισθητή θερμότητα και δεν είναι σε θέση να δώσει την ενθαλπία συναρτήσει της θερμοκρασίας. Αυτοί οι δύο περιορισμοί συχνά δεν μπορούν να γίνουν αποδεκτοί, αφού το ποσό της αισθητής θερμότητας μπορεί να είναι σημαντικό και η θερμοκρασιακή ανάλυση είναι ζωτικής σημασίας για εφαρμογές με περιορισμένο θερμοκρασιακό εύρος. Για να εκτιμηθεί πόσο μεγάλη είναι η διαφορά μεταξύ της βαθμονόμησης με γνωστή την ενθαλπία και αυτής με γνωστή τη θερμοχωρητικότητα μπορεί κανείς να εξετάσει την ευαισθησία. Θεωρητικά, και οι δύο μέθοδοι θα έπρεπε να δίνουν το ίδιο αποτέλεσμα υπολογισμού της ευαισθησίας, αφού και οι δύο σχετίζουν τη ροή θερμότητας με τη μετρούμενη διαφορά θερμοκρασίας. Επειδή όμως

η βαθμονόμηση με γνωστή την ενθαλπία έχει κατά μέσο όρο υψηλότερα σήματα, παρατηρείται η εμφάνιση μιας συστηματικής διαφοράς μεταξύ των δεδομένων που εκτιμώνται από τους δύο τρόπους βαθμονόμησης, όπως φαίνεται και στην εικόνα 13.

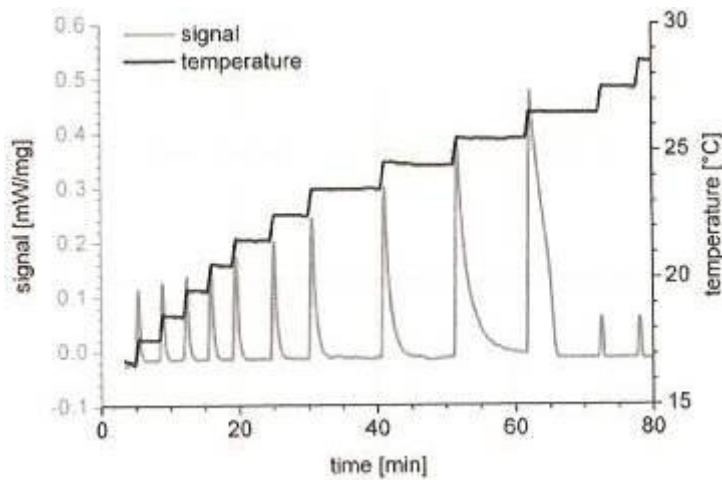


Εικόνα 13: Σύγκριση τιμών ευαισθησίας με βαθμονόμηση γνωστής ενθαλπίας και γνωστής θερμοχωρητικότητας

Η τυπική απόκλιση στις τιμές της ευαισθησίας που προκύπτουν από τις δύο μεθόδους είναι της τάξης του 2-10%. Χρησιμοποιώντας τη βαθμονόμηση με γνωστή θερμοχωρητικότητα μπορούμε να οδηγηθούμε σε σημαντικό σφάλμα κατά τον υπολογισμό της ενθαλπίας κυρίως όταν το φαινόμενο της τήξης βρίσκεται κοντά στην αιχμή του. Θα ήταν επιθυμητό να είχαμε μεγαλύτερη ακρίβεια, αλλά οι συνολικές απώλειες από την θερμοκρασιακή ανάλυση των δεδομένων κατά τη βαθμονόμηση με γνωστή ενθαλπία αποτελούν πολύ πιο σημαντικό μειονέκτημα.

3.6.2 Βηματική μέθοδος

Ένα γενικό μειονέκτημα οποιασδήποτε διαδικασίας μέτρησης και αξιολόγησης δυναμικού τρόπου DSC είναι ότι κατά τη διάρκεια της αλλαγής φάσης το δείγμα δεν είναι ισοθερμικό, με αποτέλεσμα την πιθανή μετατόπιση πολλών K της ενδεικνυόμενης θερμοχωρητικότητας, όπως φαίνεται στην εικόνα 11. Τη λύση στο πρόβλημα αυτό μπορεί να δώσει η ισοθερμική βηματική μέθοδος DSC. Στην περίπτωση αυτή, η θερμοκρασία του περιβάλλοντος αλλάζει σταδιακά σε τακτά διαστήματα θερμοκρασίας, όπως δείχνει η εικόνα 14.

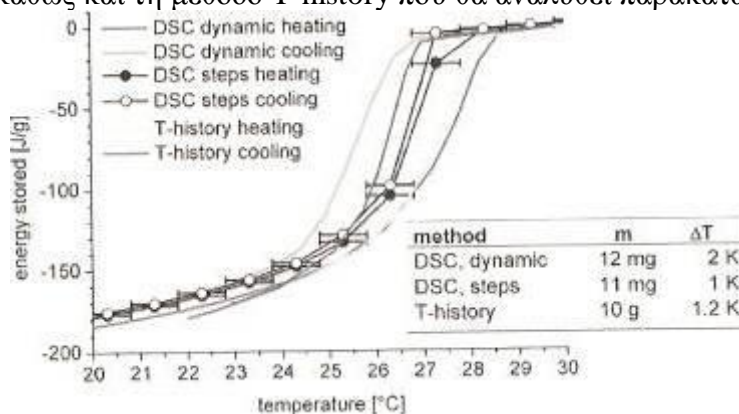


Εικόνα 14: Σήμα που προκύπτει από μέτρηση DSC με τη βηματική μέθοδο

Όπως και με τη δυναμική μέθοδο, το δείγμα ακολουθεί τη μεταβολή της θερμοκρασίας του περιβάλλοντος και έτσι επιτυγχάνεται και η ροή θερμότητας προς αυτό. Η διαφορά της βηματικής μεθόδου σε σύγκριση με τη δυναμική, είναι ότι στην πρώτη η θέρμανση πραγματοποιείται σε βήματα, το μέγεθος των οποίων είναι τέτοιο ώστε το δείγμα να έρχεται σε θερμική ισορροπία με το περιβάλλον στο τέλος κάθε βήματος και το σήμα να μηδενίζεται. Το εμβαδόν της περιοχής κάτω από κάθε αιχμή-μέγιστη τιμή είναι ανάλογο με τη θερμότητα που απορροφήθηκε από το δείγμα στο αντίστοιχο βήμα και μπορεί να εκτιμηθεί χρησιμοποιώντας την ευαισθησία από μια βαθμονόμηση γνωστής ενθαλπίας. Ο μηδενισμός του σήματος δείχνει ότι το δείγμα είναι ισοθερμικό και ότι το επόμενο βήμα μπορεί να ξεκινήσει.

Οι μετρήσεις με τη βηματική μέθοδο DSC είναι πιο περίπλοκες, έχουν μεγαλύτερες απαιτήσεις προγραμματισμού και για κάθε μέτρηση χρειάζεται περισσότερος χρόνος. Ωστόσο, το μεγάλο πλεονέκτημά της είναι ότι η αβεβαιότητα ως προς τη μετρούμενη θερμοκρασία εξαρτάται μόνο από το μέγεθος των βημάτων. Κατά συνέπεια, μειώνοντας το μέγεθος κάθε βήματος οδηγούμαστε σε υψηλότερη θερμοκρασιακή ανάλυση, της τάξης του 1K και ακόμη καλύτερη.

Η εικόνα 15 συγκρίνει τα αποτελέσματα που προέκυψαν από μετρήσεις που πραγματοποιήθηκαν για το ίδιο υλικό με τη δυναμική και τη βηματική μέθοδο hf-DSC, καθώς και τη μέθοδο T-history που θα αναλυθεί παρακάτω.



Εικόνα 15: Σύγκριση αποτελεσμάτων από διαφορετικές μεθόδους μέτρησης

Για τις μετρήσεις με τη δυναμική μέθοδο DSC, χρησιμοποιήθηκε ρυθμός θέρμανσης/ψύξης 0,5K/min. Η θερμοκρασιακή διαφορά της σχέσης ενθαλπίας-θερμοκρασίας που μετρήθηκε κατά τη θέρμανση και τη ψύξη του δείγματος φθάνει μέχρι τα 2K. Από αυτά τα δεδομένα δεν είναι δυνατό να πούμε αν το υλικό παρουσιάζει υστέρηση ή όχι, αν αυτή η διαφορά προκλήθηκε από το σύστημα μέτρησης και τις παραμέτρους του, ή εάν οφείλεται στην αλληλεπίδραση του υλικού και του μετρητικού συστήματος. Τα δεδομένα από τη θέρμανση και τη ψύξη του δείγματος κατά τη βηματική μέθοδο είναι σχεδόν τα ίδια. Η αβεβαιότητα στη θερμοκρασία είναι ίση με το μέγεθος του βήματος, δηλαδή 1K. Αυτά τα δεδομένα με την υψηλή θερμοκρασιακή ανάλυση δείχνουν καθαρά ότι το εξεταζόμενο υλικό δεν έχει σημαντική υστέρηση. Επομένως η απόκλιση που παρατηρήθηκε στα δεδομένα από τις μετρήσεις με τη δυναμική μέθοδο DSC οφείλεται αποκλειστικά στον υψηλό ρυθμό θέρμανσης και ψύξης, δηλαδή στις παραμέτρους που επιλέχθηκαν κατά τη διεξαγωγή των μετρήσεων.

3.6.3 Διαφορική θερμιδομετρία σαρώσεως με ρύθμιση της θερμοκρασίας m-DSC

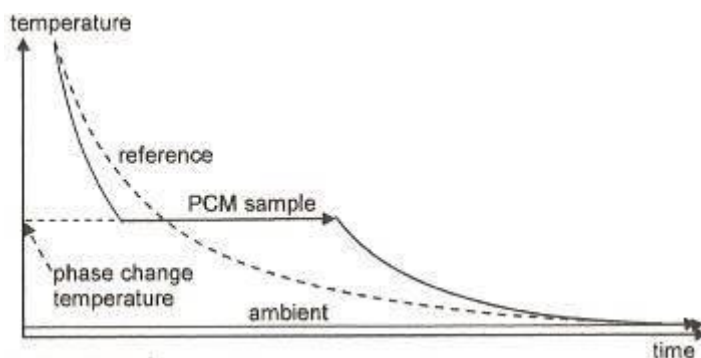
Εκτός από τη μέθοδο hf-DSC που πραγματοποιείται είτε με δυναμικές είτε με βηματικές μετρήσεις, υπάρχει και ένα άλλο είδος DSC. Αυτό ονομάζεται θερμοκρασιακή ρύθμιση DSC, m-DSC, και μπορεί να κρατήσει τη θερμοκρασία του μελετώμενου δείγματος σχεδόν σταθερή ενώ η θερμοχωρητικότητα ή οποιαδήποτε άλλη θερμική ιδιότητα υπολογίζεται. Η μέτρηση γίνεται με τη βοήθεια μιας μικρής θερμοκρασιακής μεταβολής, αρκετής για να προκαλέσει σήμα ώστε να είναι δυνατός ο προσδιορισμός της ροής θερμότητας, αλλά συγχρόνως όχι μεγάλου μεγέθους ώστε να μην επηρεαστεί η μετρούμενη θερμική ιδιότητα. Μια μέτρηση μπορεί ως εκ τούτου να πραγματοποιηθεί με ένα δείγμα που είναι πρακτικά ισοθερμικό. Παρόλα αυτά η μέθοδος m-DSC παρουσιάζει μεγάλη πολυπλοκότητα και κατά τη διεξαγωγή της αλλά και κατά την αξιολόγηση και ερμηνεία των αποτελεσμάτων της σε σύγκριση με την hf-DSC.

3.7 Μέθοδος T-history

Νωρίτερα ειπώθηκε ότι είναι απαραίτητο να υπάρχει ένα αρκετά μεγάλο δείγμα ώστε να είναι αντιπροσωπευτικό του υπό εξέταση υλικού. Ένα κοινό πρόβλημα των μεθόδων DSC είναι το μικρό μέγεθος του δείγματος, συνήθως μικρότερο από 100μl. Τόσο μικρά δείγματα είναι ακατάλληλα για ανομοιογενή υλικά, αφού το δείγμα παύει να είναι αντιπροσωπευτικό. Επιπλέον, το φαινόμενο της υπόψυξης που παρατηρείται κατά τη μέτρηση με μια μέθοδο DSC σε μικρά δείγματα, δεν είναι αντιπροσωπευτικό των μεγαλύτερων δειγμάτων του ίδιου υλικού. Για μετρήσεις επομένως σε ανομοιογενή υλικά είναι απαραίτητη μια μέθοδος με πολύ μεγαλύτερο μέγεθος δείγματος. Η μέθοδος που πληροί αυτή την ανάγκη είναι η μέθοδος T-history.

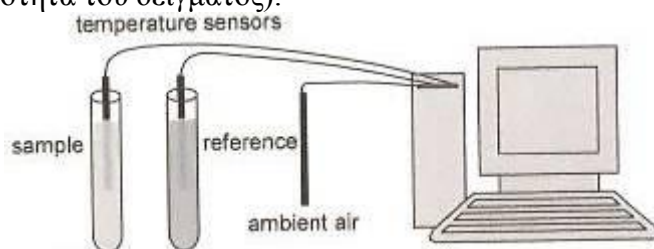
Η μέθοδος T-history προτάθηκε για πρώτη φορά από τον Zhang το 1999 και αποτελεί ένα απλό και οικονομικό τρόπο προσδιορισμού της θερμότητας που αποθηκεύεται συναρτήσει της θερμοκρασίας ενός PCM. Η μέθοδος αυτή βασίζεται στην ερμηνεία των διαγραμμάτων φάσεων. Όταν το δείγμα ενός υλικού ψύχεται και

καταγράφεται η «θερμοκρασιακή ιστορία» του, όπως φαίνεται στην εικόνα 16, οποιαδήποτε μεταβολή στις θερμοφυσικές ιδιότητές του, που οδηγεί σε απελευθέρωση θερμότητας, θα έχει ως αποτέλεσμα την αλλαγή της «θερμοκρασιακής του ιστορίας». Για παράδειγμα η απελευθέρωση της λανθάνουσας θερμότητας στερεοποίησης ενός δείγματος, θα έχει ως αποτέλεσμα το δείγμα να παραμείνει σε σταθερή θερμοκρασία για κάποιο χρονικό διάστημα, μέχρι να απελευθερωθεί όλη η λανθάνουσα θερμότητα.



Εικόνα 16: T- history ενός δείγματος με έκλυση λανθάνουσας θερμότητας και ενός με έκλυση μόνο αισθητής θερμότητας κατά την ψύξη σε περιβάλλον σταθερής θερμοκρασίας

Για πολλά χρόνια η μέθοδος αυτή χρησιμοποιούνταν μόνο για την εύρεση των θερμοκρασιών αλλαγής φάσης των μιγμάτων, δεδομένα που ήταν απαραίτητα για τη σχεδίαση των διαγραμμάτων των φάσεων. Επίσης, εξαιτίας του γεγονότος ότι δεν μετριοούνταν η συναλλασσόμενη θερμότητα, η T-history δεν αποτελούσε μέθοδο θερμοδομετρίας. Αυτό άλλαξε όταν το 1999 ο Zhang ανέπτυξε περαιτέρω την ιδέα του ώστε να υπολογίζονται εκτός των άλλων και ποσοτικές πληροφορίες σχετικά με τη θερμότητα που αποθηκεύεται. Η εκτίμηση της αποθηκευμένης θερμότητας προϋποθέτει βέβαια ότι έπρεπε να έχουμε καθορίσει τη ροή θερμότητας κατά τη διάρκεια της ψύξης. Ο προσδιορισμός της θερμοροής κατέστη δυνατός χρησιμοποιώντας δύο πανομοιότυπες διατάξεις, εκ των οποίων η μία περιείχε το υπό μελέτη δείγμα και η άλλη το υλικό αναφοράς (εικόνα 17). Η γεωμετρία των σωλήνων μας επιτρέπει να θεωρήσουμε ότι η μεταφορά θερμότητας λαμβάνει χώρα προς μία διεύθυνση και κάθε σωλήνας αποτελεί ένα μονοδιάστατο σύστημα με τον αέρα του περιβάλλοντος. Οι δύο αυτές προϋποθέσεις πληρούνται όταν για τον αριθμό Biot ισχύει $Bi < 0,1$ ($Bi = \alpha \cdot R / (2\lambda)$, όπου R η ακτίνα του δείγματος, α ο συντελεστής μεταφοράς θερμότητας μεταξύ σωλήνα και περιβάλλοντος, και λ η θερμική αγωγιμότητα του δείγματος).



Εικόνα 17: Πειραματική διάταξη του Zhang

Η πειραματική διαδικασία έχει ως εξής: Το μελετώμενο δείγμα και το υλικό αναφοράς με τις γνωστές ιδιότητες εκτίθενται σε ατμοσφαιρικό αέρα. Η «θερμοκρασιακή ιστορία» τους καθώς μεταπίπτουν από την ίδια αρχική θερμοκρασία σε αυτή του περιβάλλοντος καταγράφεται όπως φαίνεται στο σχήμα 16. Υποθέτοντας ίδιους συντελεστές μεταφοράς θερμότητας μεταξύ του μελετώμενου δείγματος και του υλικού αναφοράς με το περιβάλλον, μία σύγκριση των δύο καμπυλών του διαγράμματος 16 μας επιτρέπει να προσδιορίσουμε τη θερμότητα που αποθηκεύεται στο εξεταζόμενο δείγμα, αφού γνωρίζουμε τη θερμοχωρητικότητα του υλικού αναφοράς. Η μαθηματική διατύπωση του παραπάνω συλλογισμού βασίζεται στις ακόλουθες σχέσεις:

Η ροή θερμότητας από το μελετώμενο δείγμα προς τον ατμοσφαιρικό αέρα είναι:

$$\dot{Q} = \frac{1}{R_{th}} \cdot (T_{sample} - T_{ambient}) = -C_{sample} \cdot \frac{d}{dt} T_{sample} \quad (21)$$

Για να υπολογίσουμε την τιμή της ροής θερμότητας πρέπει προσδιοριστεί πρώτα η θερμική αντίσταση R_{th} . Γι' αυτό το λόγο χρησιμοποιείται η γνωστή θερμοχωρητικότητα του δείγματος αναφοράς, η οποία δίνει:

$$\dot{Q} = \frac{1}{R_{th}} \cdot (T_{reference} - T_{ambient}) = -C_{reference} \cdot \frac{d}{dt} T_{reference} \quad (22)$$

Αν το υπό μελέτη δείγμα και το υλικό αναφοράς έχουν την ίδια γεωμετρία και είναι τοποθετημένα στο ίδιο περιβάλλον, θα έχουν την ίδια τιμή θερμικής αντίστασης R_{th} . Έτσι από τη «θερμοκρασιακή ιστορία» και τη θερμοχωρητικότητα του δείγματος αναφοράς μέσω της εξίσωσης 22 υπολογίζεται η τιμή της R_{th} . Επίσης από τη σχέση 21 και από τη «θερμοκρασιακή ιστορία» του μελετώμενου δείγματος υπολογίζεται η θερμοχωρητικότητά του. Υπάρχουν διάφορες μέθοδοι εκτίμησης του σήματος μιας μέτρησης T-history που βασίζονται βέβαια στη φόρμουλα που μόλις αναφέρθηκε. Οι διαφορές τους έγκεινται στο είδος του αποτελέσματος όπως π.χ. αν η θερμοχωρητικότητα που υπολογίζεται θα είναι μια συγκεκριμένη τιμή ή μια συνάρτηση της θερμοκρασίας, στον τρόπο αντιμετώπισης του φαινομένου της υπόψυξης και στο μαθηματικό μοντέλο που ακολουθείται. Η μέθοδος που περιέγραψε ο Zhang για παράδειγμα, χρησιμοποιεί σταθερές τιμές για την αισθητή θερμοχωρητικότητα της στερεής και της υγρής φάσης, καθώς και για την θερμοκρασία και την ενθαλπία τήξης.

Το 2003 ο Marin βελτίωσε σημαντικά τη μέθοδο σε δύο σημεία. Πρώτον, βελτίωσε τη διαδικασία υπολογισμού έτσι ώστε να είναι δυνατό να προσδιορίζεται η θερμοχωρητικότητα συναρτήσει της θερμοκρασίας και ως εκ τούτου αυξήθηκε η ανάλυση των δεδομένων. Δεύτερον, η τοποθέτηση των δειγμάτων σε περιβάλλον ελεγχόμενης θερμοκρασίας είχε ως αποτέλεσμα να αυξηθεί σημαντικά η ακρίβεια των δεδομένων και επιπλέον να μπορεί να εφαρμοστεί η μέθοδος αυτή όχι μόνο κατά την ψύξη αλλά και κατά τη θέρμανση των δειγμάτων. Η μαθηματική επεξεργασία της μεθόδου, σύμφωνα με τον Marin, ξεκινά με ένα ισοζύγιο ενέργειας στο PCM από την έναρξη του πειράματος μέχρι την έναρξη της αλλαγής φάσης ($t1, T_s$), δηλαδή:

$$(m_t \cdot c_{p_t} + m_p \cdot c_{p_t}) \cdot (T_o - T_S) = \alpha \cdot A_t \cdot \int_0^{t1} (T - T_\infty) dt = \alpha \cdot A_t \cdot I_1 \quad (23)$$

Όπου m_t και m_p είναι οι μάζες του σωλήνα και του PCM αντίστοιχα, c_{p_t} και c_{p_t} οι ειδικές θερμοχωρητικότητες του σωλήνα και του PCM, T_o η αρχική θερμοκρασία του PCM, T_S η θερμοκρασία έναρξης της αλλαγής φάσης, T_∞ η θερμοκρασία περιβάλλοντος, α ο συντελεστής μεταφοράς θερμότητας με συναγωγή, A_t η επιφάνεια συναγωγής, και I_1 το ολοκλήρωμα $I_1 = \int_0^{t1} (T - T_\infty) dt$. Θεωρούμε ότι οι ειδικές θερμοχωρητικότητες καθώς και ο συντελεστής μεταφοράς θερμότητας παραμένουν σταθεροί. Το ενεργειακό ισοζύγιο στο PCM από την έναρξη μέχρι τη λήξη της αλλαγής φάσης είναι:

$$m_p \cdot h_{sl} = a \cdot A_t \cdot \int_{t1}^{t2} (T - T_\infty) dt = a \cdot A_t \cdot I_2 \quad (24)$$

Όπου h_{sl} η ενθαλπία αλλαγής φάσης και $I_2 = \int_{t1}^{t2} (T - T_\infty) dt$. Τέλος, το ενεργειακό ισοζύγιο στο PCM από τη λήξη της αλλαγής φάσης μέχρι τη λήξη του πειράματος θα είναι:

$$(m_t \cdot c_{p_t} + m_p \cdot c_{p_s}) \cdot (T_S - T_r) = \alpha \cdot A_t \cdot \int_{t2}^{t3} (T - T_\infty) dt = \alpha \cdot A_t \cdot I_3 \quad (25)$$

Όπου c_{p_s} είναι η ειδική θερμοχωρητικότητα του στερεού PCM, T_r η θερμοκρασία αναφοράς και $I_3 = \int_{t2}^{t3} (T - T_\infty) dt$.

Αν η ίδια διαδικασία εφαρμοστεί σε ένα σωλήνα που περιέχει αποσταγμένο νερό, ομοίως θα έχουμε:

$$(m_t \cdot c_{p_t} + m_w \cdot c_{p_w}) \cdot (T_o - T_S) = \alpha \cdot A_t \cdot \int_0^{t1'} (T - T_\infty) dt = \alpha \cdot A_t \cdot I_1' \quad (26)$$

$$(m_t \cdot c_{p_t} + m_w \cdot c_{p_w}) \cdot (T_S - T_r) = \alpha \cdot A_t \cdot \int_{t1'}^{t2'} (T - T_\infty) dt = \alpha \cdot A_t \cdot I_2' \quad (27)$$

Το σύνολο αυτών των εξισώσεων επιτρέπει τον υπολογισμό των θερμοφυσικών ιδιοτήτων του μελετώμενου δείγματος, του PCM, από τις γνωστές ιδιότητες του δείγματος αναφοράς, του αποσταγμένου νερού:

$$c_{p_s} = \frac{m_w \cdot c_{p_w} + m_t \cdot c_{p_t}}{m_p} \cdot \frac{I_3}{I_2'} - \frac{m_t}{m_p} \cdot c_{p_t} \quad (28)$$

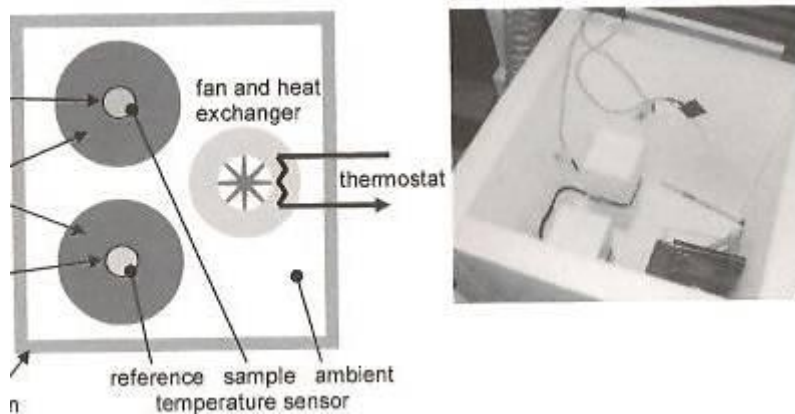
$$c_{p_i} = \frac{m_w \cdot c_{p_w} + m_t \cdot c_{p_t}}{m_p} \cdot \frac{I_1}{I'_1} - \frac{m_t}{m_p} \cdot c_{p_t} \quad (29)$$

$$h_{sl} = \frac{m_w \cdot c_{p_w} + m_t \cdot c_{p_t}}{m_p} \cdot \frac{I_2}{I'_1} \cdot (T_0 - T_S) \quad (30)$$

Για υλικά τα οποία δεν αλλάζουν φάση σε μια συγκεκριμένη θερμοκρασία αλλά σε ένα εύρος θερμοκρασιών, μεταξύ των T_{m1} και T_{m2} , η ενθαλπία αλλαγής φάσης υπολογίζεται από την ακόλουθη έκφραση:

$$h_{sl} = \frac{m_w \cdot c_{p_w} + m_t \cdot c_{p_t}}{m_p} \cdot \frac{I_2}{I'_1} \cdot (T_0 - T_S) - \frac{m_t \cdot c_{p_t} \cdot (T_{m1} - T_{m2})}{m_p} \quad (31)$$

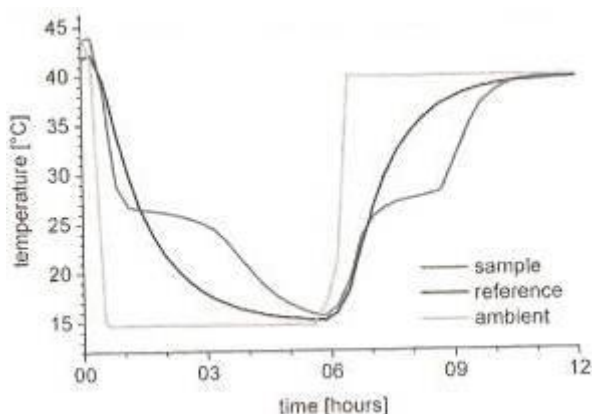
Εντούτοις, ο Marin είχε ήδη επισημάνει ότι η ακρίβεια των αποτελεσμάτων συνέχιζα να εξαρτάται από την ισοθεμικότητα του δείγματος. Το πρόβλημα αυτό αντιμετωπίστηκε αργότερα στη ZAE Bayern. Πιο συγκεκριμένα, προστέθηκε μόνωση γύρω από το μελετώμενο και το δείγμα αναφοράς, με αποτέλεσμα να μειωθούν οι θερμοκρασιακές διακυμάνσεις στο εσωτερικό των δειγμάτων και στον περιβάλλοντα χώρο της θερμικής αντίστασης (Günther et al. 2006). Η εικόνα 18 απεικονίζει την εγκατάσταση. Ένας εναλλάκτης θερμότητας, συνδεδεμένος με ένα θερμοστάτη, χρησιμοποιείται για τον έλεγχο της θερμοκρασίας του περιβάλλοντος. Έτσι είναι δυνατή η διεξαγωγή των μετρήσεων και κατά τη θέρμανση και κατά τη ψύξη του δείγματος. Επίσης, για να εξασφαλιστεί ότι ο ατμοσφαιρικός αέρας είναι ισοθεμικός και η θερμοκρασία του μπορεί να μεταβάλλεται γρήγορα μέσω του εναλλάκτη θερμότητας, χρησιμοποιείται ένας ανεμιστήρας που εξαναγκάζει τη μετάδοση θερμότητας μέσω συναγωγής.



Εικόνα 18: Σχηματική αναπαράσταση της διάταξης T-history (δεξιά) και πραγματική διάταξη (αριστερά)

Η εικόνα 19 δείχνει τις καμπύλες θερμοκρασίας-χρόνου που προκύπτουν από μια μέτρηση σε ένα PCM και στο νερό ως δείγμα αναφοράς. Στο πείραμα ψύξης η θερμοκρασία μεταβάλλεται από τους 44°C στους 15°C, ενώ κατά τη θέρμανση συμβαίνει το αντίστροφο. Το θερμοκρασιακό βήμα διαρκεί μερικά λεπτά, έτσι ώστε να εξασφαλίζεται ότι ούτε το υπό μελέτη δείγμα ούτε το υλικό αναφοράς έχει επαρκή

χρόνο για να μεταβάλλει τη θερμοκρασία του. Δηλαδή, το θερμοκρασιακό βήμα είναι πρακτικά ιδανικό.



Εικόνα 19: Τυπικές καμπύλες θερμοκρασίας-χρόνου που προκύπτουν με τη μέθοδο T-history

Από την εικόνα 19 προκύπτει ένα σημαντικό πλεονέκτημα της μεθόδου T-history: η διάρκεια διεξαγωγής της μέτρησης. Η μέτρηση των θερμοκρασιακών διαστημάτων, που χαρακτηρίζονται από την αποθήκευση μικρών ποσών θερμότητας συνήθως αισθητής, διαρκεί ελάχιστο χρόνο καθώς η θέρμανση και η ψύξη πραγματοποιούνται σχετικά γρήγορα. Μόνο κατά τη διάρκεια αλλαγής φάσης, όπου αποθηκεύονται μεγαλύτερα ποσά θερμότητας, η αλλαγή θερμοκρασίας του δείγματος πραγματοποιείται με πιο αργό ρυθμό. Τα θερμοιδόμετρα, που χρησιμοποιούν σταθερούς ρυθμούς θέρμανσης και ψύξης, χρειάζονται ένα συγκεκριμένο χρονικό διάστημα για να σαρώσουν μια θερμοκρασιακή περιοχή, χωρίς να νοιάζονται αν η συγκεκριμένη περιοχή θερμοκρασιών χαρακτηρίζεται από υψηλή πυκνότητα αποθήκευσης θερμότητας ή όχι. Αυτό δεν μπορεί να αλλάξει, αφού το σήμα του θερμοιδόμετρου είναι ανάλογο με το ρυθμό θέρμανσης και πρέπει να παραμένει σταθερό κατά τη διάρκεια της μέτρησης.

Άλλο ένα πλεονέκτημα της μεθόδου T-history είναι ότι το σήμα που καταγράφεται δεν προέρχεται από τη θερμοκρασιακή διαφορά μεταξύ του μετρούμενου δείγματος και του υλικού αναφοράς, αλλά από την αντίστοιχη θερμοκρασιακή διαφορά του καθενός με το περιβάλλον. Ως εκ τούτου, ο λόγος του σήματος προς το θόρυβο έχει υψηλή τιμή ακόμη και για τις πολύ αργές μετρήσεις. Αντίθετα, σε μια μέτρηση με τη μέθοδο DSC το σήμα είναι ανάλογο του ρυθμού θέρμανσης, με αποτέλεσμα η επιλογή ενός μικρού ρυθμού θέρμανσης, ώστε να εξασφαλίζεται η ισοθεμικότητα του δείγματος, να οδηγεί σε μικρά σήματα. Λόγω του πλεονεκτημάτος της αυτού, η μέθοδος T-history είναι κατάλληλη για μετρήσεις δειγμάτων σε θερμική ισορροπία ακόμα και για μεγάλα δείγματα. Η εικόνα 15, που συγκρίνει τα αποτελέσματα τριών ειδών μετρήσεων: της T-history, της δυναμικής και βηματικής μεθόδου DSC, επιβεβαιώνει την προηγούμενη παρατήρηση. Για τη μέθοδο T-history παρατηρείται ότι η μέγιστη απόκλιση στην ενθαλπία που μετράται κατά την θέρμανση και την ψύξη είναι 1,2K, τιμή πολύ κοντινή σε αυτές των άλλων μεθόδων. Αυτό όμως που κάνει την T-history να ξεχωρίζει από τις άλλες μεθόδους είναι η μάζα του δείγματος που εξετάζεται. Ενώ τα δείγματα για τις μετρήσεις με τη μέθοδο hf-DSC είχαν μάζα 11 και 12mg, το δείγμα που χρησιμοποιήθηκε στην T-history είχε μάζα 10gr, σχεδόν 1000 φορές μεγαλύτερη. Είναι επομένως φανερό ότι η μέθοδος T-history μπορεί να χρησιμοποιηθεί και σε μετρήσεις σύνθετων υλικών με μεγαλύτερες

ανομοιογένειες. Επιπλέον, το μικρό μέγεθος δείγματος στη hf-DSC συχνά αυξάνει το φαινόμενο της υπόψυξης, κάτι που σπάνια παρατηρείται με τη μέθοδο T-history.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4^ο ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΗ ΜΕΤΑΦΟΡΑΣ ΘΕΡΜΟΤΗΤΑΣ

4.1 Βασικές γνώσεις στη μεταφορά θερμότητας

Οι εφαρμογές των PCM καλύπτουν πολλούς και διαφορετικούς τομείς, αλλά παντού το πιο σημαντικό κριτήριο που εξετάζεται κατά την επιλογή PCM είναι η θερμοκρασία αλλαγής φάσης. Μόνο με την κατάλληλη επιλογή μπορεί να εξασφαλιστεί η επαναλαμβανόμενη τήξη και στερεοποίηση του υλικού. Οι διαδικασίες αυτές, της τήξης και της στερεοποίησης, είναι άρρηκτα συνδεδεμένες με τη μεταφορά θερμότητας. Η μεταφορά θερμότητας επιτρέπει την αποθήκευση θερμικής ενέργειας σε ένα PCM, ή τη σταθεροποίηση της θερμοκρασίας από κάτι άλλο από ένα PCM. Ανάλογα με την εφαρμογή η ροή θερμότητας κυμαίνεται από αρκετά KW για θέρμανση χώρου με νερό μέχρι αρκετά W για έλεγχο της θερμοκρασίας σε κιβώτια μεταφοράς. Σε αυτό το κεφάλαιο θα αναφερθούν βασικές γνώσεις σχετικά με τη μεταφορά θερμότητας και θα υπολογιστεί η ροή θερμότητας και ο χρόνος που απαιτείται για να ολοκληρωθεί η αλλαγή φάσης σε απλές περιπτώσεις.



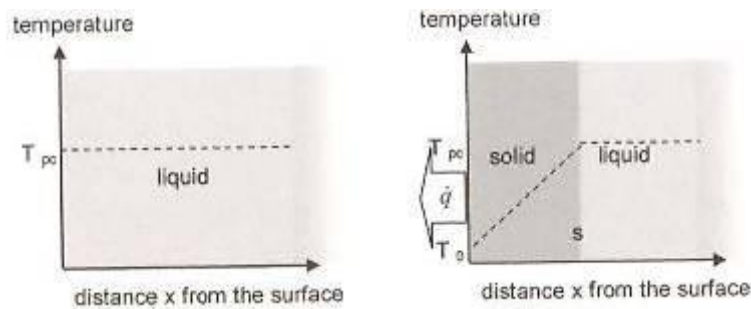
Εικόνα 1: Μοντέλο αποθήκευσης θερμότητας με μεταφορά ενέργειας μεταξύ του στοιχείου του όγκου του υλικού, που υποδεικνύεται από το βέλος, και ενός επίπεδου εναλλάκτη θερμότητας

Σε ένα σύστημα αποθήκευσης λανθάνουσας θερμότητας, μια πολύ βασική συνιστώσα είναι το στοιχείο του όγκου του υλικού αποθήκευσης λανθάνουσας θερμότητας το οποίο συναλλάσσει θερμότητα με το περιβάλλον από όλη την επιφάνειά του. Η εικόνα 1 δείχνει ένα παράδειγμα αποθήκευσης θερμότητας με μεταφορά ενέργειας μεταξύ του στοιχείου του όγκου του υλικού, που υποδεικνύεται από το βέλος, και ενός επίπεδου εναλλάκτη θερμότητας. Γενικά, η συναλλαγή θερμότητας από την επιφάνεια του στοιχείου του όγκου μπορεί να γίνεται προς έναν εναλλάκτη θερμότητας, ή ένα στρώμα μόνωσης, ή προς άλλα στοιχεία του όγκου του υλικού αποθήκευσης. Επίσης, το στοιχείο του όγκου μπορεί να είναι σφαιρικό, κυλινδρικό, επίπεδο (όπως στην εικόνα 1), ή άλλης γεωμετρίας. Λόγω της πολυπλοκότητας του φαινομένου της μεταφοράς θερμότητας στα PCM, θα ξεκινήσουμε με την πιο απλή περίπτωση της μονοδιάστατης μεταφοράς θερμότητας σε PCM ημι-άπειρου μήκους.

4.2 Αναλυτικά μοντέλα

4.2.1 Μονοδιάστατη μεταφορά θερμότητας σε PCM ημι-άπειρου μήκους

Η εικόνα 2 δείχνει τη μονοδιάστατη μεταφορά θερμότητας σε ένα PCM ημι-άπειρου μήκους κατά την ψύξη. Το υλικό ψύχεται στην επιφάνειά του στα αριστερά και εκτείνεται στα δεξιά προς το άπειρο.

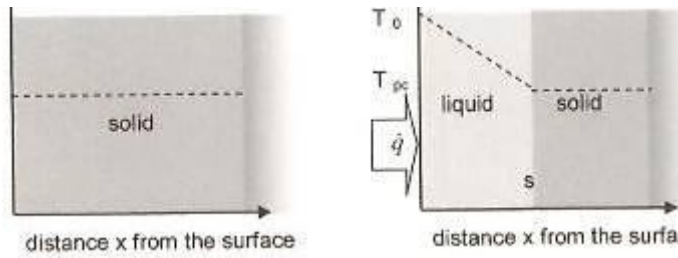


Εικόνα 2: Μονοδιάστατη μεταφορά θερμότητας σε ένα PCM ημι-άπειρου μήκους κατά την ψύξη

Εκτός από τους γεωμετρικούς περιορισμούς της μονοδιάστατης μεταφοράς θερμότητας, του ημι-άπειρου μήκους του υλικού καθώς και της υπόθεσης ότι ο όγκος δεν μεταβάλλεται λόγω της αλλαγής φάσης στερεού-υγρού, είναι απαραίτητο να γίνουν κάποιες επιπλέον παραδοχές προκειμένου να καταλήξουμε σε μια αναλυτική λύση για τη μεταφορά θερμότητας. Αυτές οι παραδοχές είναι οι ακόλουθες:

- Η θερμότητα αποθηκεύεται μόνο ως λανθάνουσα θερμότητα. Η αισθητή θερμότητα που αποθηκεύεται σε σύγκριση με την ενθαλπία αλλαγής φάσης είναι αμελητέα και ως εκ τούτου μόνο η λανθάνουσα θερμότητα λαμβάνεται υπόψη στην θερμοκρασία αλλαγής φάσης κατά τη μεταφορά θερμότητας.
- Η μεταφορά θερμότητας γίνεται μόνο με αγωγή, χωρίς να υπάρχει καθόλου συναγωγή. Έτσι η κατανομή της θερμοκρασίας είναι γραμμική και η ροή θερμότητας ανάλογη της κλίσης της θερμοκρασίας.
- Τη χρονική στιγμή έναρξης των μετρήσεων, δηλαδή για $t=0$, το PCM είναι υγρό και η θερμοκρασία του είναι ίση με τη θερμοκρασία αλλαγής φάσης T_{pc} (εικόνα 2, αριστερά).
- Η θερμοκρασία που παρατηρείται σε απόσταση $x=0$ από την επιφάνεια του PCM μεταβάλλεται σε T_0 και διατηρείται σταθερή σε αυτή τη τιμή συνεχώς (εικόνα 2, δεξιά).

Η εικόνα 2 στα δεξιά δείχνει την κατανομή της θερμοκρασίας μετά από κάποιο χρονικό διάστημα, όπου η στερεή φάση προηγείται της υγρής σε μια απόσταση s από την επιφάνεια του υλικού. Στην εικόνα 3 φαίνεται το αντίστροφο φαινόμενο, της θέρμανσης του PCM.



Εικόνα 3: Μονοδιάστατη μεταφορά θερμότητας σε ένα PCM ημι-άπειρου μήκους κατά τη θέρμανση

Το απλό αυτό πρόβλημα μεταφοράς θερμότητας με τις παραδοχές που αναφέρθηκαν παραπάνω ονομάζεται πρόβλημα Stefan. Η μαθηματική επίλυσή του είναι απλή και το αποτέλεσμα της χρήσιμο σε πολλές περιπτώσεις.

Θεωρώντας αμελητέα την αισθητή θερμότητα παντού (παραδοχή 1):

$$c_p \cdot (T_{pc} - T_0) \ll \Delta h_{pc} \quad (1)$$

προκύπτει ότι το ποσό θερμότητας που εκλύεται dQ όταν το μέτωπο της φάσης κινείται σε απόσταση ds είναι:

$$dQ(t) = \Delta h_{pc} \cdot A \cdot ds(t) \quad (2)$$

Η θερμότητα που απελευθερώνεται όταν κινείται το μέτωπο της φάσης ισούται με τη θερμότητα που διαφεύγει προς την επιφάνεια, αφού σύμφωνα με την εξίσωση 1 δεν αποθηκεύεται θερμότητα στο ενδιάμεσο. Η πυκνότητα της ροής θερμότητας στην επιφάνεια (δηλαδή η ροή θερμότητας ανά μονάδα επιφάνειας) dq/dt υπολογίζεται από την εξίσωση 2 λαμβάνοντας την χρονική παράγωγο και διαιρώντας την με το εμβαδόν της επιφάνειας:

$$\frac{dq(t)}{dt} = \dot{q}(t) = \Delta h_{pc} \cdot \frac{ds}{dt} \quad (3)$$

Από την άλλη πλευρά, επειδή η αισθητή θερμότητα είναι αμελητέα και η μεταφορά θερμότητας γίνεται μόνο με αγωγή, η μεταβολή της θερμοκρασίας από τη θέση του μετώπου της φάσης σε απόσταση s από την επιφάνεια είναι γραμμική (εξισώσεις 2 και 3). Έτσι, η πυκνότητα της ροής θερμότητας στην επιφάνεια συναρτήσει της απόστασης του μετώπου της φάσης s θα είναι:

$$\dot{q}(s) = \lambda \cdot \frac{T_{pc} - T_0}{s} \quad (4)$$

Από τις εξισώσεις 3 και 4 προκύπτει:

$$\lambda \cdot \frac{T_{pc} - T_0}{s} = \Delta h_{pc} \cdot \frac{ds}{dt} \quad (5)$$

Χωρίζοντας τις μεταβλητές που εξαρτώνται από την απόσταση s και από το χρόνο t και ολοκληρώνοντας από $t' = 0$ μέχρι $t' = t$:

$$\int_{t'=0}^{t'=t} \frac{\lambda \cdot (T_{pc} - T_0)}{\Delta h_{pc}} \cdot dt' = \int_{s(t'=0)}^{s(t'=t)} s \cdot ds \quad (6)$$

Προκύπτει:

$$\frac{\lambda \cdot (T_{pc} - T_0)}{\Delta h_{pc}} \cdot t = \frac{1}{2} \cdot s(t)^2 \quad (7)$$

Ο χρόνος που χρειάζεται το μέτωπο αλλαγής φάσης για να προχωρήσει σε απόσταση s από την επιφάνεια είναι επομένως:

$$t = \frac{1}{2} \cdot \frac{\Delta h_{pc}}{\lambda \cdot (T_{pc} - T_0)} \cdot s(t)^2 \quad (8)$$

Άρα η θέση του μετώπου της αλλαγής φάσης σε συνάρτηση με το χρόνο προκύπτει:

$$s(t) = \sqrt{2 \cdot \frac{\lambda \cdot (T_{pc} - T_0)}{\Delta h_{pc}} \cdot t} \quad (9)$$

Και αντικαθιστώντας την παραπάνω έκφραση στην εξίσωση 4, παίρνουμε την πυκνότητα της ροής θερμότητας συναρτήσει του χρόνου:

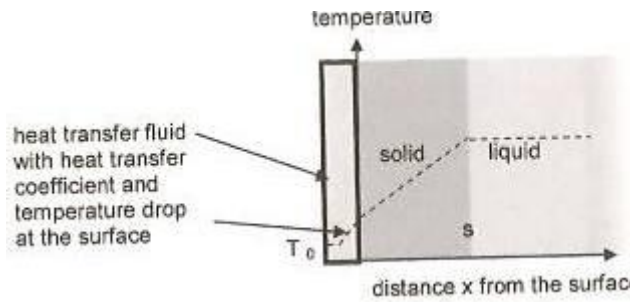
$$\dot{q}(t) = \sqrt{\frac{(T_{pc} - T_0) \cdot \Delta h_{pc} \cdot \lambda}{2 \cdot t}} \quad (10)$$

Από τις εξισώσεις 9 και 10 βλέπουμε ότι η πυκνότητα ροής θερμότητας όπως και η θέση του μετώπου αλλαγής φάσης εξαρτώνται από τα T_{pc} , T_0 , Δh_{pc} , λ και t . Όσο μεγαλύτερη είναι η διαφορά ενθαλπίας Δh_{pc} , τόσο περισσότερος χρόνος χρειάζεται για να μετακινηθεί το μέτωπο αλλαγής φάσης σε ορισμένη απόσταση από την επιφάνεια για μια δεδομένη πυκνότητα ροής θερμότητας. Δεδομένου ότι αυτή η απόσταση εισέρχεται στη σχέση της πυκνότητας της ροής θερμότητας μέσω της κλίσης της θερμοκρασίας, η πυκνότητα της ροής θερμότητας εξαρτάται επίσης και από την διαφορά ενθαλπίας Δh_{pc} .

4.2.2 Μονοδιάστατη μεταφορά θερμότητας σε ημι-άπειρο PCM με οριακές συνθήκες

Μέχρι τώρα, θεωρήθηκε ότι η μεταβολή της θερμοκρασίας γίνεται απευθείας στην επιφάνεια του υλικού αποθήκευσης. Σε ένα πραγματικό παράδειγμα με εναλλάκτη θερμότητας όμως, όπως αυτό της εικόνας 1, αυτό δεν συμβαίνει. Στην

πραγματικότητα, το σύνορο του υλικού αποτελείται από έναν εναλλάκτη θερμότητας με ρευστό ως μέσο μεταφοράς θερμότητας, όπως παρουσιάζεται στην εικόνα 4.



Εικόνα 4: Ψύξη ενός ημι-άπειρου PCM με οριακές συνθήκες

Η διαφορά με την υπόθεση που συζητήθηκε νωρίτερα είναι ότι τώρα υπάρχουν επιπλέον οι θερμικές αντιστάσεις του υγρού μεταφοράς θερμότητας και του εναλλάκτη θερμότητας του τοιχώματος, όπως επίσης και η μεταβολή της θερμοκρασίας από T_{pc} σε T_0 δεν συμβαίνει απευθείας στο υλικό αποθήκευσης.

Ως αποτέλεσμα όσων μόλις αναφέρθηκαν, η εξίσωση 4 τροποποιείται: χρησιμοποιώντας τη θερμική αντίσταση του εναλλάκτη θερμότητας του τοιχώματος d_{wall}/λ_{wall} και του υγρού $1/\alpha_{fluid}$, η πυκνότητα ροής θερμότητας στο ρευστό είναι:

$$\dot{q}(t) = \frac{1}{\frac{s(t)}{\lambda} + \frac{d_{wall}}{\lambda_{wall}} + \frac{1}{\alpha_{fluid}}} \cdot (T_{pc} - T_0) \quad (11)$$

Συμβολίζοντας τον ολικό συντελεστή μεταφοράς θερμότητας με k :

$$\frac{1}{k} = \frac{d_{wall}}{\lambda_{wall}} + \frac{1}{\alpha_{fluid}} \quad (12)$$

ο χρόνος που χρειάζεται το μέτωπο αλλαγής φάσης για να προχωρήσει σε απόσταση s από την επιφάνεια στην περίπτωση αυτή θα είναι:

$$t = \frac{\Delta h_{pc} \cdot s^2}{2 \cdot \lambda \cdot (T_{pc} - T_0)} \cdot \left(1 + 2 \frac{\lambda}{k \cdot s} \right) \quad (13)$$

Στην ιδανική περίπτωση, η αντίσταση μεταφοράς θερμότητας στην επιφάνεια, που περιλαμβάνει τις θερμικές αντιστάσεις του ρευστού και του τοιχώματος, δεν υπάρχει, αφού καθώς το $k \rightarrow \infty$ η εξίσωση 13 γίνεται ίση με την 8. Η εξίσωση 13 μπορεί επίσης να επιλυθεί ως προς την θέση του μετώπου της αλλαγής φάσης σε συνάρτηση με το χρόνο:

$$s(t) = \frac{1}{2 \cdot \Delta h_{pc} \cdot k} \cdot \left[-2 \cdot \Delta h_{pc} \cdot \lambda + 2 \cdot \sqrt{\Delta h_{pc} \cdot \lambda \cdot (\Delta h_{pc} \cdot \lambda + 2 \cdot k^2 \cdot t \cdot (T_{pc} - T_0))} \right] \quad (14)$$

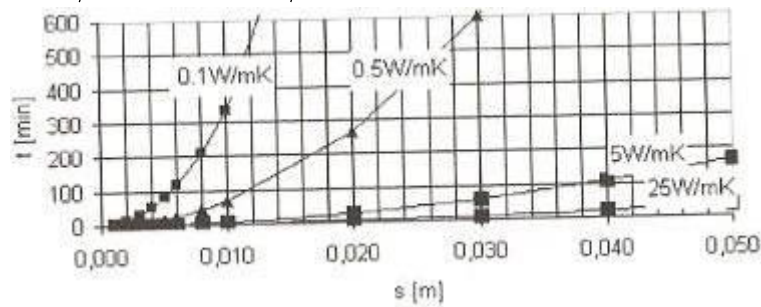
Οι αναλυτικές λύσεις που προέκυψαν (εξισώσεις 8 έως 10, και 13, 14) παρά τις παραδοχές που έγιναν είναι πολύ χρήσιμες, αφού μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως μια πρώτη εκτίμηση. Για παράδειγμα στην περίπτωση που μελετάται αν και κατά πόσο εξαρτάται ο χρόνος που χρειάζεται για να στερεοποιηθεί ένα στρώμα PCM συγκεκριμένου πάχους από τον συντελεστή μεταφοράς θερμότητας, πριν από τους υπολογισμούς είναι χρήσιμο να εξετάσουμε κάποιες τυπικές τιμές του συντελεστή μεταφοράς θερμότητας. Όπως δείχνει ο πίνακας 1 οι τιμές που παίρνει ο συντελεστής μεταφοράς θερμότητας ποικίλουν.

Πίνακας 1: Συντελεστές μεταφοράς θερμότητας για στρώματα διαφορετικού πάχους διάφορων υλικών και για μεταφορά θερμότητας ρευστών

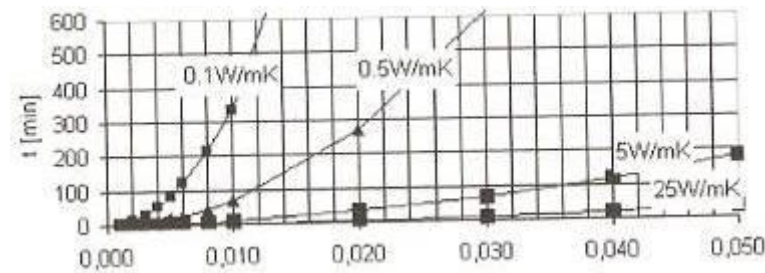
layer	thickness d	thermal conductivity λ [W/mK]	heat transfer coef- ficient λ / d [W/m ² K]
PCM	0.001 m = 1 mm	0.5	500
	0.001 m = 1 mm	5	5000
	0.01 m = 1 cm	0.5	50
	0.01 m = 1 cm	5	500
	0.1 m = 10 cm	0.5	5
	0.1 m = 10 cm	5	50
insulating material	0.01 m = 1 cm	0.050	5
	0.1 m = 10 cm	0.050	0.5
gap filled with gas	0.01 mm	- 0.01 - 0.03	- 1000 ... 3000
	0.01 m = 10 mm	- 0.01 - 0.03	- 1 ... 3
gap filled with liquid	0.01 mm	> 0.2	> 20000
	0.01 m = 10 mm	> 0.2	> 20
heat transfer fluid	comment		heat transfer coef- ficient α [W/m ² K]
gas	free convection		-2 - 25
	forced convection		-25 - 250
liquid	free convection		-10 - 1000
	forced convection		-50 - 20000
vapour	boiling and condensation		- 2500 - 100000

Συγκρίνοντας τον συντελεστή μεταφοράς θερμότητας των στρωμάτων του PCM με διαφορετικά πάχη με αυτόν στις επιφάνειες παρατηρούμε ότι για ένα στρώμα πάχους 1cm και θερμικής αγωγιμότητας 5W/m K ο συντελεστής μεταφοράς θερμότητας στο PCM είναι πολύ μεγαλύτερος από αυτόν ενός αερίου που χρησιμοποιείται ως ρευστό μεταφοράς θερμότητας με ελεύθερη συναγωγή. Στην περίπτωση αυτή, η θερμική αντίσταση στο PCM μπορεί να αγνοηθεί. Ο μικρός συντελεστής θερμότητας του αερίου στην επιφάνεια περιορίζει τη μεταφορά θερμότητας. Για ένα στρώμα πάχους 10cm και θερμικής αγωγιμότητας 0,5W/m K επίσης ο συντελεστής μεταφοράς θερμότητας στο PCM είναι σημαντικός. Αν ως μέσο μεταφοράς θερμότητας χρησιμοποιείται ένα υγρό, τότε ακόμη και ένα στρώμα PCM πάχους 1cm και θερμικής αγωγιμότητας 0,5W/m K θα έχει μεγάλη τιμή θερμικής αντίστασης. Στρώματα PCM με μεγαλύτερα πάχη ή μικρότερες τιμές θερμικής αγωγιμότητας θα παίζουν σημαντικό ρόλο στη συνολική θερμική αντίσταση.

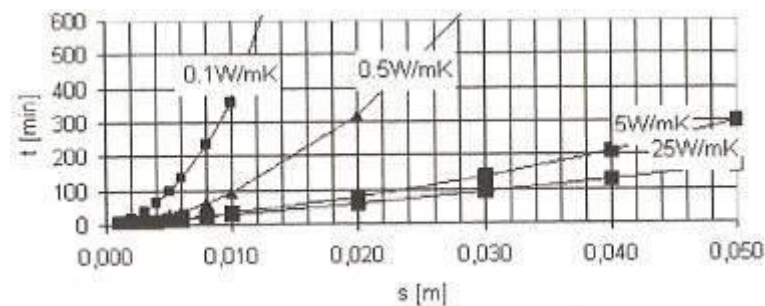
Στα διαγράμματα 5 έως 9 που ακολουθούν φαίνεται ο χρόνος που απαιτείται για να στερεοποιηθεί ένα PCM συγκεκριμένου πάχους κατά τη μονοδιάστατη μεταφορά θερμότητας κάτω από διαφορετικές συνθήκες. Η θερμική αγωγιμότητα λ ποικίλει μεταξύ των τιμών $0,1W/m \cdot K$, $0,5W/m \cdot K$, $5W/m \cdot K$ και $25W/m \cdot K$. Αυτές οι τιμές είναι χαρακτηριστικές για ανόργανα και οργανικά PCM. Η διαφορά ενθαλπίας αλλαγής φάσης και η πτώση της θερμοκρασίας διατηρούνται σταθερές και ίσες με $\Delta h_{pc} = 200 MJ/m^3$ και $T_{pc} - T_0 = 5K$ αντίστοιχα. Επίσης, η αντίσταση μεταφοράς θερμότητας του τοιχώματος θεωρείται αμελητέα, οπότε από την εξίσωση 4.12 προκύπτει $k = \alpha_{fluid}$. Για το α_{fluid} χρησιμοποιούνται κάποιες τυπικές τιμές του που εμφανίζονται σε πολλές εφαρμογές, όπως $2500W/m^2 \cdot K$, $250W/m^2 \cdot K$, $25W/m^2 \cdot K$ και $5W/m^2 \cdot K$.



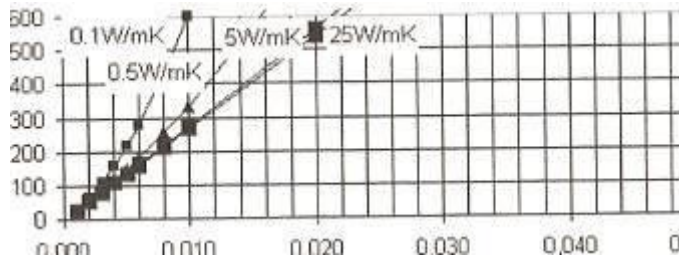
Εικόνα 5: Ιδανική περίπτωση $\alpha \rightarrow \infty$



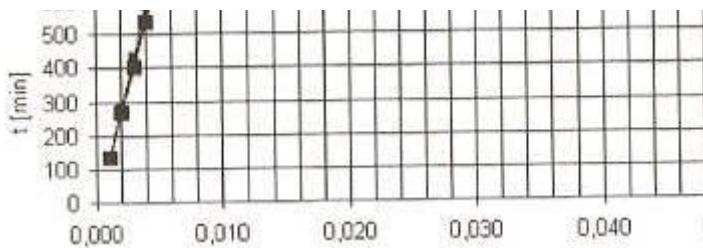
Εικόνα 6: $\alpha = 2500W/m^2 \cdot K$, τυπική τιμή για εξαναγκασμένη συναγωγή ρευστού



Εικόνα 7: $\alpha = 250W/m^2 \cdot K$, υψηλή τιμή για φυσική συναγωγή ρευστού ή χαμηλή τιμή για εξαναγκασμένη συναγωγή



Εικόνα 8: $\alpha = 25 W/m^2 \cdot K$, τυπική τιμή για εξαναγκασμένη συναγωγή αερίου ή πολύ χαμηλή τιμή για φυσική συναγωγή ρευστού



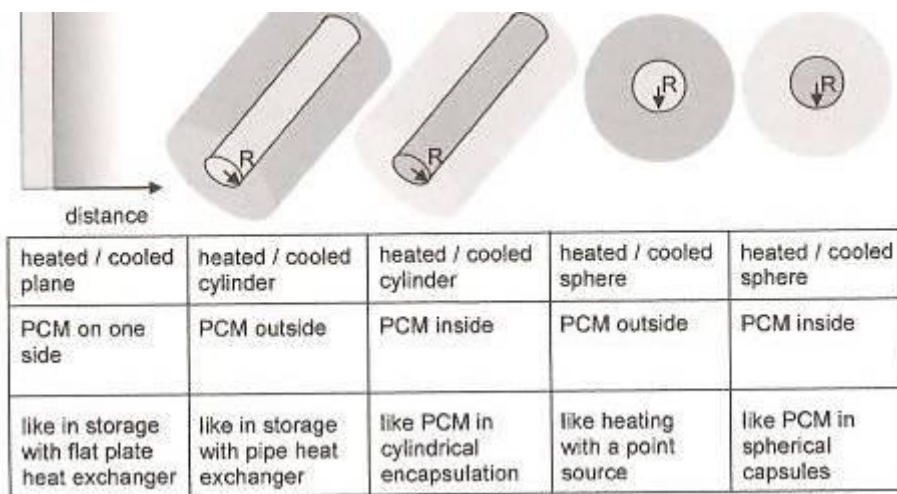
Εικόνα 9: $\alpha = 5 W/m^2 \cdot K$, τυπική τιμή για φυσική συναγωγή αερίου

Από τα διαγράμματα αυτά μπορούν να διεξαχθούν κάποια ενδιαφέροντα συμπεράσματα:

- Μεταξύ των χρόνων που υπολογίστηκαν στην ιδανική περίπτωση $\alpha \rightarrow \infty$ (εικόνα 5), που είναι και η λύση του προβλήματος Stefan, και αυτών που υπολογίστηκαν για $\alpha = 2500 W/m^2 \cdot K$ (εικόνα 6), καθώς και για την περίπτωση της εξαναγκασμένης συναγωγής ενός υγρού, παρατηρούμε ότι δεν υπάρχει σχεδόν καμία διαφορά. Αντίθετα για μικρότερες τιμές του α οι διαφορές με την ιδανική περίπτωση γίνονται εμφανείς, ειδικά για τα PCM με υψηλή θερμική αγωγιμότητα.
- Στην περίπτωση του υγρού με εξαναγκασμένη συναγωγή με $\alpha = 250 W/m^2 \cdot K$ (εικόνα 7), όπως και σε συνήθη συστήματα θέρμανσης χώρου, ο χρόνος στερεοποίησης για $s=0,05m$ και $\lambda = 25 W/m \cdot K$ είναι της τάξης των 180min.
- Όταν $\alpha = 25 W/m^2 \cdot K$ (εικόνα 8), όπως σε ένα υγρό με ελεύθερη συναγωγή ή σε ένα αέριο με εξαναγκασμένη συναγωγή, ο χρόνος στερεοποίησης για $s=0,005m$, δηλαδή για μια τυπική απόσταση για PCM τοποθετημένα σε κάψουλες-macroencapsulated, είναι της τάξης των 2 ωρών για $\lambda = 0,5 W/m \cdot K$ και περίπου 3 ώρες $\lambda = 0,1 W/m \cdot K$ (οργανικά PCM).
- Όταν $\alpha = 5 W/m^2 \cdot K$ (εικόνα 9), όπως στην ελεύθερη συναγωγή του αέρα, η θερμική αγωγιμότητα του PCM δεν παρουσιάζει καμία διαφορά. Η ψύξη του PCM σε $s=0,001m$ διαρκεί περίπου 2ώρες.

4.2.3 Κυλινδρική και σφαιρική γεωμετρία

Οι Baehr και Stephan το 1994 επίλυσαν το πρόβλημα της μεταφοράς θερμότητας σε PCM για σφαιρική και κυλινδρική γεωμετρία. Όπως φαίνεται και στην εικόνα 10 υπάρχουν δύο περιπτώσεις: το PCM να βρίσκεται α) εσωτερικά ή β) εξωτερικά του σφαιρικού ή κυλινδρικού συνόρου. Στην εικόνα 10 σημειώνεται με σκούρο γκρι χρώμα το PCM, και με ανοιχτό γκρι χρώμα το ρευστό που χρησιμοποιείται ως μέσο μεταφοράς θερμότητας. Η ακτίνα R ορίζει τη θέση του εσωτερικού συνόρου, ενώ η επέκταση προς τα έξω εκτείνεται και πάλι προς το άπειρο.



Εικόνα 10: Σφαιρικές και κυλινδρικές γεωμετρίες

Οι λύσεις που βρέθηκαν βρίσκουν εφαρμογή σε πολλά προβλήματα, όπως στην αποθήκευση θερμότητας με εναλλάκτη σε μορφή σωλήνα, ή στα PCM που είναι τοποθετημένα σε κάψουλες κυλινδρικής ή σφαιρικής μορφής. Στη συνέχεια, οι λύσεις που ακολουθούν θα δώσουν μια γενική εικόνα για την επίδραση της γεωμετρίας στη μεταφορά θερμότητας.

Λόγω της κυλινδρικής ή σφαιρικής γεωμετρίας στους υπολογισμούς εισέρχεται μια νέα παράμετρος, η ακτίνα R. Ο χρόνος που χρειάζεται το μέτωπο αλλαγής φάσης για να προχωρήσει σε απόσταση s από την επιφάνεια του συνόρου στη θέση R δίνεται από τη γενική σχέση:

$$t = \frac{\Delta h_{pc} \cdot s^2}{2 \cdot \lambda \cdot (T_{pc} - T_0)} \cdot f(s^+, \beta) \quad s^+ = \frac{s}{R} \quad (15)$$

Η σχέση αυτή περιλαμβάνει και τις ειδικές περιπτώσεις του προβλήματος για μονοδιάστατη μεταφορά θερμότητας με ή χωρίς συνοριακές συνθήκες, δηλαδή τις εξισώσεις 8 και 13. Ο αδιάστατος αριθμός f , που δίνεται ως συνάρτηση του s^+ και του β , περιγράφει την απόκλιση της λύσης από τη λύση του προβλήματος Stefan. Το s^+ ορίζεται ως ο λόγος της απόστασης s του μετώπου της αλλαγής φάσης προς την ακτίνα R του κυλίνδρου ή της σφαίρας. Ο αδιάστατος αριθμός β δίνει την επίδραση

του συνόρου, δεδομένου ότι περιλαμβάνει τις παραμέτρους λ_{wall} , d_{wall} και α σε σχέση με την ακτίνα R . Στον πίνακα 2 δίνονται οι τιμές των αδιάστατων αριθμών $f(s^+, \beta)$ και β .

Πίνακας 2: Λύσεις για διάφορες γεωμετρίες που δόθηκαν από τους Baehr και Stephan

	$f(s^+, \beta) =$	$\beta =$
Plane, PCM one side $s^+ \geq 0$	$1 + 2 \cdot \frac{\lambda}{k \cdot s}$ equals $1 + 2 \cdot \frac{\lambda}{k \cdot R \cdot s^+} = 1 + 2 \cdot \frac{\beta}{s^+}$ with $\beta = \frac{\lambda}{R \cdot k}$	and $\beta = \frac{\lambda}{R \cdot k}$ equals $\beta = \frac{\lambda}{R} \cdot \frac{1}{k}$ $= \frac{\lambda}{R} \cdot \left(\frac{1}{\lambda_{wall} / d_{wall}} + \frac{1}{\alpha_{fluid}} \right)$ $= \frac{\lambda}{\lambda_{wall}} \cdot \frac{1}{R / d_{wall}} + \frac{\lambda}{\alpha_{fluid} \cdot R}$
Cylinder, PCM outside $s^+ \geq 0$	$\left(1 + \frac{1}{s^+}\right)^2 \ln(1 + s^+) - \left(1 + \frac{2}{s^+}\right) \left(\frac{1}{2} - \beta\right) \frac{\lambda}{\lambda_{wall}} \ln \frac{R}{R - d_{wall}} + \frac{\lambda}{\alpha(R - d_{wall})}$	$\frac{\lambda}{\lambda_{wall}} \ln \frac{R}{R - d_{wall}} + \frac{\lambda}{\alpha(R - d_{wall})}$
Cylinder, PCM in- side $1 \geq s^+ \geq 0$	$\left(1 - \frac{1}{s^+}\right)^2 \ln(1 - s^+) - \left(1 - \frac{2}{s^+}\right) \left(\frac{1}{2} + \beta\right) \frac{\lambda}{\lambda_{wall}} \ln \frac{R + d_{wall}}{R} + \frac{\lambda}{\alpha(R + d_{wall})}$	$\frac{\lambda}{\lambda_{wall}} \ln \frac{R + d_{wall}}{R} + \frac{\lambda}{\alpha(R + d_{wall})}$
Sphere, PCM outside $s^+ \geq 0$	$1 + \frac{2}{3} s^+ + \frac{2\beta}{s^+} \left(1 + s^+ + \frac{s^{+2}}{3}\right)$	$\frac{\lambda}{\lambda_{wall}} \cdot \frac{d_{wall}}{R - d_{wall}}$ $+ \frac{\lambda}{\alpha(R - d_{wall})} \cdot \frac{R}{R - d_{wall}}$
Sphere, PCM in- side $1 \geq s^+ \geq 0$	$1 - \frac{2}{3} s^+ + \frac{2\beta}{s^+} \left(1 - s^+ + \frac{s^{+2}}{3}\right)$	$\frac{\lambda}{\lambda_{wall}} \cdot \frac{d_{wall}}{R + d_{wall}}$ $+ \frac{\lambda}{\alpha(R + d_{wall})} \cdot \frac{R}{R + d_{wall}}$

Είναι ενδιαφέρον να εξετάσουμε την ακραία περίπτωση κατά την οποία οι θερμικές αντιστάσεις του τοιχώματος και του ρευστού είναι αμελητέες. Για μικρό πάχος τοιχώματος $d_{wall} \ll R$ και για $\lambda_{wall} \gg \lambda$, ο πρώτος όρος του β μηδενίζεται και προκύπτει $\beta = \lambda / (\alpha \cdot R)$ σε όλες τις περιπτώσεις. Η θερμοκρασιακή διαφορά μεταξύ του συνόρου και της T_0 εξαφανίζεται εντελώς, και επιπλέον αν ισχύει $\alpha \cdot R \gg \lambda$ τότε το β μηδενίζεται και το αποτέλεσμα παρουσιάζεται στον πίνακα 3 αριστερά. Στην περίπτωση της επίπεδης πλάκας με PCM στη μία πλευρά, αγνοώντας τις συνοριακές συνθήκες η λύση ισούται με αυτή του προβλήματος Stefan ($f = 1$). Για τις σφαιρικές και κυλινδρικές γεωμετρίες οι λύσεις είναι αρκετά πολύπλοκες.

Όταν ισχύει $\beta = 0$, παρουσιάζει ενδιαφέρον να εξετάσουμε δύο ακόμη περιπτώσεις.

Η πρώτη είναι η περίπτωση της μικρής απόστασης s . Αν δεχθούμε ότι ο αδιάστατος αριθμός f ισούται με τη μονάδα, $f = 1$, παραδοχή πολύ λογική αφού δεν λαμβάνουμε υπόψη μας τις συνθήκες στο τοίχωμα και έχουμε μικρό s , το πρόβλημα ουσιαστικά γίνεται ίδιο με αυτό ενός στρώματος PCM τόσο μικρού πάχους ώστε η καμπυλότητα να είναι αμελητέα. Αυτό σημαίνει ότι για $\beta = 0$ και για μικρές αποστάσεις ($s^+ \rightarrow 0$), έχουμε $f(s^+, \beta) = 1$ και επομένως προκύπτει πάλι η λύση του προβλήματος Stefan:

$$t = \frac{\Delta h_{pc} \cdot s^2}{2 \cdot \lambda \cdot (T_{pc} - T_0)} \cdot f(s^+, \beta) = \frac{\Delta h_{pc} \cdot s^2}{2 \cdot \lambda \cdot (T_{pc} - T_0)} \quad (16)$$

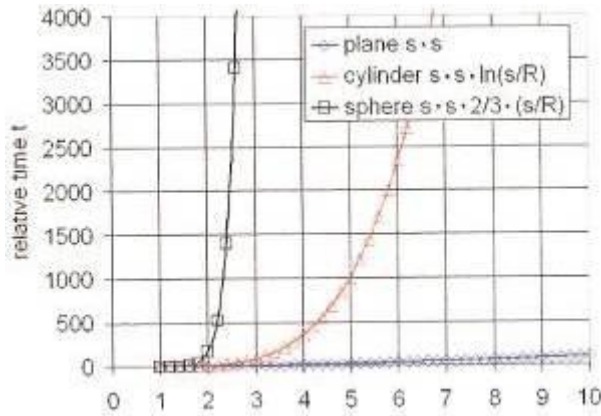
Η δεύτερη περίπτωση που εξετάζεται είναι όταν πρόκειται για μεγάλες αποστάσεις s ($s^+ \rightarrow \infty$). Σε αυτή την περίπτωση είναι δυνατές μόνο τρεις διαφορετικές γεωμετρίες, αφού λόγω της μεγάλης απόστασης το PCM τοποθετείται εξωτερικά του συνόρου. Οι λύσεις φαίνονται στον πίνακα 3 στη δεξιά στήλη.

Πίνακας 3

Λύσεις για τις περιπτώσεις $\beta = 0$ και ($s^+ \rightarrow \infty$)

	$f(s^+, \beta = 0) =$	$f(s^+ \rightarrow \infty, \beta = 0) =$
Plane, PCM one side	1	1
Cylinder, PCM outside $s^+ \geq 0$	$\left(1 + \frac{1}{s^+}\right)^2 \ln(1 + s^+) - \left(1 + \frac{2}{s^+}\right) \left(\frac{1}{2}\right)$	$\ln(s^+) - \frac{1}{2} = \ln\left(\frac{s}{R}\right) - \frac{1}{2}$ $= \ln\left(\frac{s}{R}\right)$
Cylinder, PCM inside $1 \geq s^+ \geq 0$	$\left(1 - \frac{1}{s^+}\right)^2 \ln(1 - s^+) - \left(1 - \frac{2}{s^+}\right) \left(\frac{1}{2}\right)$	
Sphere, PCM outside $s^+ \geq 0$	$1 + \frac{2}{3}s^+$	$\frac{2}{3} \frac{s}{R}$
Sphere, PCM inside $1 \geq s^+ \geq 0$	$1 - \frac{2}{3}s^+$	

Παρατηρούμε ότι όλες οι λύσεις είναι διαφορετικές ως προς την απόσταση s . Το διάγραμμα 11 δείχνει τη σχέση μεταξύ απόστασης και χρόνου $t \sim s^2 \cdot f(s^+, \beta)$. Όσο αυξάνεται η απόσταση s τόσο γρηγορότερα πραγματοποιείται η θέρμανση ή η ψύξη ενός επίπεδου PCM, μετά ενός κυλινδρικού και με ακόμη πιο αργό ρυθμό ενός σφαιρικό PCM. Αυτή η παρατήρηση έχει μια σημαντική συνέπεια για τη μεταφορά θερμότητας: όσο πιο γρήγορα μεταβάλλεται η απόσταση s , τόσο πιο γρήγορα μεταβάλλεται και η ροή θερμότητας με το χρόνο dQ/dt .



Εικόνα 11: Διάγραμμα απόστασης- χρόνου για $s \gg R$

Στην εικόνα 12 φαίνονται τρεις κύβοι με τον ίδιο όγκο. Αυτός που βρίσκεται στα αριστερά, θερμαίνεται ή ψύχεται από μια επίπεδη πλάκα που τον χωρίζει σε δύο ίσα μέρη. Ο ενδιάμεσος κύβος θερμαίνεται ή ψύχεται από έναν κύλινδρο και αυτός στα δεξιά από μια σφαίρα, η οποία όπως και ο κύλινδρος είναι τοποθετημένοι στο κέντρο του κύβου. Και στις τρεις περιπτώσεις, το μέτωπο αλλαγής φάσης πρέπει να κινηθεί σε απόσταση ίση με το μισό της ακμής του κύβου ώστε να φθάσει στην επιφάνεια. Στον αριστερό κύβο ο όγκος που πρέπει να καλυφθεί είναι μεγαλύτερος αλλά το μέτωπο αλλαγής φάσης φθάνει στην επιφάνεια γρηγορότερα σύμφωνα και με το διάγραμμα 11. Ο κύλινδρος και σε ακόμη μεγαλύτερο βαθμό η σφαίρα δεν καλύπτουν εντελώς τους κύβους τους ο καθένας. Επίσης, στην περίπτωση του κυλίνδρου απαιτείται περισσότερος χρόνος για να φθάσει το μέτωπο αλλαγής φάσης στην επιφάνεια του κύβου σε σύγκριση με την περίπτωση της επίπεδης πλάκας. Όσον αφορά την σφαιρική γεωμετρία ο χρόνος που χρειάζεται για να μετακινηθεί το μέτωπο αλλαγής φάσης στην επιφάνεια του κύβου είναι ακόμη περισσότερος. Επομένως, η ισχύς της θέρμανσης ή της ψύξης μειώνεται από την επίπεδη γεωμετρία στην κυλινδρική και ακόμα πιο πολύ στην σφαιρική.



Εικόνα 12: Γεωμετρία και προσπελάσιμοι όγκοι

Στον πίνακα 4.4 δίνονται οι λύσεις για την ακραία περίπτωση όπου οι θερμικές αντιστάσεις του τοιχώματος και του ρευστού έχουν σημαντικές τιμές και δεν μπορούν να θεωρηθούν αμελητέες, δηλαδή για μεγάλες τιμές του β . Για αποστάσεις s μικρές σε σύγκριση με την ακτίνα R , η τιμή του s^+ είναι επίσης χαμηλή και σε όλες τις περιπτώσεις ο αδιάστατος αριθμός $f(s^+, \beta)$ προσεγγίζει την ίδια τιμή $2 \cdot \beta / s^+$. Αυτό είναι λογικό αφού εξαιτίας της μικρής απόστασης s σε σχέση με την ακτίνα R η επίδραση της γεωμετρίας παύει να υφίσταται.

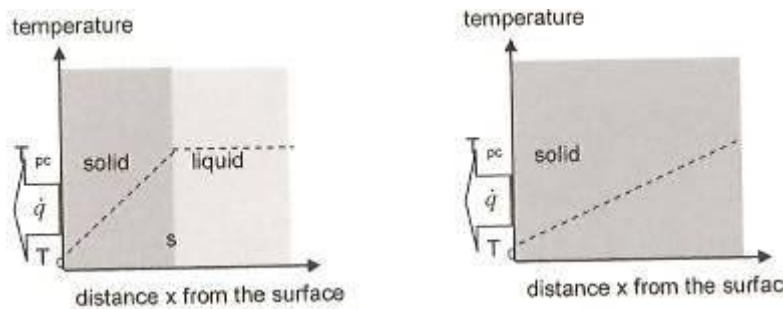
Πίνακας 4

Σύγκριση με τις λύσεις για μεγάλες τιμές του β

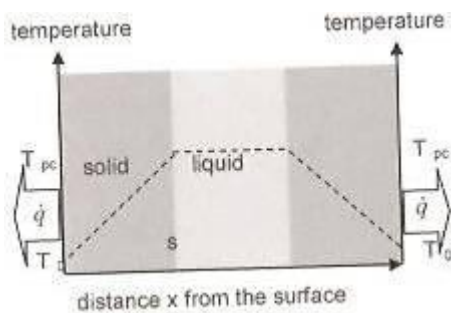
	$f(s^+, \beta) =$	$f(s^+, \beta \rightarrow \infty) =$
Plane, PCM one side $s^+ \geq 0$	$1 + 2 \cdot \frac{\beta}{s^+}$	$2 \cdot \frac{\beta}{s^+}$
Cylinder, PCM outside $s^+ \geq 0$	$\left(1 + \frac{1}{s^+}\right)^2 \ln(1 + s^+) - \left(1 + \frac{2}{s^+}\right) \left(\frac{1}{2} - \beta\right)$	$2 \cdot \frac{\beta}{s^+} + \beta$
Cylinder, PCM inside $1 \geq s^+ \geq 0$	$\left(1 - \frac{1}{s^+}\right)^2 \ln(1 - s^+) - \left(1 - \frac{2}{s^+}\right) \left(\frac{1}{2} + \beta\right)$	$2 \cdot \frac{\beta}{s^+} - \beta$
	$f(s^+, \beta) =$	$f(s^+, \beta \rightarrow \infty) =$
Sphere, PCM outside $s^+ \geq 0$	$1 + \frac{2}{3}s^+ + \frac{2\beta}{s^+} \left(1 + s^+ + \frac{s^{+2}}{3}\right)$	$2 \cdot \frac{\beta}{s^+} \cdot \left(1 + s^+ + \frac{s^{+2}}{3}\right)$
Sphere, PCM inside $1 \geq s^+ \geq 0$	$1 - \frac{2}{3}s^+ + \frac{2\beta}{s^+} \left(1 - s^+ + \frac{s^{+2}}{3}\right)$	$2 \cdot \frac{\beta}{s^+} \cdot \left(1 - s^+ + \frac{s^{+2}}{3}\right)$

4.2.4 Στρώμα PCM με πεπερασμένο πάχος

Όταν η αισθητή θερμότητα παραλείπεται, είναι δυνατό να μελετήσουμε επίσης στρώματα PCM με πεπερασμένο πάχος ακόμη και στην περίπτωση που η θερμότητα εισέρχεται ή εξέρχεται από δύο πλευρές. Στην εικόνα 13 φαίνεται η ψύξη ενός στρώματος με πεπερασμένο πάχος. Επειδή οι υπολογισμοί στηρίζονται στην υπόθεση ότι στην αρχή η θερμοκρασία του PCM είναι ίση με τη θερμοκρασία τήξης του, δεν επηρεάζονται από το πεπερασμένο πάχος μέχρις ότου το μέτωπο αλλαγής φάσης στη θέση s φθάσει στο πίσω άκρο του στρώματος του PCM. Οι τύποι επομένως μπορούν να χρησιμοποιηθούν όπως και πριν, ελέγχοντας όμως ότι η απόσταση s δεν υπερβαίνει το πάχος του στρώματος. Η περίπτωση ψύξης από τις δύο πλευρές του PCM είναι παρόμοια (εικόνα 14).



Εικόνα 13: Ψύξη ενός στρώματος με πεπερασμένο πάχος από τη μία πλευρά μέχρι το μέτωπο αλλαγής φάσης να φθάσει στο άλλο άκρο του στρώματος



Εικόνα 14: Ψύξη ενός στρώματος πεπερασμένου πάχους και από τις δύο πλευρές

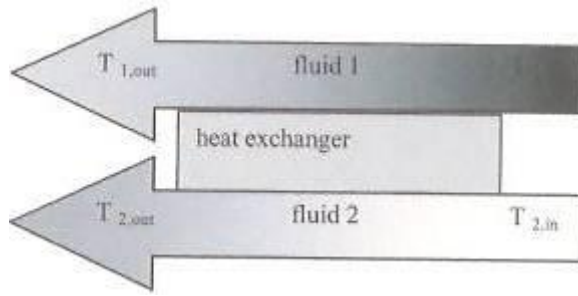
Στην περίπτωση αυτή, το μέτωπο της φάσης μετακινείται και από τις δύο πλευρές. Τα δύο διαφορετικά μέτωπα αλλαγής φάσης θα συναντηθούν σε κάποια θέση και η ψύξη θα έχει ολοκληρωθεί. Αυτό που είναι απαραίτητο να προσέξουμε είναι το άθροισμα των αποστάσεων και των δύο μετώπων αλλαγής φάσης από την επιφάνεια να μην υπερβαίνει το πάχος του στρώματος. Η ίδια προσέγγιση μπορεί επίσης να χρησιμοποιηθεί σε προβλήματα κυλινδρικών και σφαιρικών γεωμετριών[10].

4.2.5 Προσέγγιση αποθήκευσης θερμότητας σε PCM μέσω εναλλάκτη

Η λύση του προβλήματος μονοδιάστατης μεταφοράς θερμότητας σε ημί-άπειρο στρώμα προσφέρει μια πρώτη εκτίμηση του φαινομένου, δεν είναι όμως αρκετή για να περιγράψει την αποθήκευση θερμότητας όπως αυτή συμβαίνει σε πραγματικές εφαρμογές συστημάτων PCM. Κι αυτό γιατί στην πραγματικότητα η μετάδοση της θερμότητας πραγματοποιείται σε τρεις διαστάσεις.

Όταν μελετάται η αποθήκευση θερμότητας σε δύο ή τρεις διαστάσεις θα πρέπει να λαμβάνεται υπόψη η συναλλαγή θερμικής ενέργειας που πραγματοποιείται μεταξύ του μέσου μεταφοράς της και του μέσου αποθήκευσής της κατά μήκος του εναλλάκτη θερμότητας. Αυτό συνεπάγεται αλλαγή της θερμοκρασίας του μέσου μεταφοράς, και επομένως και ο θερμοκρασιακός παράγοντας, που υπεισέρχεται στην εξίσωση υπολογισμού της θερμορροής, αλλάζει κατά μήκος του εναλλάκτη. Παρά τη δυσκολία της ανάλυσης του φαινομένου της μεταφοράς θερμότητας σε δύο ή τρεις διαστάσεις, η μελέτη της συναλλασσόμενης θερμότητας σε ένα απλό εναλλάκτη μπορεί να βοηθήσει στην κατανόηση της επίλυσης ενός απλού αναλυτικού μοντέλου.

Στο σχήμα 15 φαίνεται ένας απλός εναλλάκτης θερμότητας. Η λειτουργία του εναλλάκτη βασίζεται στη μεταφορά της παρεχόμενης ενέργειας από το ρευστό 2 στο ρευστό 1 με τέτοιο τρόπο ώστε να επιτευχθεί η θέρμανση του τελευταίου κατά μήκος όλης της επιφάνειας του εναλλάκτη.



Εικόνα 15: Σχηματική απεικόνιση απλού εναλλάκτη θερμότητας

Για το παραπάνω είδος εναλλάκτη, η συνολική ροή θερμότητας από το ρευστό 2 στο ρευστό 1 δίνεται από τη σχέση:

$$\dot{Q} = A \cdot k \cdot \Delta T_{lm} \quad (17)$$

Όπου A είναι το εμβαδόν της επιφάνειας συναλλαγής, k ο ολικός συντελεστής μεταφοράς θερμότητας και ΔT_{lm} η μέση λογαριθμική θερμοκρασιακή διαφορά των δύο ρευστών, η οποία υπολογίζεται ως εξής:

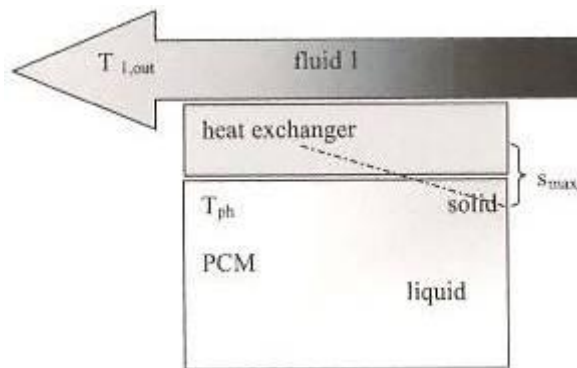
$$\Delta T_{lm} = \frac{\Delta T_{in} - \Delta T_{out}}{\ln \frac{\Delta T_{in}}{\Delta T_{out}}} \quad (18)$$

Η θερμότητα που μεταφέρεται στο ρευστό 1 αυξάνει τη θερμοκρασία του και γι' αυτό ισχύει η παρακάτω σχέση:

$$\dot{Q} = A \cdot k \cdot \frac{\Delta T_{in} - \Delta T_{out}}{\ln \frac{\Delta T_{in}}{\Delta T_{out}}} = c_p \cdot \frac{dV}{dt} \cdot (T_{1,out} - T_{1,in}) \quad (19)$$

Όπου c_p είναι η θερμοχωρητικότητα και $\frac{dV}{dt}$ η παροχή όγκου του ρευστού 1.

Αν αντικαταστήσουμε το ρευστό 2 με ένα υλικό αλλαγής φάσης PCM, τότε ο εναλλάκτης μετατρέπεται σε αποθήκη θερμότητας, όπως δείχνει το επόμενο σχήμα 16:



Εικόνα 16: Προσέγγιση αποθήκευσης θερμότητας με εναλλάκτη

Για να απλοποιήσουμε τους υπολογισμούς, υποθέτουμε ότι όλη η μάζα του PCM βρίσκεται στη θερμοκρασία αλλαγής φάσης του και αφαιρούμε το δείκτη 1 από το ρευστό 1 αφού πλέον έχουμε μόνο ένα ρευστό. Θα ισχύει επομένως:

$$c_p \cdot \frac{dV}{dt} \cdot (T_{out} - T_{in}) = A \cdot k \cdot \frac{(T_{pc} - T_{in}) - (T_{pc} - T_{out})}{\ln \frac{T_{pc} - T_{in}}{T_{pc} - T_{out}}} = A \cdot k \cdot \frac{T_{out} - T_{in}}{\ln \frac{T_{pc} - T_{in}}{T_{pc} - T_{out}}} \quad (20)$$

Και λύνοντας ως προς T_{out} προκύπτει:

$$\ln \frac{T_{pc} - T_{in}}{T_{pc} - T_{out}} = \frac{A \cdot k}{c_p \cdot \frac{dV}{dt}} \quad (21)$$

$$T_{out} - T_{in} = (T_{pc} - T_{in}) \cdot \left[1 - \exp \left(- \frac{A \cdot k}{c_p \cdot \frac{dV}{dt}} \right) \right] \quad (22)$$

Και επομένως η θερμική ενέργεια που αποθηκεύεται στο σύστημα είναι:

$$\dot{Q} = c_p \cdot \frac{dV}{dt} \cdot (T_{pc} - T_{in}) \cdot \left[1 - \exp \left(- \frac{A \cdot k}{c_p \cdot \frac{dV}{dt}} \right) \right] \quad (23)$$

Η σχέση αυτή δίνει τη μέγιστη θερμική ενέργεια αποθήκευσης, όταν η θερμοκρασία αυξάνεται εντελώς και φθάνει τη θερμοκρασία αλλαγής φάσης, πολλαπλασιασμένη με ένα παράγοντα που περιλαμβάνει το λόγο των χαρακτηριστικών του εναλλάκτη προς αυτών του ρευστού.

Οι παραδοχές που έγιναν νωρίτερα για την απλοποίηση των υπολογισμών οδηγούν σε σφάλματα μερικές φορές αμελητέα και μερικές φορές σημαντικά. Ένα τέτοιο σφάλμα απλοποίησης γίνεται σημαντικό όταν η θερμική αντίσταση του στερεού στρώματος του PCM (εικόνα 4.4) προκαλεί αξιοσημείωτη μείωση της θερμοκρασίας κάτω από την T_{pc} στην επιφάνεια του εναλλάκτη. Για την εκτίμηση του σφάλματος οι θερμικές αντιστάσεις και του εναλλάκτη και του PCM αρχικά παραμελούνται από τους υπολογισμούς, όμως στη συνέχεια η καθοριστική θερμοκρασιακή μεταβολή που χαρακτηρίζει τη μεταφορά θερμότητας μειώνεται κατά τον λόγο τους, δηλαδή κατά την ποσότητα:

$$\frac{s/\lambda}{1/\alpha + s/\lambda} \leq 10\% \quad (24)$$

Το σφάλμα απλοποίησης γίνεται αποδεκτό όταν είναι μικρότερο ή ίσο του 10% του λόγου. Στην περίπτωση που είναι ίσο η προηγούμενη σχέση δίνει τη μέγιστη

αποδεκτή απόσταση s_{\max} του μετώπου αλλαγής φάσης του PCM από την επιφάνεια του εναλλάκτη[11].

4.2.6 Ανακεφαλαίωση για τα αναλυτικά μοντέλα

Τα αναλυτικά μοντέλα που περιγράφηκαν παραπάνω σχετικά με το φαινόμενο της μεταφοράς θερμότητας είναι σε μεγάλο βαθμό απλοποιημένα. Οι λύσεις που βρέθηκαν παρέχουν μια γενική γνώση για τη σχέση των διάφορων παραμέτρων T_{pc} , T_0 , Δh_{pc} , λ και του χρόνου t , καθώς και της μεταβολής των dQ/dt και s με τον χρόνο. Το πιο σημαντικό όμως μάλλον είναι η σχέση μεταξύ της θέσης του μετώπου αλλαγής φάσης στη θέση s με το χρόνο t . Οι διαφορετικές γεωμετρίες που προκύπτουν από την συσκευασία των υλικών σε κάψουλες ή από τη χρήση εναλλάκτη θερμότητας οδηγούν σε διαφορετικές μεταβολές του s με το χρόνο.

Οι αναλυτικές αυτές λύσεις μπορούν να δώσουν μια υπόδειξη αν για παράδειγμα υλικά συσκευασμένα σε κάψουλες σε μορφή επίπεδης πλάκας, σωλήνα ή σφαίρας πρέπει να χρησιμοποιηθούν σε μια εφαρμογή ανάλογα με τον επιθυμητό χρόνο ανάπτυξης της ροής θερμότητας. Η θέση του μετώπου αλλαγής φάσης s με το χρόνο t συσχετίζει τη ροή θερμότητας με τις γεωμετρικές διαστάσεις. Η μεγαλύτερη γεωμετρική διάσταση που καλείται να καλύψει το μέτωπο αλλαγής φάσης καθορίζει τη μέση και τη τελική τιμή της ροής θερμότητας πριν ολοκληρωθεί η αλλαγή φάσης.

Παρόλα αυτά οι αναλυτικές λύσεις προέκυψαν λαμβάνοντας πολλές παραδοχές, με συνέπεια να μην μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την απόκτηση ποσοτικών ρεαλιστικών αποτελεσμάτων. Στα αναλυτικά μοντέλα δεν λάβαμε υπόψη μας την αισθητή θερμότητα. Επίσης υποθέσαμε ότι η μεταφορά θερμότητας γίνεται μόνο με αγωγή, καθώς και ότι το PCM κατά την έναρξη βρίσκεται στη θερμοκρασία τήξης του και η θερμοκρασία στα σύνορα του υλικού παραμένει σταθερή. Μία άλλη παραδοχή που έγινε και δεν τονίστηκε αρκετά είναι ότι υποθέσαμε πως το PCM έχει μια συγκεκριμένη θερμοκρασία τήξης. Όμως τα περισσότερα PCM τήκονται σε θερμοκρασιακό εύρος αρκετών K. Αν η θερμοκρασία του συνόρου είναι κοντά στο θερμοκρασιακό εύρος τήξης, η υπόθεση αυτή οδηγεί σε σημαντικά σφάλματα. Ενώ αν η θερμοκρασία του συνόρου είναι πολύ διαφορετική, τα σφάλματα που δημιουργούνται είναι αμελητέα. Εντούτοις όμως σε αυτή την περίπτωση η αισθητή θερμότητα δεν θα μπορεί να αγνοηθεί πλέον.

4.3 Αριθμητικά μοντέλα

Για μια πιο λεπτομερή και ρεαλιστική ανάλυση του φαινομένου της μεταφοράς θερμότητας είναι απαραίτητη η χρήση αριθμητικών μοντέλων. Με τη βοήθεια των αριθμητικών μοντέλων επίλυσης το μόνο που χρειάζεται είναι η μετατροπή των διαφορικών εξισώσεων σε εξισώσεις πεπερασμένων διαφορών. Οι τελευταίες λύνονται μέσω ηλεκτρονικού υπολογιστή. Για να δούμε πως λειτουργούν τα αριθμητικά μοντέλα θα ξεκινήσουμε με το μονοδιάστατο πρόβλημα μεταφοράς θερμότητας.

4.3.1 Μονοδιάστατη μεταφορά θερμότητας σε στρώμα PCM

Η επίλυση του προβλήματος της μεταφοράς θερμότητας σε σχέση με το χρόνο περιλαμβάνει δύο στάδια:

1. τη μεταφορά θερμότητας μεταξύ των στοιχειωδών όγκων
2. τη μεταβολή της θερμοκρασίας μέσα σε κάθε στοιχειώδη όγκο εξαιτίας της μεταφοράς θερμότητας.

Η λύση του προβλήματος μεταφοράς θερμότητας, δηλαδή η μεταβολή της θερμοκρασίας και της ροής θερμότητας συναρτήσει του χρόνου, προκύπτει μετά από μια σειρά επαναλήψεων των δύο παραπάνω σταδίων.

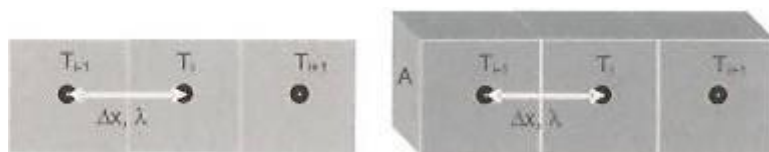
4.3.2 Μεταφορά θερμότητας μεταξύ των στοιχειωδών όγκων

Προκειμένου να απλοποιηθούν οι υπολογισμοί δεν θα λάβουμε υπόψη μας τη μεταφορά θερμότητας με συναγωγή και ακτινοβολία, αλλά θεωρούμε ότι έχουμε μόνο αγωγή. Επίσης κάποιες επιπλέον παράμετροι όπως το ιξώδες και η πυκνότητα συνήθως δεν είναι γνωστές για τα PCM στο εύρος τήξης τους.

Η ροή θερμότητας με αγωγή δίνεται από το νόμο του Fourier. Για μονοδιάστατο πρόβλημα, γράφεται:

$$\dot{Q} = -A \cdot \lambda \cdot \frac{dT}{dt} \quad (25)$$

Για να περιγράψουμε τη μεταφορά θερμότητας στο χώρο, χωρίζουμε το χώρο σε ίσους σε μέγεθος στοιχειώδεις όγκους όπως φαίνεται στο σχήμα 17. Δηλαδή όλα τα στοιχεία θα έχουν $\Delta V = A \cdot \Delta x$, όπου A είναι το εμβαδόν της πλάγιας πλευράς (ύψος x πλάτος) κάθε στοιχειώδους όγκου και Δx το μήκος κάθε στοιχειώδους όγκου όπως φαίνεται στο σχήμα. Για να μπορούν να γίνουν οι αριθμητικοί υπολογισμοί με πολλές επαναλήψεις, κάθε όγκος σημειώνεται με μια μεταβλητή i . Οι ιδιότητες του υλικού κατά τους υπολογισμούς αντιπροσωπεύονται από τους κόμβους των στοιχειωδών όγκων. Οι κόμβοι αυτοί είναι τοποθετημένοι στο κέντρο των στοιχειωδών όγκων και η μεταξύ τους απόσταση επομένως θα είναι Δx (εικόνα 17).



Εικόνα 17: Διαίρεση του χώρου σε στοιχειώδεις όγκους

Σε ένα πρόβλημα μεταφοράς θερμότητας με αγωγή, οι θερμικές ιδιότητες ενός κόμβου περιλαμβάνουν τη θερμοκρασία, τη θερμοχωρητικότητα και τη θερμική αγωγιμότητά του. Σύμφωνα με το σχήμα 17 και την εξίσωση 25, η θερμότητα ΔQ που μεταφέρεται μεταξύ δύο γειτονικών κόμβων i και $i-1$ σε χρονικό διάστημα Δt θα είναι:

$$\frac{\Delta Q}{\Delta t} = -A \cdot \lambda \cdot \frac{T_i - T_{i-1}}{x_i - x_{i-1}} \quad (26)$$

Όπου A είναι η επιφάνεια συναλλαγής θερμότητας μεταξύ των δύο κόμβων, λ η θερμική αγωγιμότητα του υλικού, $\Delta T = T_i - T_{i-1}$ η θερμοκρασιακή διαφορά και $\Delta x = x_i - x_{i-1}$ η απόσταση των κόμβων. Η διαφορική εξίσωση 25 μετατρέπεται σε εξίσωση πεπερασμένων διαφορών στην 26.

4.3.3 Μεταβολή της θερμοκρασίας λόγω της μεταφοράς θερμότητας

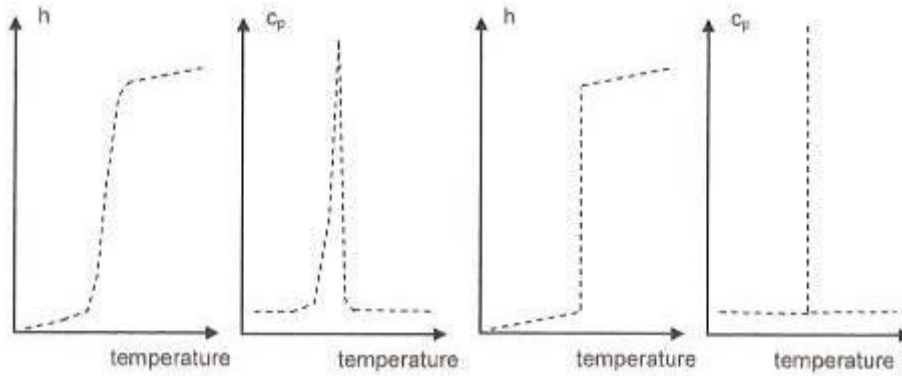
Το ποσό της θερμότητας που μεταφέρεται μεταξύ δύο κόμβων σε ένα χρονικό διάστημα Δt είναι:

$$\Delta Q = -\Delta t \cdot A \cdot \lambda \cdot \frac{\Delta T}{\Delta x} \quad (27)$$

Η μεταφορά θερμότητας θα έχει ως αποτέλεσμα τη μεταβολή της θερμοκρασίας στους κόμβους. Σε αυτό το σημείο είναι απαραίτητο να εισαχθεί ένας δεύτερος δείκτης για το χρόνο. Συνήθως χρησιμοποιείται η μεταβλητή j για το χρονικό διάστημα Δt . Σε μονοδιάστατο πρόβλημα, ένας στοιχειώδης όγκος έχει δύο γειτονικούς στοιχειώδεις όγκους. Η θερμότητα που μεταφέρεται στον στοιχειώδη όγκο i από τους γειτονικούς του όγκους $i-1$ και $i+1$ κατά τη χρονική στιγμή j θα είναι:

$$\Delta Q_{i,j} = \Delta t \cdot A \cdot \lambda \cdot \frac{T_{i+1,j} - T_{i,j}}{\Delta x} - \Delta t \cdot A \cdot \lambda \cdot \frac{T_{i,j} - T_{i-1,j}}{\Delta x} = \frac{\Delta t \cdot A \cdot \lambda}{\Delta x} \cdot (T_{i+1,j} - 2 \cdot T_{i,j} + T_{i-1,j}) \quad (28)$$

Στην παραπάνω σχέση αλλάζοντας το πρόσημο λάβαμε υπόψη μας ότι η κατεύθυνση από τον κόμβο $i+1$ προς τον i είναι αντίθετη από αυτή από τον κόμβο $i-1$ προς τον i . Από τη θερμότητα που αποθηκεύεται ή χάνεται σε μια χρονική στιγμή είναι δυνατό να υπολογιστούν οι θερμοκρασίες της επόμενης χρονικής στιγμής. Για να γίνει αυτό θα πρέπει να έχουμε στη διάθεσή μας μια σχέση που θα συνδέει τη θερμοχωρητικότητα c_p ή την ενθαλπία h με τη θερμοκρασία T . Η εικόνα 18 παρουσιάζει κάποιες συναρτήσεις που περιγράφουν τη σχέση αυτή για την περίπτωση που το υλικό τήκεται σε ένα θερμοκρασιακό εύρος και τη περίπτωση να έχει συγκεκριμένη θερμοκρασία τήξης.



Εικόνα 18: Περιγραφή της θερμοαποθηκευτικής ικανότητας με τη θερμοχωρητικότητα ή την ενθαλπία: στα αριστερά για ένα εύρος αλλαγής φάσης, στα δεξιά για μια συγκεκριμένη θερμοκρασία τήξης

4.3.3.1 Περιγραφή της μεταβολής της θερμοκρασίας ενός κόμβου χρησιμοποιώντας τη θερμοχωρητικότητα c_p

Χρησιμοποιώντας τη θερμοχωρητικότητα $C_p = \Delta V \cdot c_p$ ενός κόμβου, οι θερμοκρασίες του κόμβου τη νέα χρονική στιγμή $j+1$ μπορούν να υπολογιστούν από τη θερμότητα που χάνεται ή αποθηκεύεται στον κόμβο και από τη θερμοκρασία του την προηγούμενη χρονική στιγμή j :

$$\Delta Q_{i,j} = \Delta H_{i,j} = \Delta V \cdot c_p(T_{i,j}) \cdot (T_{i,j+1} - T_{i,j}) \quad (29)$$

Από τις εξισώσεις 28 και 29 προκύπτει:

$$\Delta V \cdot c_p(T_{i,j}) \cdot (T_{i,j+1} - T_{i,j}) = \frac{\Delta t \cdot A \cdot \lambda}{\Delta x} \cdot (T_{i+1,j} - 2 \cdot T_{i,j} + T_{i-1,j}) \quad (30)$$

Και αντικαθιστώντας το ΔV με $A \cdot \Delta x$ έχουμε:

$$c_p(T_{i,j}) \cdot (T_{i,j+1} - T_{i,j}) = \frac{\Delta t \cdot \lambda}{\Delta x^2} \cdot (T_{i+1,j} - 2 \cdot T_{i,j} + T_{i-1,j}) \quad (31)$$

Λύνοντας ως προς $T_{i,j+1}$:

$$T_{i,j+1} = T_{i,j} + \frac{\Delta t \cdot \lambda}{c_p(T_{i,j}) \cdot \Delta x^2} \cdot (T_{i+1,j} - 2 \cdot T_{i,j} + T_{i-1,j}) \quad (32)$$

Η παραπάνω εξίσωση επιτρέπει τον υπολογισμό της θερμοκρασίας του στοιχειώδη όγκου i τη νέα χρονική στιγμή $j+1$ από τις ήδη γνωστές τιμές της προηγούμενης

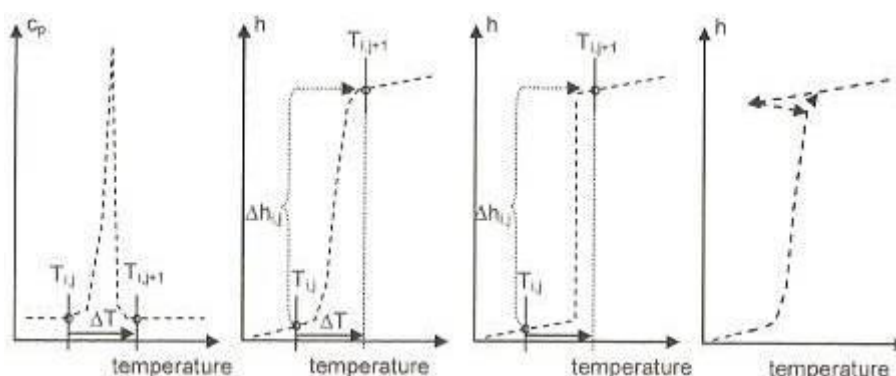
χρονικής στιγμής j . Οι υπολογισμοί γίνονται από ηλεκτρονικό υπολογιστή διαδοχικά για όλους τους στοιχειώδεις όγκους μέχρι να συγκλίνουν, οπότε προκύπτει και η λύση του προβλήματος. Ο τρόπος υπολογισμού που μόλις αναφέρθηκε ονομάζεται άμεση μέθοδος. Μια βελτίωση της μεθόδου αυτής είναι η έμμεση μέθοδος. Κατά την έμμεση μέθοδο οι τιμές για την νέα χρονική στιγμή όλων των κόμβων υπολογίζονται ταυτόχρονα.

Σε σύγκριση με τα αναλυτικά μοντέλα είναι φανερό ότι τα αριθμητικά μοντέλα παρουσιάζουν πολλά πλεονεκτήματα. Η απλή γεωμετρία που ήταν αναγκαία για τα αναλυτικά μοντέλα, στα αριθμητικά δεν είναι απαραίτητη αφού οποιαδήποτε γεωμετρία μπορεί να επιλυθεί χρησιμοποιώντας ένα πιο σύνθετο σύστημα κόμβων. Επίσης οι παραδοχές που έγιναν κατά τη μελέτη του φαινομένου με τα αναλυτικά μοντέλα και συγκεκριμένα:

- Η θερμότητα να αποθηκεύεται μόνο ως λανθάνουσα θερμότητα
- Τη χρονική στιγμή έναρξης των μετρήσεων, δηλαδή για $t=0$, το PCM να είναι υγρό και η θερμοκρασία του να είναι ίση με τη θερμοκρασία αλλαγής φάσης
- Η θερμοκρασία που παρατηρείται σε απόσταση $x=0$ από την επιφάνεια του PCM μεταβάλλεται σε T_0 και διατηρείται σταθερή σε αυτή τη τιμή συνεχώς

μπορούν τώρα εύκολα να επιλυθούν χρησιμοποιώντας μια συνάρτηση $c_p(T)$ όπως αυτές του σχήματος 18 και προσδιορίζοντας την καμπύλη θερμοκρασίας-χρόνου στο σύνορο που είναι τοποθετημένος ο εναλλάκτης θερμότητας. Στα υπόλοιπα όρια του υλικού, μπορούν να εφαρμοστούν παρόμοιες εξισώσεις οι οποίες θα περιλαμβάνουν τις απώλειες θερμότητας ή τις αδιαβατικές συνθήκες που μπορεί να επικρατούν.

Η προσέγγιση της μεταβολής της θερμοκρασίας των κόμβων με τη βοήθεια της θερμοχωρητικότητας είναι απλή, αλλά οδηγεί σε ένα πρόβλημα. Στην εξίσωση 32 η θερμοκρασία τη νέα χρονική στιγμή $j+1$ υπολογίζεται με βάση τη θερμοχωρητικότητα συναρτήσει της θερμοκρασίας της προηγούμενης χρονικής στιγμής j . Αν το χρονικό διάστημα Δt είναι αρκετά μεγάλο, η διαφορά ενθαλπίας μεταξύ της προηγούμενης και της νέας θερμοκρασίας θα είναι λάθος.



Εικόνα 19: Αριστερά: Η χρήση της θερμοχωρητικότητας οδηγεί σε σημαντικά σφάλματα. Από το κέντρο προς τα δεξιά: Η χρήση της ενθαλπίας σε θερμοκρασιακό εύρος τήξης, σε θερμοκρασία τήξης και στην περίπτωση υπόψυξης

Η εικόνα 19 δείχνει μια ακραία περίπτωση, κατά την οποία η θερμοκρασία τη νέα χρονική στιγμή $j+1$ είναι στην άλλη πλευρά από τη μέγιστη τιμή του

θερμοκρασιακού εύρους τήξης. Σε αυτή την περίπτωση, η ενθαλπία τήξης δεν λαμβάνεται υπόψη καθόλου στους υπολογισμούς, αφού η διαφορά ενθαλπίας υπολογίζεται από το γινόμενο της θερμοκρασιακής διαφοράς επί τη θερμοχωρητικότητα της προηγούμενης χρονικής στιγμής j (εξίσωση 29). Επομένως είναι απαραίτητο να χρησιμοποιείται μικρό χρονικό βήμα Δt και θα πρέπει να ελέγχεται η εξάρτηση των αποτελεσμάτων από το χρονικό βήμα.

4.3.3.2 Περιγραφή της μεταβολής της θερμοκρασίας ενός κόμβου χρησιμοποιώντας την ενθαλπία

Το πρόβλημα που μόλις αναφέρθηκε μπορεί να αποφευχθεί, αρκεί αντί της σχέσης μεταξύ θερμοχωρητικότητας και θερμοκρασίας χρησιμοποιήσουμε μια σχέση για την ενθαλπία συναρτήσει της θερμοχωρητικότητας. Η μέθοδος αυτή ονομάζεται μέθοδος ενθαλπίας. Η εξίσωση 28 που δίνει τη μεταφορά θερμότητας μεταξύ των κόμβων συνεχίζει να ισχύει. Όμως, η ροή θερμότητας ΔQ συναρτήσει της μεταβολής της θερμοκρασίας δίνεται όχι μέσω της θερμοχωρητικότητας (εξίσωση 29) αλλά μέσω της ενθαλπίας:

$$\Delta Q_{i,j} = \Delta H_{i,j} = \Delta h_{i,j} \cdot \Delta V = \frac{\Delta t \cdot A \cdot \lambda}{\Delta x} \cdot (T_{i+1,j} - 2 \cdot T_{i,j} + T_{i-1,j}) \quad (33)$$

Και με αντικατάσταση του $\Delta V = A \cdot \Delta x$ προκύπτει:

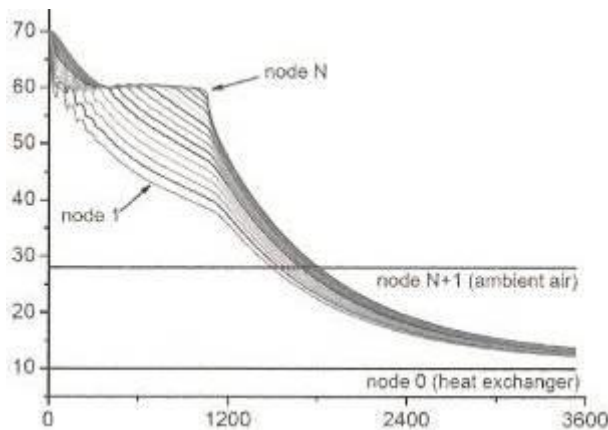
$$\Delta h_{i,j} = \frac{\Delta t \cdot \lambda}{\Delta x^2} \cdot (T_{i+1,j} - 2 \cdot T_{i,j} + T_{i-1,j}) \quad (34)$$

Δηλαδή:

$$h_{i,j+1} = h_{i,j} + \frac{\Delta t \cdot \lambda}{\Delta x^2} \cdot (T_{i+1,j} - 2 \cdot T_{i,j} + T_{i-1,j}) \quad (35)$$

Άρα, η θερμοκρασία τη νέα χρονική στιγμή $j+1$ μπορεί να προσδιοριστεί από τη συνάρτηση $h(T)$ όπως φαίνεται στο διάγραμμα 19. Η περίπτωση θερμοκρασιακού εύρους τήξης ή μιας συγκεκριμένης θερμοκρασίας τήξης μπορεί να μελετηθεί χωρίς κανένα πρόβλημα.

Στο διάγραμμα 20 της αριθμητικής προσομοίωσης της μονοδιάστατης ψύξης με $N=15$ κόμβους. Ο πρώτος κόμβος, οποίος βρίσκεται πιο κοντά στην κρύα επιφάνεια του εναλλάκτη, ψύχεται γρηγορότερα. Οι κόμβοι που βρίσκονται σε μεγαλύτερη απόσταση ψύχονται με πιο αργό ρυθμό, και από τον κόμβο 5 και μετά παρουσιάζεται μια «επίπεδη κορυφή» στο διάγραμμα $T-t$ στη θερμοκρασία αλλαγής φάσης. Επειδή κατά τους υπολογισμούς λήφθηκε υπόψη η αισθητή θερμότητα, ο ρυθμός μείωσης της θερμοκρασίας μετά την ολοκλήρωση της αλλαγής φάσης επιβραδύνεται και οι θερμοκρασίες πλησιάζουν σιγά-σιγά τη θερμοκρασία του εναλλάκτη θερμότητας. Από τα δεδομένα αυτά είναι επίσης δυνατό να υπολογιστεί η ψυκτική ισχύς.



Εικόνα 20: Αποτελέσματα αριθμητικής προσομοίωσης μονοδιάστατης ψύξης

Η θερμότητα που μεταφέρεται στον εναλλάκτη ισούται με την κλίση της θερμοκρασίας στον εναλλάκτη, δηλαδή με τη χρονική παράγωγο της θερμοκρασίας μεταξύ των κόμβων 0 και 1, πολλαπλασιασμένη με την επιφάνεια συναλλαγής θερμότητας και τη θερμική αγωγιμότητα. Επειδή η επιφάνεια και η θερμική αγωγιμότητα έχουν σταθερές τιμές, η θερμότητα που μεταφέρεται στον εναλλάκτη είναι ανάλογη της θερμοκρασιακής διαφοράς των δύο κόμβων 0 και 1. συνήθως πολλοί περιμένουν η θερμότητα που μεταφέρεται στον εναλλάκτη να εμφανίζει κι αυτή ένα «επίπεδο ακρότατο», όμως όπως δείχνουν τα αριθμητικά αποτελέσματα αυτό δεν συμβαίνει. Ο λόγος είναι ότι ακόμη κι αν η θερμότητα απελευθερώνεται κυρίως σε μια σταθερή θερμοκρασία, η θερμοκρασία αλλαγής φάσης και η θερμική αντίσταση μεταβάλλονται συνεχώς με την απόσταση του μετώπου αλλαγής φάσης από τον εναλλάκτη θερμότητας.

4.3.4 Το φαινόμενο της υπόψυξης με τη μέθοδο της ενθαλπίας

Όπως ήδη έχει οριστεί υπόψυξη ονομάζεται το φαινόμενο κατά το οποίο πρέπει να επιτευχθεί μια θερμοκρασία πολύ χαμηλότερη από τη θερμοκρασία τήξης μέχρι το υλικό να αρχίσει να στερεοποιείται και να απελευθερώνει θερμότητα. Στην εικόνα 12 του κεφαλαίου 2 φαίνεται η ανάπτυξη του φαινομένου της υπόψυξης στο $\text{NaOAc} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ στο οποίο έχει προστεθεί ένας παράγοντας πυρήνωσης, και η στερεοποίηση ξεκινά σε θερμοκρασία κατά 2K χαμηλότερη από τη θερμοκρασία τήξης. Χωρίς την προσθήκη παραγόντων πυρήνωσης το φαινόμενο της υπόψυξης είναι πολύ ισχυρότερο. Στην περίπτωση που δεν επιτευχθεί η θερμοκρασία έναρξης της στερεοποίησης, το PCM δεν θα στερεοποιηθεί καθόλου και έτσι θα αποθηκεύεται μόνο αισθητή θερμότητα. Όταν οι θερμοκρασιακές μεταβολές σε μια εφαρμογή είναι μικρές, ακόμη και η εμφάνιση του φαινομένου της υπόψυξης σε μικρό βαθμό μπορεί να επηρεάσει σημαντικά τις επιδόσεις του συστήματος.

Στις σύγχρονες προσομοιώσεις μεταφοράς θερμότητας με αλλαγή φάσης, συνήθως το φαινόμενο της υπόψυξης παραμελείται. Αυτή η προσέγγιση είναι εφικτή μόνο όταν η υπόψυξη είναι μικρή σε σύγκριση με τις θερμοκρασιακές μεταβολές της εφαρμογής. Σε αντίθετη περίπτωση τα αποτελέσματα είναι εντελώς λάθος.

Σε κανένα από τα μοντέλα που περιγράφηκαν παραπάνω δεν λήφθηκε υπόψη η υπόψυξη, αφού όλα βασίστηκαν στην υπόθεση ότι για κάθε τιμή της ενθαλπίας h

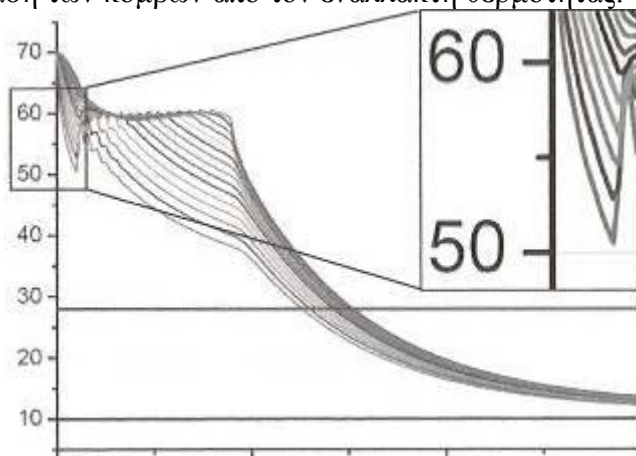
υπάρχει μόνο μία καθορισμένη τιμή της θερμοκρασίας T . Κατά τη διάρκεια υπόψυξης όμως υπάρχουν δύο τιμές. Είναι ως εκ τούτου λογικό να χρησιμοποιηθούν δύο συναρτήσεις $h(T)$ ώστε να ληφθεί υπόψη η εμφάνιση υπόψυξης. Η μια συνάρτηση θα χρησιμοποιείται μέχρι η θερμοκρασία να γίνει ίση με τη θερμοκρασία έναρξης της στερεοποίησης και η άλλη στο υπόλοιπο διάστημα θερμοκρασιών. Κάποιοι συγγραφείς έχουν προτείνει ότι η μετάβαση από τη μια σχέση στην άλλη συμβαίνει την ίδια χρονική στιγμή σε όλους τους κόμβους. Δηλαδή ο σχηματισμός πυρήνων ξεκινά σε όλο τον όγκο του υλικού ταυτόχρονα. Στην πραγματικότητα, η σχηματιζόμενη στερεή φάση θα δημιουργήσει πυρήνες μόνο στο γειτονικό PCM με ταχύτητα που καθορίζεται από τον ρυθμό ανάπτυξης κρυστάλλων και έκλυσης θερμότητας. Η προσέγγιση ότι η μετάβαση μεταξύ των δύο σχέσεων $h(T)$ γίνεται παντού την ίδια στιγμή, επομένως είναι σωστή μόνο όταν η ταχύτητα αυτή είναι τόσο υψηλή ώστε όλος ο όγκος του υλικού να βρίσκεται εντός ενός χρονικού βήματος.

Μία αριθμητική διαδικασία επίλυσης αυτού του προβλήματος αναπτύχθηκε στη ZAE Bayern στα πλαίσια του έργου LWSNet. Ο Günther το 2007 παρουσίασαν τη διαδικασία και την επαλήθευσή της από μια σειρά πειραμάτων. Προκειμένου να ληφθεί υπόψη η επίδραση της υπόψυξης, χρησιμοποιήθηκε η προσέγγιση με τη χρήση διαφορετικών συναρτήσεων $h(T)$ που μόλις περιγράφηκε. Ωστόσο έγιναν κάποιες τροποποιήσεις για να ληφθεί υπόψη και η ταχύτητα κρυστάλλωσης. Στις συναρτήσεις $h(T)$ εισάχθηκε και μια νέα παράμετρος φάσης p , έτσι ώστε $h=h(T,p)$. Αυτή επιτρέπει τη μελέτη δύο διαφορετικών καταστάσεων στην ίδια θερμοκρασία, για παράδειγμα έχουμε $p=0$ στην υγρή κατάσταση και $p=1$ στη στερεή. Κατά την ψύξη, το υλικό παραμένει στην υγρή φάση μέχρι να ενεργοποιηθεί η παραγωγή κρυστάλλων. Αυτή η ενεργοποίηση σε ένα στοιχειώδη όγκο ξεκινά όταν η θερμοκρασία του στοιχειώδους όγκου πέσει κάτω από τη θερμοκρασία σχηματισμού πυρήνων ή με άμεση επαφή με ένα γειτονικό στοιχειώδη όγκο που έχει ήδη κρυσταλλοποιηθεί. Ο σωστός προσδιορισμός της παραμέτρου p είναι κρίσιμος όταν ο κύριος όγκος του υλικού ψύχεται με μια συγκεκριμένη ταχύτητα, επειδή οι διάφοροι κόμβοι θα έχουν σημαντικά διαφορετικές θερμοκρασίες την ίδια στιγμή.

Για παράδειγμα στο μονοδιάστατο πρόβλημα της εικόνας 2 η παραγωγή πυρήνων θα ξεκινήσει από τους πιο «κρύους» κόμβους, δηλαδή από την επιφάνεια στη θέση $x=0$. Αν η ταχύτητα είναι αρκετά μεγάλη, οι κόμβοι που βρίσκονται σε μεγαλύτερη απόσταση δεν θα εμφανίσουν υπόψυξη. Αν για την προσομοίωση χρησιμοποιηθεί η άμεση μέθοδος, η πληροφορία ενεργοποίησης σχηματισμού πυρήνων μεταδίδεται με ταχύτητα που καθορίζεται αυτόματα από το χρονικό βήμα. Σε κάθε χρονικό βήμα οι γειτονικοί κόμβοι των ήδη πυρηνοποιημένων κόμβων θα κρυσταλλώνονται. Στο νέο αυτό αλγόριθμο η ταχύτητα στερεοποίησης ελέγχεται εισάγοντας το βαθμό στερεοποίησης του κόμβου. Αν ενεργοποιηθεί η αλλαγή φάσης σε ένα κόμβο, η παράμετρος φάσης p αρχικά παίρνει την τιμή 2, που αντιπροσωπεύει τη συνύπαρξη υγρής και στερεής φάσης. Σε κάθε χρονικό βήμα ο νέος βαθμός στερεοποίησης καθορίζεται σύμφωνα με το μέγεθος του κόμβου και την ταχύτητα στερεοποίησης. Μόνο μετά την ολοκλήρωση της αλλαγής φάσης, η παράμετρος φάσης p του κόμβου παίρνει την τιμή 1, που αντιπροσωπεύει τη στερεή κατάσταση. Συνεπώς κατά τη στερεοποίηση ενός κόμβου, δεν μπορεί να προκληθεί κρυστάλλωση των γειτονικών κόμβων, και η ταχύτητα αλλαγής φάσης ελέγχεται.

Η εικόνα 21 παρουσιάζει το αποτέλεσμα μιας αριθμητικής προσομοίωσης της μονοδιάστατης ψύξης συμπεριλαμβανομένου και του φαινομένου της υπόψυξης. Σε σύγκριση με το διάγραμμα 20 παρατηρούνται σημαντικές αλλαγές στις θερμοκρασίες των πρώτων κόμβων. Ο πρώτος κόμβος ψύχεται γρηγορότερα, φθάνει πρώτος στη θερμοκρασία σχηματισμού πυρήνων και αρχίζει να κρυσταλλώνεται. Οι κόμβοι που

βρίσκονται σε μεγαλύτερη απόσταση ακολουθούν. Η πυρηνοποίηση των ήδη στερεοποιημένων κόμβων οδηγεί στην ανάπτυξη υπόψυξης σε μικρότερο βαθμό στους γειτονικούς κόμβους, και σε ακόμη πιο μικρό βαθμό όσο αυξάνεται η απόσταση από τον εναλλάκτη θερμότητας. Επίσης στην περίπτωση σταθερού ρυθμού ανάπτυξης κρυστάλλων παρατηρείται χρονική καθυστέρηση μεταξύ της πυρηνοποίησης των διαφόρων κόμβων, η οποία αυξάνεται όσο μεγαλώνει η απόσταση των κόμβων από τον εναλλάκτη θερμότητας.

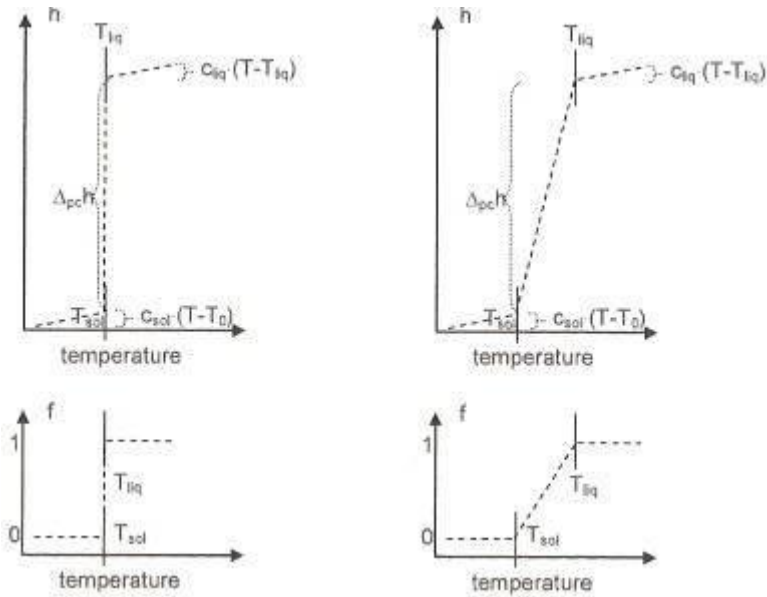


Εικόνα 21: Αποτελέσματα αριθμητικής προσομοίωσης μονοδιάστατης ψύξης με εμφάνιση υπόψυξης

4.3.5 Σχέση μεταξύ των συναρτήσεων $h(T)$ και των διαγραμμάτων φάσης

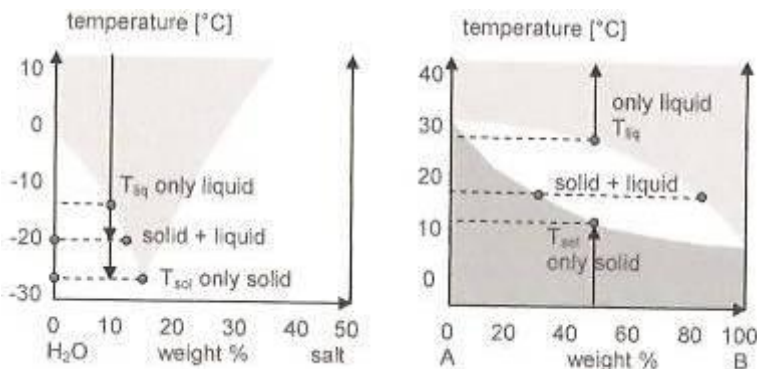
Ένα σημαντικό ερώτημα που δεν απαντήσαμε είναι πως προκύπτει η καμπύλη της συνάρτησης της ενθαλπίας με το χρόνο $h(T)$.

Για την περίπτωση που έχουμε μια καθαρή ουσία, όπως το νερό, η απάντηση είναι απλή: η σχηματική αναπαράσταση της αλλαγής φάσης στην εικόνα 5 του κεφαλαίου 2 δείχνει ότι το νερό όπως γνωρίζουμε έχει μια συγκεκριμένη θερμοκρασία τήξης, και ως εκ τούτου η συνάρτηση $h(T)$ παρουσιάζει ένα «άλμα» στη θερμοκρασία τήξης. Αυτή η περίπτωση φαίνεται στην εικόνα 22 αριστερά, όπου η T_0 είναι μια θερμοκρασία αναφοράς. Το διάγραμμα στο κάτω μέρος της εικόνας 22 δείχνει πως μεταβάλλεται το κλάσμα f της ενθαλπίας αλλαγής φάσης Δh_{pc} στην ενθαλπία h με την θερμοκρασία. Το f παίρνει την τιμή μηδέν όταν το υλικό βρίσκεται όλο στη στερεή κατάσταση, και ισούται με τη μονάδα όταν το υλικό είναι πλήρως υγρό.



Εικόνα 22: Αριστερά: Συνάρτηση $h(T)$ που παρουσιάζει ένα «άλμα» στη θερμοκρασία τήξης. Δεξιά: Συνάρτηση $h(T)$ με γραμμική αύξηση της ενθαλπίας στο θερμοκρασιακό εύρος αλλαγής φάσης.

Με τον ίδιο τρόπο, που μελετήσαμε τις καθαρές ουσίες όπως το νερό, μπορούμε να μελετήσουμε τα ένυδρα άλατα που παρουσιάζουν αρμονική τήξη καθώς και τα εύτηκτα μίγματα, αφού κι αυτά εμφανίζουν μια θερμοκρασία τήξης και μια αλλαγή φάσης μεταξύ μιας ομοιογενούς υγρής και στερεής κατάστασης. Στην περίπτωση όμως μη-εύτηκτων διαλυμάτων νερού-άλατος η κατάσταση διαφοροποιείται. Εξαιτίας της μη εύτηκτης σύστασή τους δεν έχουν μια συγκεκριμένη θερμοκρασία τήξης. Ένα παράδειγμα φαίνεται στο σχήμα 23 στα αριστερά όπου δίνεται το διάγραμμα φάσης ενός μη-εύτηκτου διαλύματος νερού-άλατος. Σε θερμοκρασία περίπου -13°C το νερό αρχίζει να παγώνει και σχηματίζεται πάγος, με αποτέλεσμα η συγκέντρωση του άλατος στο υγρό διάλυμα που απομένει να αυξάνεται. Στη θερμοκρασία των -27°C το εναπομένον διάλυμα φθάνει στο ευτηκτικό σημείο και με συγκέντρωση σε άλας περίπου 15% κατά βάρος στερεοποιείται. Επειδή η αλλαγή φάσης πραγματοποιείται σε ένα εύρος θερμοκρασιών, η αντίστοιχη συνάρτηση $h(T)$ πρέπει να το λαμβάνει αυτό υπόψη της και ως εκ τούτου έχει τη μορφή που φαίνεται στο διάγραμμα 22 στα δεξιά. Η γραφική παράσταση που βρίσκεται κάτω από αυτό το διάγραμμα, δείχνει όπως και προηγουμένως τον τρόπο που μεταβάλλεται το κλάσμα f της ενθαλπίας αλλαγής φάσης με τη θερμοκρασία.



Εικόνα 23: Αριστερά: Διάγραμμα φάσης μη ευτηκτικού διαλύματος νερού-άλατος. Δεξιά: Τυπικό διάγραμμα φάσης μίγματος αλκανίων.

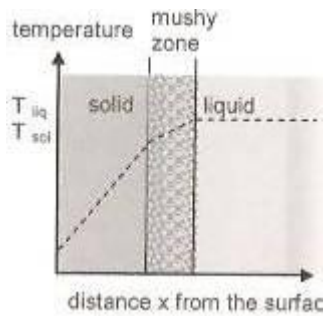
Ένα άλλο παράδειγμα διαγράμματος αλλαγής φάσης παρουσιάζεται στην εικόνα 23 στα δεξιά. Πρόκειται για ένα μίγμα δύο αλκανίων με σύσταση 50% κατά βάρος το καθένα. Το μίγμα είναι στερεό μέχρι τη θερμοκρασία T_{sol} . Μόλις επιτευχθεί η θερμοκρασία αυτή αρχίζει η διαδικασία της τήξης. Κατά τη διάρκειά της υπάρχουν τμήματα του μίγματος που βρίσκονται στη στερεή φάση και άλλα στη υγρή. Οι συστάσεις των δύο φάσεων μεταβάλλονται συνεχώς με την αύξηση της θερμοκρασίας. Όταν η θερμοκρασία αυξηθεί πάνω από την T_{liq} , το μίγμα είναι πλήρως υγροποιημένο και ομοιογενές με σύσταση 50-50% κατά βάρος ξανά. Το θερμοκρασιακό εύρος τήξης του μίγματος είναι το διάστημα μεταξύ των θερμοκρασιών T_{sol} και T_{liq} . Η καμπύλη επομένως της συνάρτησης $h(T)$ θα έχει τη μορφή που φαίνεται στο σχήμα 22 στα δεξιά. Επίσης πρέπει να επισημάνουμε ότι κατά τη στερεοποίηση, η διάχυση των μορίων από την υγρή στη στερεή φάση ώστε να επιτευχθεί η σωστή σύσταση διαρκεί περισσότερο από τη διάχυση στην υγρή φάση. Αυτό μπορεί να επιβραδύνει σημαντικά το σχηματισμό της στερεής φάσης με τη σωστή σύσταση, και συνεπώς να επιβραδύνει και την απελευθέρωση της ενθαλπίας αλλαγής φάσης. Όσον αφορά τα PCM που τήκονται με ημι-αμονικό ή δυσαρμονικό τρόπο, η κατάσταση είναι ακόμη πιο περίπλοκη.

Στους αριθμητικούς υπολογισμούς με τη μέθοδο της ενθαλπίας είναι απαραίτητη η γνώση της συνάρτησης της ενθαλπίας με τη θερμοκρασία. Όσον αφορά τις καθαρές ουσίες, η ενθαλπία μπορεί να υπολογιστεί από τις γνωστές από τη βιβλιογραφία τιμές της θερμοχωρητικότητας c στην υγρή και στερεή φάση και από την ενθαλπία αλλαγής φάσης Δh_{pc} . Ως θερμοκρασία αναφοράς T_0 συνήθως χρησιμοποιείται μια θερμοκρασία στην οποία το PCM είναι στερεό. Παρόλα αυτά η επιλογή της θερμοκρασίας αυτής δεν επηρεάζει το αποτέλεσμα. Έτσι λοιπόν για μια καθαρή ουσία η ενθαλπία θα είναι (σχήμα 4.20):

- Για $T < T_{pc}$: $h(T) = c_{sol} \cdot (T - T_0)$
- Για $T = T_{pc}$: $h(T) = c_{sol} \cdot (T_{pc} - T_0) + f \cdot \Delta h_{pc}$
- Για $T > T_{pc}$: $h(T) = c_{sol} \cdot (T_{pc} - T_0) + \Delta h_{pc} + c_{liq} \cdot (T - T_{pc})$

Η ίδια προσέγγιση μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τον υπολογισμό της συνάρτησης $h(T)$ και στην περίπτωση του θερμοκρασιακού εύρους τήξης, θεωρώντας ότι το κλάσμα f είναι γραμμικό στη περιοχή τήξης του υλικού. Αυτή η απλοποίηση όμως δεν είναι συνήθως πολύ ακριβής.

Η ύπαρξη ενός θερμοκρασιακού εύρους τήξης επηρεάζει επίσης και το μέτωπο αλλαγής φάσης. Το μέτωπο αυτό της τήξης ονομάζεται πολτώδης ζώνη (mushy zone) και απεικονίζεται στο σχήμα 24.



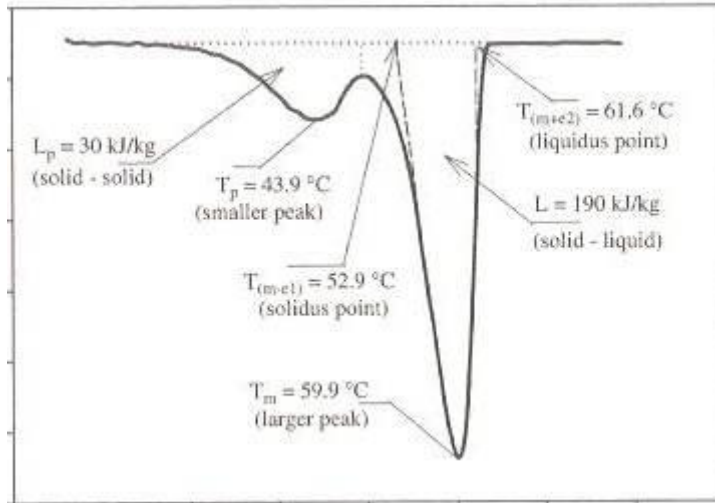
Εικόνα 24: Μέτωπο τήξης ονομαζόμενο και ως πολτώδη ζώνη κατά τη διαδικασία της ψύξης

Εκτός από τη θερμοχωρητικότητα, άλλες ιδιότητες όπως το ιξώδες και η θερμική αγωγιμότητα παίρνουν διάφορες τιμές εντός του θερμοκρασιακού εύρους τήξης. Ακόμη πρέπει να επισημανθεί ότι σε αντίθεση με την ενθαλπία, το ολικό ιξώδες και η ολική θερμική αγωγιμότητα δεν ισούται με το σταθμικό μέσο όρο της θερμικής αγωγιμότητας στη στερεή και την υγρή φάση[10].

4.3.6 Παράδειγμα αποθήκευσης θερμότητας σε κεριά παραφινών

Στην ενότητα αυτή θα περιγραφεί το φαινόμενο της τήξης ενός κεριού παραφίνης τοποθετημένου σε κυλινδρική κάψουλα, που χρησιμοποιείται ως PCM σε σύστημα αποθήκευσης λανθάνουσας θερμότητας με έναν ηλιακό συλλέκτη θέρμανσης νερού. Η θερμότητα που απαιτείται για την τήξη του PCM παρέχεται από το ζεστό νερό που υπάρχει γύρω από την κάψουλα.

Το κεριό παραφίνης που χρησιμοποιείται έχει σημείο πήξης στους 58°C-60°C και καθαρότητα 99%. Για να προσδιοριστούν οι θερμοφυσικές ιδιότητες του PCM και τα θερμοκρασιακά εύρη των αλλαγών φάσης πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις με θερμιδόμετρα διαφορικής σαρώσεως DSC 2910 module με σύστημα ψύξης υγρού αζώτου. Η καμπύλη DSC για την τήξη της παραφίνης φαίνεται στο σχήμα 25, ενώ στον πίνακα 5 υπάρχουν οι ιδιότητές της.



Εικόνα 25: Καμπύλη DSC για την τήξη της παραφίνης

Πίνακας 5
Ιδιότητες παραφίνης

^a Melting point, T_m	59.9 °C
^a Melting range, $(dT)_m$	8.7 °C
^a Solid-solid phase change temperature, T_p	43.9 °C
^a Solid-solid phase change range, $(dT)_p$	13.6 °C
^a Specific heat of Solid, C_{ps} (< 40 °C)	2.0 kJ/kg
^a Specific heat of Liquid, C_{pl} (> 60 °C)	2.15 kJ/kg
^a Latent heat of melting, L	190 kJ/kg
^a Latent heat of solid-solid change, L_p	30 kJ/kg
^b Thermal conductivity of solid, k_s	0.24 W/m
^b Thermal conductivity of liquid, k_l	0.22 W/m
^c Density of solid, ρ_s (at 15 °C)	910 kg/m
^c Density of liquid, ρ_l (at 70 °C)	790 kg/m
^c Kinematic viscosity, ν	5.20 mm ²

Το πρόβλημα της τήξης ενός PCM τοποθετημένου σε οριζόντια κυλινδρική κάψουλα μπορεί να επιλυθεί όπως ένα πρόβλημα μεταφοράς θερμότητας με φυσική συναγωγή στον «δακτύλιο» που σχηματίζεται μεταξύ δύο οριζόντιων ομόκεντρων κυλίνδρων. Στην ανάλυση που θα ακολουθήσει, η κίνηση της στερεής φάσης λόγω της διαφοράς στην πυκνότητα μεταξύ των δύο φάσεων θεωρείται αμελητέα, και το υλικό που παραμένει στη στερεή κατάσταση χωρίς να αλλάξει φάση αντικαθίσταται από ένα κύλινδρο όγκου ίσου με αυτόν της παραμένουσας στερεής φάσης. Η φυσική συναγωγή εξαρτάται από τον αριθμό Rayleigh, που υπολογίζεται με βάση το χαρακτηριστικό μήκος L_∞ το οποίο στην περίπτωση μας λαμβάνεται ίσο με το πάχος του στρώματος του υγρού ($r_i = r_m$) όπου r_m είναι η θέση της διεπιφάνειας. Κατά την έναρξη της τήξης ο κυρίαρχος τρόπος μεταφοράς θερμότητας είναι με αγωγή. Η μεταφορά θερμότητας με φυσική συναγωγή αυξάνεται διαρκώς καθώς μεγαλώνει η περιοχή του υλικού που έχει ήδη λιώσει. Μια απλή λύση γι' αυτό το πρόβλημα είναι να θεωρήσουμε ότι η μεταφορά θερμότητας γίνεται κυρίως με αγωγή και η επίδραση της μεταφοράς θερμότητας με συναγωγή να συμπεριληφθεί στην θερμική αγωγιμότητα του υγρού:

$$\bar{k}_{eq_{liquid}}(t) = \bar{k}_{eq}(t)k_1 \quad (36)$$

Η ολική ισοδύναμη αγωγιμότητα ορίζεται ως:

$$\bar{k}_{eq} = \frac{\overline{Nu}}{Nu_{cond}} \quad (37)$$

Όπου η \bar{k}_{eq} αντιπροσωπεύει το λόγο της ολικής θερμότητας που μεταφέρεται προς αυτή που μεταφέρεται με αγωγή. Ο ολικός αριθμός Nusselt ο οποίος υπολογίζεται για οποιονδήποτε αριθμό Rayleigh είναι:

$$\begin{aligned} Nu &= \left[\left(Nu_{cond} \right)^{15} + \left(Nu_{conv} \right)^{15} \right]^{1/15}, \\ \overline{Nu}_{cond} &= \frac{2}{\ln(d_i / d_m)}, \\ \overline{Nu}_{conv} &= \left[\frac{1}{Nu_{d_m}} + \frac{1}{Nu_{d_i}} \right]^{-1} \end{aligned} \quad (38)$$

Για τη επίλυση του προβλήματος είναι απαραίτητο να γίνουν οι ακόλουθες παραδοχές:

1. το PCM συμπεριφέρεται ιδανικά, δηλαδή χωρίς να εμφανίζονται φαινόμενα υποβάθμισης των ιδιοτήτων του και το φαινόμενο της υπέρψυξης ή υπόψυξης.
2. το PCM σε κάθε φάση είναι ομοιογενές και ισότροπο υλικό.
3. οι θερμοφυσικές ιδιότητες του PCM είναι ανεξάρτητες της θερμοκρασίας, αλλά παίρνουν διαφορετικές τιμές στην στερεή και στην υγρή φάση. Ενώ στην περιοχή όπου οι δύο φάσεις συνυπάρχουν λαμβάνεται η μέση τιμή των ιδιοτήτων της στερεής και της υγρής φάσης.
4. η επίδραση της φυσικής συναγωγής στο υγρό PCM λαμβάνεται υπόψη χρησιμοποιώντας έναν ισοδύναμο συντελεστή θερμικής αγωγιμότητας.
5. η θερμοκρασία του ρευστού που μεταφέρει τη θερμότητα θεωρείται σταθερή.
6. στην περίπτωση του PCM που αλλάζει φάση σε ένα εύρος θερμοκρασιών, η σχέση της ενθαλπίας με τη θερμοκρασία θεωρείται γραμμική κατά τη διάρκεια της αλλαγής φάσης.
7. ο συντελεστής μεταφοράς θερμότητας με συναγωγή, h , μεταξύ της εξωτερικής επιφάνειας της κάψουλας και του ρευστού που μεταφέρει θερμότητα υπολογίζεται με τη βοήθεια της εμπειρικής σχέσης για τον μέσο αριθμό Nusselt για φυσική συναγωγή σε οριζόντια κυλινδρική επιφάνεια.

Η εξίσωση ενέργειας μπορεί να γραφθεί ως εξής:

$$\rho \frac{\partial H}{\partial t} = k \left[\frac{\partial^2 T}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial T}{\partial r} \right], 0 < r < r_i, t > 0 \quad (39)$$

Οι οριακές συνθήκες θα είναι:

$$-k \frac{\partial T}{\partial r} = \frac{T - T_{HTF}}{(r_i/r_o)(1/h) + (r_i/k_c) \ln(r_o/r_i)}, r = r_i \quad (40)$$

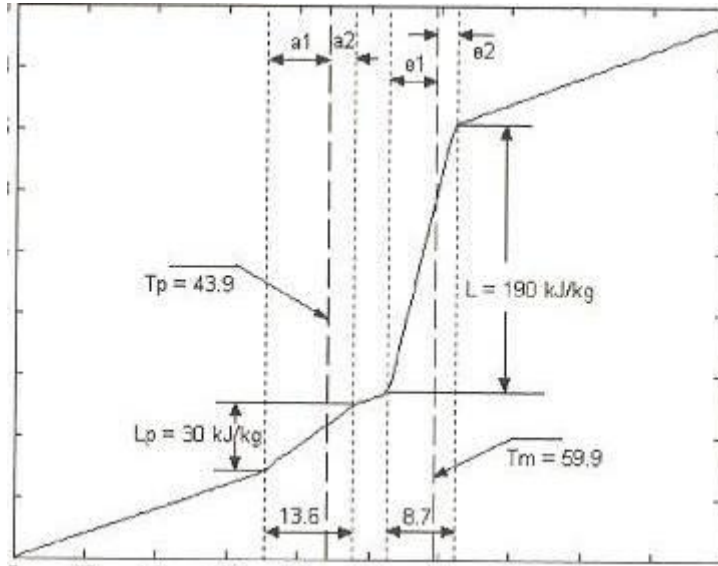
$$\frac{\partial T}{\partial r} = 0, r = 0$$

Αρχικά, σε χρόνο $t=0$, το PCM, το τοίχωμα της κάψουλας καθώς και το περιβάλλον ρευστό που μεταφέρει θερμότητα έχουν όλα την ίδια θερμοκρασία, η οποία έχει χαμηλότερη τιμή από τη θερμοκρασία τήξης του PCM:

$$T = T^0, T_{HTF} = T_w = T_{PCM} = T^0 < T_m, \quad (41)$$

$$0 \leq r \leq r_i, t = 0$$

Οι εξισώσεις αυτές ισχύουν σε όλη τη περιοχή λύσης, συμπεριλαμβανομένης της στερεής και της υγρής φάσης καθώς και της διεπιφάνειας υγρού-στερεού. Η καμπύλη ενθαλπίας-θερμοκρασίας, H-T, για το κερι παραφίνης φαίνεται στο σχήμα 26.



Εικόνα 26: Καμπύλη ενθαλπίας-θερμοκρασίας

Οι σχέσεις ενθαλπίας H και θερμοκρασίας T για τις πέντε περιοχές που φαίνονται στο διάγραμμα είναι:

$$i. \quad H = C_{ps} T, T \leq T_{p-a_1} \quad (42)$$

$$ii. \quad H = C_{ps} T + \frac{L_p}{(a_1 + a_2)} (T - T_{p-a_1}), T_{p-a_1} < T < T_{p+a_2} \quad (43)$$

$$iii. \quad H = C_{ps} T + L_p, T_{p+a_2} \leq T \leq T_{m-e_1} \quad (44)$$

$$\text{iv. } H = C_{pl}T + \frac{L_p}{(e_1 + e_2)}(T - T_{m-e_1})T_{m-e_1} < T < T_{m+e_2} \quad (45)$$

$$\text{v. } H = C_{pl}T + L_p + L, T \geq T_{m+e_2} \quad (46)$$

Η θερμική αγωγιμότητα k υπολογίζεται από τις ακόλουθες σχέσεις:

$$k = k_s, T \leq T_{m-e_1} \text{ (στερεό)} \quad (47)$$

$$k = k_s + \left(\frac{k_1 - k_s}{(\Delta T)_m} \right) (T - T_{m-e_1})T_{m-e_1} < T < T_{m+e_2} \text{ (διεπιφάνεια)} \quad (48)$$

$$k = k_1, T \geq T_{m+e_2} \text{ (υγρό)} \quad (49)$$

Παρόμοιες σχέσεις ισχύουν και για την πυκνότητα, η οποία παίρνει διαφορετικές τιμές για την υγρή και τη στερεή κατάσταση.

Η ενέργεια που αποθηκεύεται σε μια μονάδα όγκου του PCM μπορεί να εκφραστεί ως εξής:

$$E = \int_{T_0}^{T_{p-a1}} \rho_s C_{ps} dT + \int_{T_{p-a1}}^{T_{p+a2}} \rho_s C_{ps} dT + \rho_s L_p + \int_{T_{p-e1}}^{T_{p+e2}} \rho_l C_{pl} dT + \rho_l L + \int_{T_{m+e2}}^{T_f} \rho_l C_{pl} dT \quad (50)$$

Η παραπάνω εξίσωση απλοποιείται όταν οι αλλαγές φάσης πραγματοποιούνται σε συγκεκριμένες θερμοκρασίες T_m και T_p , δηλαδή όταν $(\Delta T)_m = 0$ και $(\Delta T)_p = 0$, και προκύπτει:

$$E = \int_{T_0}^{T_m} \rho_s C_{ps} dT + \rho_s L_p + \rho_l L + \int_{T_m}^{T_f} \rho_l C_{pl} dT \quad (51)$$

Η συναλλαγή θερμότητας Q_c μεταξύ του ρευστού, δηλαδή στην περίπτωσή μας του ζεστού νερού, και της κάψουλας προσδιορίζεται από έναν ισολογισμό ενέργειας. Η μεταφορά θερμότητας από ή προς το κυλινδρικό κέλυφος είναι:

$$Q_c = \frac{T_{HTF} - T_m}{R_{in} + R_c + R_{ext}} \quad (52)$$

Όπου R_{in} η θερμική αντίσταση του υγρού PCM (το πάχος της υγρής φάσης εξαρτάται από το χρόνο, άρα και η R_{in} θα είναι συνάρτηση του χρόνου), R_{ext} είναι η θερμική αντίσταση λόγω συναγωγής στην εξωτερική επιφάνεια του κελύφους και R_c η θερμική αντίσταση λόγω αγωγής στο πάχος του κελύφους.

Οι εξισώσεις 39-42 μπορούν να επιλυθούν αριθμητικά με πεπερασμένες διαφορές και ένα σύστημα σταθερού πλέγματος. Οι εξισώσεις γράφονται ξεχωριστά

για τους εσωτερικούς κόμβους, για τους κόμβους στο κέντρο και στα όρια του υλικού αλλαγής φάσης. Οι υπολογισμοί πραγματοποιούνται σύμφωνα με την ακόλουθη διαδικασία:

- a) Αρχικά καθορίζονται οι αρχικές και οι οριακές συνθήκες, καθώς και τα βήματα στο χώρο και στο χρόνο, Δr και Δt αντίστοιχα.
- b) Χρησιμοποιώντας τις εξισώσεις 43-47 προσδιορίζεται η συνάρτηση ενθαλπίας-θερμοκρασίας, H-T.
- c) Υπολογίζεται η τιμή της ενθαλπίας σε κάθε κόμβο με τη βοήθεια των αντίστοιχων εξισώσεων, και με αυτές τις τιμές χρησιμοποιώντας τη συνάρτηση H(T) προσδιορίζονται οι νέες θερμοκρασίες των κόμβων.
- d) Προσδιορίζεται η θέση της διεπιφάνειας, έτσι ώστε η θερμοκρασία του κόμβου να ισούται με τη θερμοκρασία τήξης. Στην περίπτωση που η θερμοκρασία τήξης T_m βρίσκεται μεταξύ των θερμοκρασιών των κόμβων T_i και T_{i+1} , χρησιμοποιείται γραμμική παρεμβολή.
- e) Υπολογίζεται η θερμοκρασία του εξωτερικού τοιχώματος της κάψουλας. Συνεπώς γνωρίζοντας την θερμοκρασία του τοιχώματος και τη θερμοκρασία του ρευστού (δηλαδή του ζεστού νερού) μπορεί να προσδιοριστεί ο συντελεστής μεταφοράς θερμότητας με συναγωγή h.
- f) Τα βήματα (c) έως (e) επαναλαμβάνονται μέχρι η θερμοκρασία όλων των κόμβων γίνει μεγαλύτερη από την T_m σε πρόβλημα τήξης, και μικρότερη από την T_m στην περίπτωση της στερεοποίησης.

Η λύση του συστήματος των εξισώσεων πραγματοποιείται χρησιμοποιώντας τον αλγόριθμο του τριδιαγώνιου πίνακα (TDMA). Για ένα δεδομένο χρονικό βήμα, η σύγκλιση της μεθόδου στην k+1 επανάληψη είναι εξασφαλισμένη όταν το άθροισμα $\sum_{i=1}^N |(T_i)^{k+1} - (T_i)^k| \leq \psi$ παίρνει πολύ μικρές τιμές ($\psi \approx 10^{-3}$). Ακόμη, τα αποτελέσματα που προκύπτουν είναι ανεξάρτητα του μεγέθους του πλέγματος και του χρονικού βήματος[12].

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5^ο ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΗ ΑΛΛΑΓΗΣ ΦΑΣΗΣ

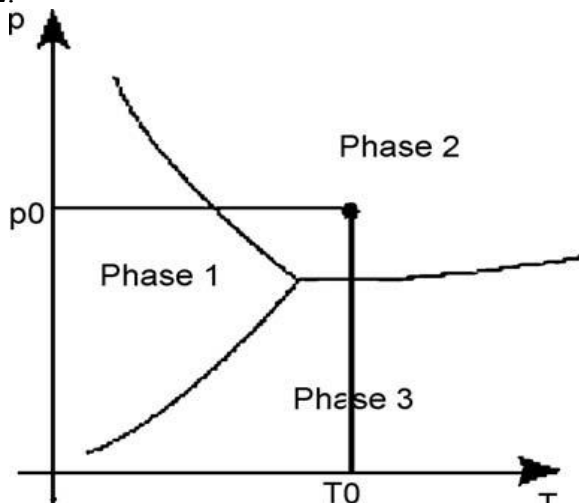
5.1 Θεωρία αλλαγής φάσης – διαγράμματα ισορροπίας φάσεων

Τα PCM που συνήθως χρησιμοποιούνται στις περισσότερες εφαρμογές είναι αυτά που αλλάζουν μεταξύ της στερεής και της υγρής κατάστασης, καθώς όσα μεταπίπτουν σε αέρια κατάσταση κατά την αλλαγή φάσης δεν ενδιαφέρουν εξαιτίας των πρακτικών δυσκολιών που εμφανίζουν. Γι' αυτά λοιπόν τα PCM, η υγρή φάση κατά τη διάρκεια της τήξης ή της στερεοποίησης έρχεται σε επαφή με ένα τουλάχιστον τμήμα της στερεής φάσης. Αν και αυτές οι φάσεις δεν είναι κατ' ανάγκη σε θερμοδυναμική ισορροπία, τη μεταξύ τους αλληλεπίδραση μπορούμε να κατανοήσουμε καλύτερα μελετώντας το σύστημα υπό συνθήκες ετερογενούς ισορροπίας. Τα διαγράμματα φάσεων ή αλλιώς διαγράμματα ισορροπίας χρησιμοποιούνται για να απεικονίσουν τον τρόπο με τον οποίο σχετίζονται οι διάφορες φάσεις ενός υλικού καθώς μεταβάλλεται η θερμοκρασία και η χημική του σύσταση. Γενικά τα διαγράμματα φάσεων δείχνουν τις σχέσεις συγκέντρωσης-θερμοκρασίας-πίεσης ενός συστήματος σε ισορροπία και είναι απαραίτητα κατά τη σωστή μοντελοποίηση αποθήκευσης ή έκλυσης θερμότητας.

5.1.1 Αλλαγή φάσης καθαρών ουσιών

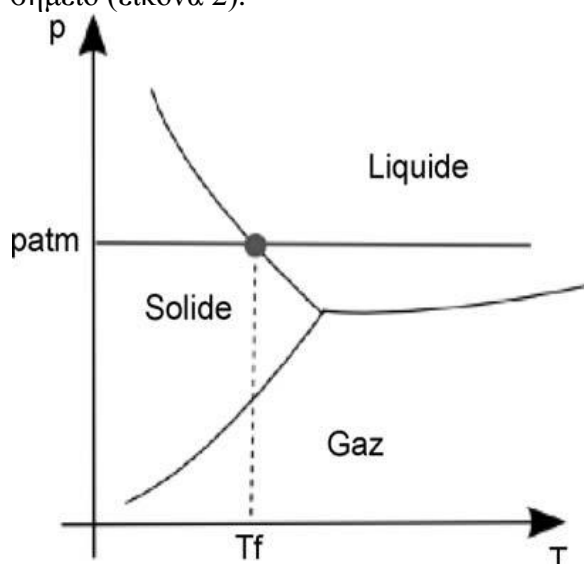
Τα διαγράμματα φάσεων καθαρής ουσίας δείχνουν τις φάσεις μίας ουσίας (ενός στοιχείου ή μίας χημικής ένωσης) που είναι θερμοδυναμικά σταθερές υπό συγκεκριμένες συνθήκες θερμοκρασίας και πίεσης, γι' αυτό και αποκαλούνται επίσης διαγράμματα θερμοκρασίας – πίεσης. Η ουσία μπορεί να υπάρξει στην αέρια κατάσταση (μία φάση), στην υγρή (μία φάση) ή στην στερεά κατάσταση (σε μία ή περισσότερες φάσεις).

Στην εικόνα 1 δίνεται ένα παράδειγμα διαγράμματος φάσεων. Στο διάγραμμα φαίνονται τρεις φάσεις. Όταν μια καθαρή ουσία βρίσκεται σε θερμοδυναμική ισορροπία με πίεση p_0 και θερμοκρασία T_0 όπως φαίνεται στο διάγραμμα είναι στη φάση 2.



Εικόνα 1: Διάγραμμα φάσης

Τα όρια μεταξύ δύο φάσεων δείχνουν τις συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας υπό τις οποίες δύο διαφορετικές φάσεις βρίσκονται σε ισορροπία και γι' αυτό αποκαλούνται καμπύλες ισορροπίας. Οι καμπύλες ισορροπίας υπακούουν στον νόμο Clausius–Clapeyron, σύμφωνα με τον οποίο η κλίση αυτών των καμπυλών, dp/dT , είναι ίση με το πηλίκο $\Delta H/(T\Delta V)$, όπου ΔH η διαφορά της γραμμομοριακής ενθαλπίας μεταξύ των δύο φάσεων, T η απόλυτη θερμοκρασία και ΔV η διαφορά του γραμμομοριακού όγκου μεταξύ των δύο φάσεων. Το σημείο όπου τέμνονται οι τρεις καμπύλες ισορροπίας αέριο – υγρό, υγρό – στερεό και αέριο – στερεό αποκαλείται τριπλό σημείο (εικόνα 2).



Εικόνα 2: Περιοχές ισορροπίας της στερεής και υγρής φάσης υπό ατμοσφαιρική πίεση

Στο τριπλό σημείο, οι τρεις καταστάσεις — αέρια, στερεά και υγρή — της ίδιας ουσίας βρίσκονται σε ισορροπία. Ο νόμος του Gibbs λέει ότι οι βαθμοί ελευθερίας (F) ενός συστήματος εξαρτώνται από τον αριθμό των συστατικών (C) και τις φάσεις του συστήματος (P) που συνυπάρχουν σε ισορροπία:

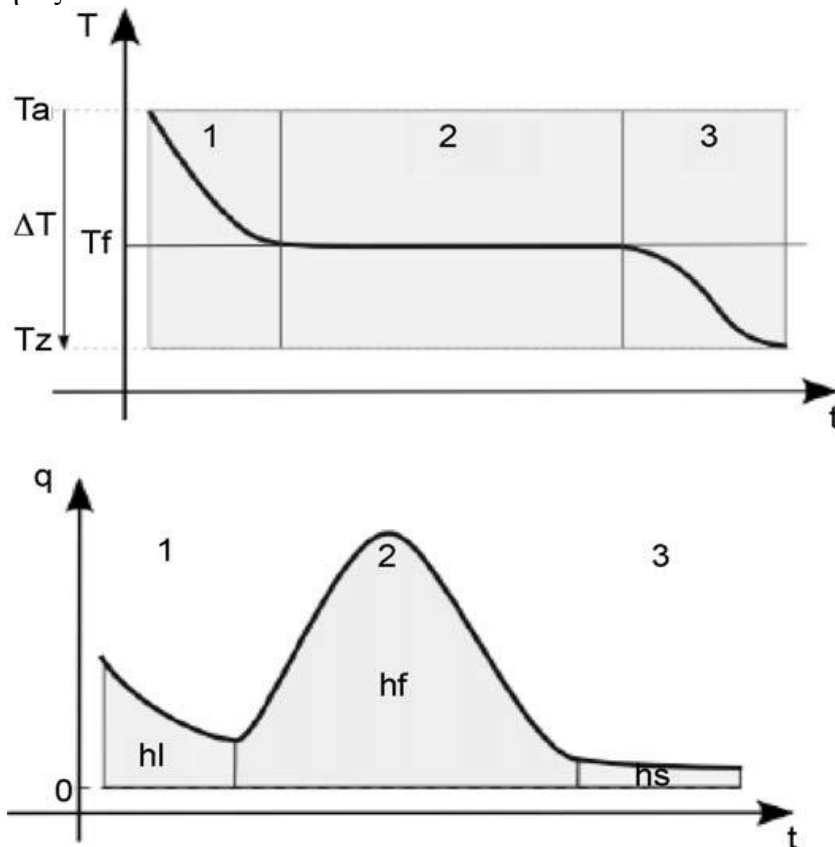
$$P + F = C + 2 \quad (1)$$

Στο τριπλό σημείο, οι βαθμοί ελευθερίας μιας καθαρής ουσίας είναι $F = C + 2 - P = 1 + 2 - 3 = 0$. Οπότε, το τριπλό σημείο αποτελεί αμετάβλητο σημείο της κάθε ουσίας, δηλ. χαρακτηριστική ιδιότητα της κάθε καθαρής ουσίας.

Ας θεωρήσουμε για παράδειγμα μια εφαρμογή PCM σε κτίριο, όπου για την αποθήκευση λανθάνουσας θερμότητας συνήθως χρησιμοποιούνται υλικά που αλλάζουν μεταξύ της στερεής και της υγρής κατάστασης. Η πίεση κατά τη διάρκεια αλλαγής φάσης σε τέτοιες εφαρμογές μπορεί να θεωρηθεί σταθερή και ίση με την ατμοσφαιρική πίεση p_{atm} . Αν μια αλλαγή φάσης που αντιστοιχεί σε σταθερή πίεση $p = p_{atm}$ (οριζόντια γραμμή, εικόνα 2) σχεδιαστεί στο διάγραμμα φάσεων, θα τέμνει σε κάποιο σημείο τη καμπύλη ισορροπίας υγρού-στερεού. Η θερμοκρασία του σημείου τομής είναι η θερμοκρασία τήξης του υλικού. Επίσης, αν $T \leq T_f$ το υλικό θα είναι στερεό, ενώ αν $T \geq T_f$ θα είναι υγρό.

Κατά την αλλαγή φάσης, η θερμοκρασία της καθαρής ουσίας μεταβάλλεται σε χρόνο t και φθάνει σε θερμοδυναμική ισορροπία σε χρόνο $t+\Delta t$. Η αλλαγή στη

θερμοδυναμική ισορροπία οφείλεται κυρίως στη συναλλαγή θερμότητας με το εξωτερικό περιβάλλον. Ο χρόνος που χρειάζεται για φθάσει σε θερμοδυναμική ισορροπία η καθαρή ουσία είναι ο χρόνος που απαιτείται για τη συναλλαγή θερμότητας.



Εικόνα 3: Χρονική μεταβολή της θερμοκρασίας καθώς και μεταβολή της ροής θερμότητας κατά τη στερεοποίηση μιας καθαρής ουσίας

Η εικόνα 3 δείχνει τη χρονική μεταβολή της θερμοκρασίας T μιας καθαρής ουσίας καθώς και τη μεταβολή της ροής θερμότητας που εξέρχεται από το υλικό με το χρόνο, όταν το εξωτερικό περιβάλλον υπόκειται σε αλλαγή θερμοκρασίας κατά ΔT , η οποία οδηγεί στη στερεοποίηση της καθαρής ουσίας. Κατά τη διάρκεια της ψύξης, διακρίνονται τρία βήματα:

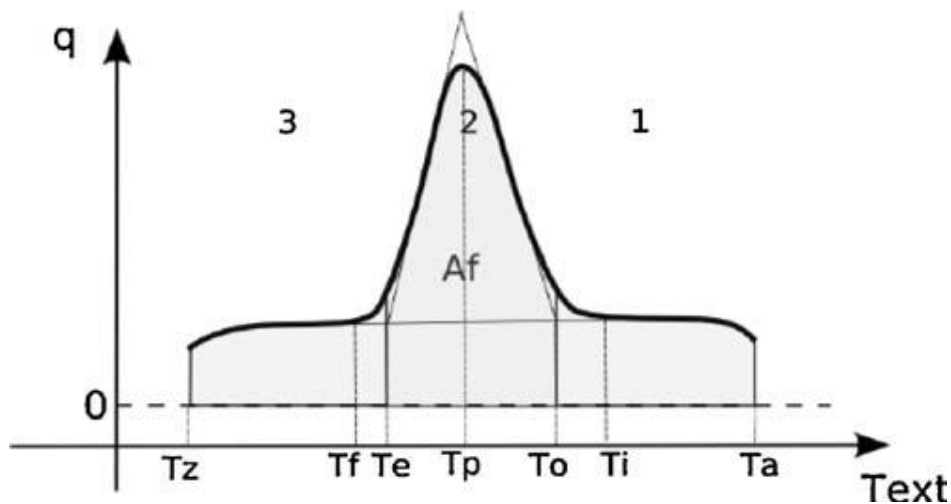
1. η ψύξη της υγρής κατάστασης: η υγρή καθαρή ουσία εκλύει αισθητή θερμότητα και η θερμοκρασία της μειώνεται μέχρι να φθάσει στη θερμοκρασία τήξης. Το συνολικό ποσό ενέργειας που απελευθερώνεται είναι ίσο με $h_l = C_{pl} \cdot \int_{T_f}^{T_a} dT$, όπου C_{pl} είναι η θερμοχωρητικότητα της υγρής φάσης και η h_l αντιστοιχεί στο εμβαδόν της περιοχής 1 κάτω από την καμπύλη της ροής θερμότητας.
2. η αλλαγή φάσης: εκλύεται λανθάνουσα θερμότητα και η θερμοκρασία του υλικού παραμένει σταθερή.
3. η ψύξη της στερεής κατάστασης: η στερεή καθαρή ουσίας εκλύει αισθητή θερμότητα και η θερμοκρασία της μειώνεται μέχρι να φθάσει τη θερμοκρασία ισορροπίας. Το συνολικό ποσό ενέργειας που

απελευθερώνεται ισούται με $h_s = C_{ps} \cdot \int_{T_z}^{T_f} dT$, όπου C_{ps} είναι η

θερμοχωρητικότητα της στερεής κατάστασης.

Η λανθάνουσα θερμότητα του υλικού υπολογίζεται από το εμβαδόν της περιοχής 2 κάτω από την καμπύλη της ροής θερμότητας και την κλίση της εξωτερικής θερμοκρασίας $V_{T_{ext}} = dT_{ext}/dt$. Δηλαδή από τη σχέση:

$$h_f = \int_{t_1}^{t_2} q(t) dt = \int_{T_e}^{T_0} q(T_{ext}) \frac{\partial t}{\partial T_{ext}} dT_{ext} = \frac{1}{V_{T_{ext}}} A_f \quad (2)$$



Εικόνα 4: Διάγραμμα ροής θερμότητας-θερμοκρασίας

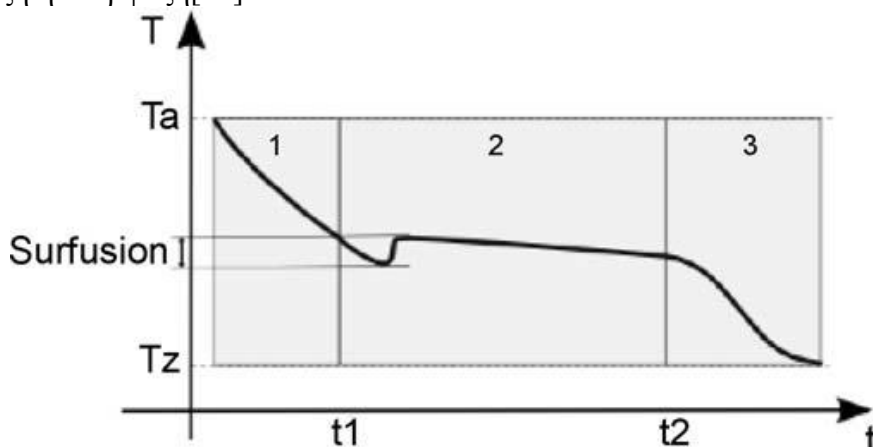
Προκειμένου να συγκρίνουμε διαφορετικές καμπύλες μεταξύ τους είναι απαραίτητο να επισημάνουμε κάποιες χαρακτηριστικές θερμοκρασίες (εικόνα 4):

- T_i και T_f : αρχική και τελική θερμοκρασία αντίστοιχα στην αρχή και στο τέλος της απόκλισης από τη καμπύλη συναλλαγής αισθητής θερμότητας.
- T_p : η μέγιστη θερμοκρασία της μέγιστης ροής θερμότητας
- T_0 και T_e : αριστερά και δεξιά του σημείο μέγιστης ροής θερμότητας η κλίση της καμπύλης αλλάζει (περιοχή 2). Αν σχεδιαστούν οι εφαπτόμενες και στα δύο τμήματα της καμπύλης στην περιοχή 2, καθώς και οι εφαπτόμενες των τμημάτων της καμπύλης στις περιοχές 1 και 3, τα σημεία τομής τους ορίζουν τις θερμοκρασίες αυτές, T_0 και T_e .

Συνήθως για τον χαρακτηρισμό ενός PCM χρησιμοποιούνται οι θερμοκρασίες T_p , T_0 καθώς και το πλάτος του ακρότατου $\Delta T = T_0 - T_e$.

Η στερεοποίηση ενός PCM ξεκινά με το σχηματισμό πυρήνων, δηλαδή με την ανάπτυξη κρυστάλλων οι οποίοι διαδίδονται στο υλικό για να σχηματιστεί τελικά η στερεή φάση. Το ποσοστό πυρήνωσης ενός υλικού δείχνει την ικανότητα του υλικού να παράγει πυρήνες όταν η θερμοκρασία μειώνεται κάτω από τη θερμοκρασία τήξης. Αν το ποσοστό πυρήνωσης είναι πολύ χαμηλό, το υγρό μπορεί να παραμείνει στην

υγρή φάση ακόμη κι όταν η θερμοκρασία του είναι χαμηλότερη από αυτή του σημείου τήξης. Σε αυτή την περίπτωση η στερεοποίηση θα ξεκινήσει αργότερα όταν η θερμοκρασία του υλικού αυξηθεί ξανά και φθάσει τη θερμοκρασία αλλαγής φάσης, όπως δείχνει η εικόνα 5. Το φαινόμενο αυτό όπως ήδη έχουμε αναλύσει ονομάζεται υπόψυξη ή υπέρψυξη[13].



Εικόνα 5: Επίδραση φαινομένου υπόψυξης

5.1.2 Αλλαγή φάσης μιγμάτων

Στην ενότητα αυτή θα περιγραφθούν τα διμερή και τριμερή διαγράμματα φάσεων. Προφανώς όσο περισσότερα είναι τα συστατικά από τα οποία αποτελείται ένα μίγμα, τόσο πιο περίπλοκη καθίσταται και η μελέτη του διαγράμματος φάσεων του. Έτσι λοιπόν αρχικά θα αναφερθούμε στα διμερή μίγματα.

Ένα διμερές διάγραμμα φάσεων είναι διάγραμμα φάσεων που δείχνει ποιες φάσεις δημιουργούνται σε συνθήκες θερμοδυναμικής ισορροπίας όταν δύο ουσίες (στοιχεία ή χημικές ενώσεις) βρεθούν μαζί σε συγκεκριμένες συνθήκες θερμοκρασίας και σε συγκεκριμένη αναλογία. Συνήθως στα διμερή διαγράμματα φάσεων, η πίεση αγνοείται και υπονοείται ότι είναι ίση με την ατμοσφαιρική (εκτός και αν προσδιορίζεται).

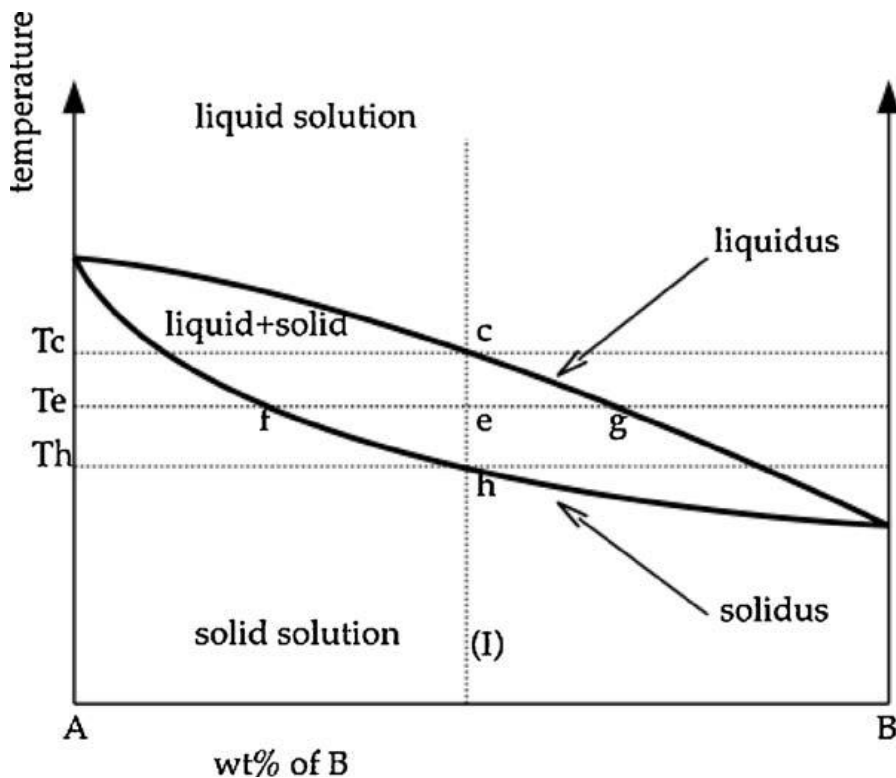
Στα διμερή διαγράμματα φάσεων, η αναλογία των δύο κυρίων συστατικών ουσιών παρουσιάζεται στον άξονα των x και η θερμοκρασία στον άξονα των y . Ο άξονας των x εκφράζεται συνήθως ως γραμμομοριακό κλάσμα (% mol) ή ως ποσοστό μάζας (% κ.β.).

Τα διμερή διαγράμματα φάσεων διακρίνονται ως προς τον χαρακτήρα των διαλυμάτων που σχηματίζονται ανάμεσα στα δύο κύρια συστατικά. Το πιο απλό διάγραμμα φάσεων είναι εκείνο που παρουσιάζει δύο ουσίες που είναι πλήρως διαλυτές μεταξύ τους τόσο στην υγρή όσο και στην στερεά κατάσταση. Το διάγραμμα αυτό έχει δύο χαρακτηριστικές γραμμές: την γραμμή πλήρους τήξης, που αποκαλείται καμπύλη liquidus, και την γραμμή πλήρους στερεοποίησης, που αποκαλείται καμπύλη solidus. Επάνω από την καμπύλη liquidus το σύστημα είναι πλήρως υγρό, ενώ κάτω από την καμπύλη solidus το σύστημα είναι πλήρως στερεό. Μεταξύ των δύο γραμμών η υγρή και η στερεά φάση συνυπάρχουν σε αναλογία που προσδιορίζεται με τον κανόνα του μοχλού. Για παράδειγμα, έστω ένα διμερές μίγμα με σύσταση αυτή που απεικονίζεται στο σχήμα 6 από την κατακόρυφη γραμμή (I). Αν

το μίγμα είναι στερεό και αυξηθεί η θερμοκρασία του, η τήξη θα ξεκινήσει στη θερμοκρασία T_h (σημείο h, σχήμα 6) και το μίγμα θα είναι σε πλήρως υγρή κατάσταση σε θερμοκρασία T_c (σημείο c, σχήμα 6). Αντίστροφα, αν το μίγμα ήταν υγρό και μειωνόταν η θερμοκρασία του, η στερεοποίηση θα άρχιζε στη θερμοκρασία T_c και το μίγμα θα ήταν σε στερεή κατάσταση στη θερμοκρασία T_h . Στην αλλαγή φάσης βέβαια υπάρχει και το φαινόμενο της υστέρησης. Αν το μίγμα βρισκόταν σε θερμοκρασία T_e (σημείο e) η σύσταση του υπολογίζεται από τα σημεία f και g ως εξής:

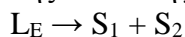
$$\frac{\overline{eg}}{\overline{fg}} \times 100\% = \% \text{στερεό}$$

$$\frac{\overline{fe}}{\overline{fg}} \times 100\% = \% \text{υγρό}$$



Εικόνα 6: Διάγραμμα φάσης διμερού μίγματος

Στις περιπτώσεις ουσιών που δεν είναι πλήρως διαλυτές μεταξύ τους, τότε στο διμερές διάγραμμα φάσεων παρουσιάζεται μία αναλογία των δύο κυρίων συστατικών με σημείο τήξεως χαμηλότερο από τα σημεία τήξεως και των δύο κυρίων συστατικών. Το σημείο αυτό αποκαλείται ευτηκτικό και αποτελεί χαρακτηριστικό σημείο του συστήματος. Σε θερμοκρασίες χαμηλότερες από την ευτηκτική, ένα τήγμα ευτηκτικής σύστασης L_E διασπάται σε δύο στερεές φάσεις S_1 και S_2 :

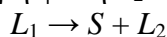


Όταν τα δύο κύρια συστατικά αντιδρούν μεταξύ τους για να δημιουργήσουν ένα άλλο σταθερό στερεό, τότε στο διάγραμμα φάσεων παρουσιάζονται γραμμές ή χώροι που προσδιορίζουν τις ενδιάμεσες σταθερές φάσεις. Σε κάθε σημείο ενδιάμεσης σταθερής φάσης, υπάρχει τουλάχιστον ένα σημείο ισόμοιας τήξης, δηλ. ένα σημείο όπου το τήγμα, καθώς ψύχεται, δίνει μία και μοναδική στερεά φάση της ίδιας ακριβώς σύστασης.

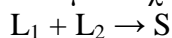
Επίσης σε διαγράμματα φάσεων με ενδιάμεσες σταθερές ενώσεις, μπορεί να υπάρχουν περισσότερα από ένα ευτηκτικά σημεία, καθώς και περιτηκτικά σημεία. Όταν ένα μείγμα περιτηκτικής σύστασης αποψύχεται, μία στερεή φάση (S_1) που στερεοποιείται πρώτη σε υψηλή θερμοκρασία αντιδρά με την παραμένουσα υγρή φάση (L_P) για να δημιουργηθεί μια νέα στερεά φάση (S_2) σε χαμηλότερη θερμοκρασία:



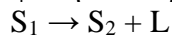
Ουσίες που δεν είναι πλήρως αναμίξιμες στην υγρή ή και στην στερεά κατάσταση εμφανίζουν χάσμα διαλυτότητας. Στο διάγραμμα φάσεων, το χάσμα διαλυτότητας παρουσιάζεται ως μία χαρακτηριστική κυρτή γραμμή που ονομάζεται καμπύλη solvus. Στο εσωτερικό της καμπύλης solvus συνυπάρχουν δύο υγρές φάσεις διαφορετικής σύνθεσης και σε αναλογία που μπορεί να προσδιοριστεί με τον κανόνα του μοχλού. Το ένα άκρο της καμπύλης solvus μπορεί να είναι μονοτηκτικό σημείο, σημείο δηλαδή όπου μία υγρή φάση L_1 μετασχηματίζεται σε ένα στερεό S και σε μια νέα υγρή φάση L_2 :



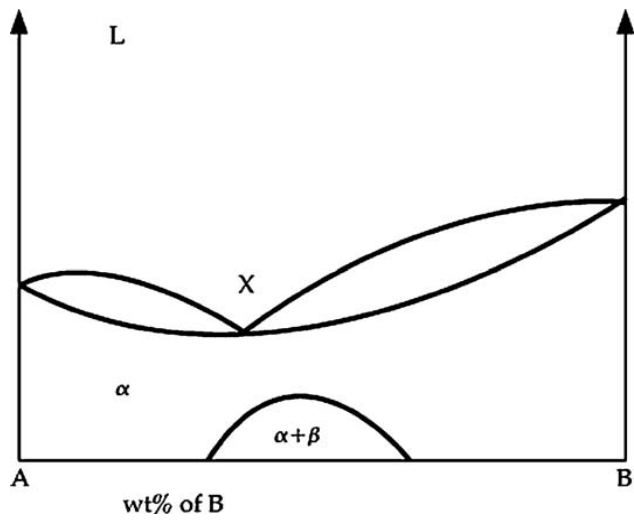
Στην περίπτωση, δύο μη αναμίξιμων υγρών φάσεων, L_1 και L_2 , που αντιδρούν για να δώσουν μία και μοναδική νέα στερεά φάση S , τότε γίνεται λόγος για συντηκτικό μετασχηματισμό ή συντηκτική αντίδραση:



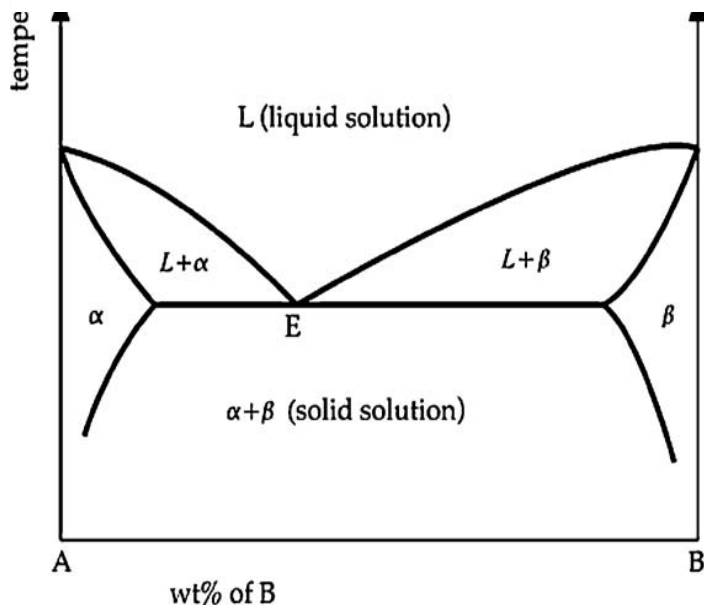
Πιο σπάνιος είναι ο μετατηκτικός μετασχηματισμός (αλλιώς μετατηκτική αντίδραση). Σε ένα μετατηκτικό μετασχηματισμό, μία στερεά φάση S_1 δίνει μία άλλη στερεά φάση και περισσότερη υγρή φάση L (η οποία υπάρχει ήδη):



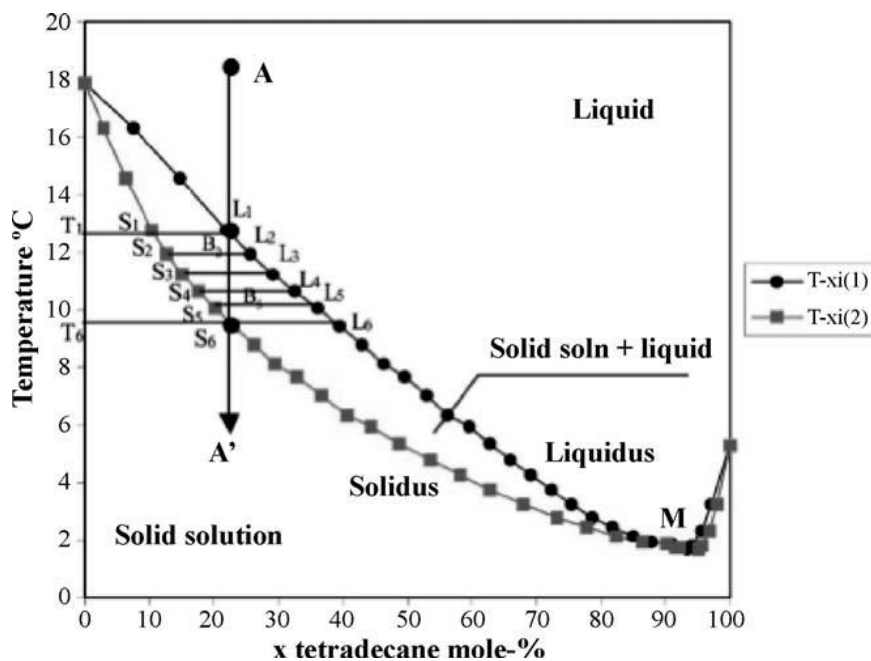
Παραδείγματα διμερών διαγραμμάτων φάσεων παρουσιάζονται στις εικόνες 7 όπου υπάρχει μεγάλη διαφορά διαλυτότητας των δύο συστατικών και ελάχιστη θερμοκρασία καμπύλης liquidus (αζεοτροπικό σημείο X), και 8 όπου φαίνεται η ειδική περίπτωση ενός εύτηκτου μίγματος (ευτηκτικό σημείο E). Τέλος η εικόνα 9 δείχνει το διάγραμμα φάσεων όπως προέκυψε από πειράματα σε σύστημα διμερούς μίγματος $C_{14}H_{30}$ και $C_{16}H_{34}$. Το ευτηκτικό σημείο του μίγματος εμφανίζεται σε σύσταση 91,67% τετραδεκάνιου και η θερμοκρασία αλλαγής φάσης στο σημείο αυτό είναι περίπου $1,7^\circ\text{C}$.



Εικόνα 7: Διάγραμμα φάσης διμερού μίγματος-αζεοτροπικό σημείο X

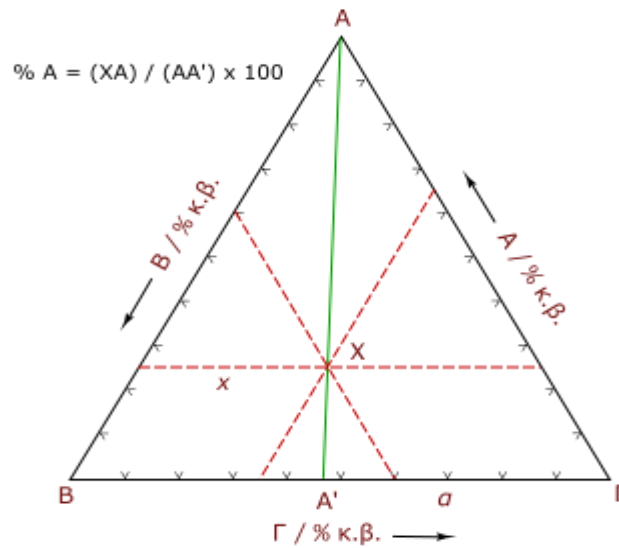


Εικόνα 8: Διάγραμμα φάσης διμερού μίγματος-ευτηκτικό σημείο E



Εικόνα 9: Διάγραμμα φάσης διμερού μίγματος $C_{14}H_{30}$ και $C_{16}H_{34}$

Τριμερές διάγραμμα φάσεων ονομάζεται το διάγραμμα φάσεων που δείχνει τις σταθερές φάσεις ενός συστήματος που αποτελείται από τρία κύρια συστατικά υπό συγκεκριμένες συνθήκες θερμοκρασίας. Η σύσταση του τριμερούς συστήματος απεικονίζεται στις πλευρές ενός ισόπλευρου τριγώνου. Κάθε κορυφή του τριγώνου αντιπροσωπεύει μια καθαρή ουσία (στοιχείο ή ένωση). Για συστήματα ενδιάμεσης σύστασης, η ακριβής αναλογία των συστατικών ουσιών υπολογίζεται με εσωτερικές γραμμές παράλληλες προς τις τρεις πλευρές. Κάθε κορυφή του τριγώνου αντιπροσωπεύει ένα καθαρό συστατικό. Η σύσταση ενός τυχαίου σημείου X στο τριγωνικό διάγραμμα ως προς ένα συστατικό A υπολογίζεται εάν χαραχθεί μία ευθεία γραμμή x που διέρχεται από το X και είναι παράλληλη ως την πλευρά a που είναι απέναντι από την κορυφή A. Ο λόγος της απόστασης της ευθείας x από την πλευρά a ως προς την απόσταση Aa δίνει την περιεκτικότητα ως προς το συστατικό A. Η διαδικασία αυτή φαίνεται στην εικόνα που ακολουθεί.



Εικόνα 10: Υπολογισμός της σύστασης σε ένα τριμερές διάγραμμα φάσεων

Η θερμοκρασία απεικονίζεται στα τριμερή διαγράμματα φάσεων με την μορφή ισοθερμοκρασιακών καμπύλων που καθορίζουν την επιφάνεια liquidus (ή solidus) επί του τριγωνικού διαγράμματος. Όπως στην περίπτωση των διμερών διαγραμμάτων φάσεων, έτσι και στα τριμερή διαγράμματα φάσεων, για τον υπολογισμό φάσεων και συνθέσεων φάσεων σε συγκεκριμένες θερμοκρασίες, χρησιμοποιείται ο κανόνας του μοχλού. Μόνον που στην περίπτωση των τριμερών διαγραμμάτων φάσεων, εκτός από τα διμερή ευτηκτικά και περιτηκτικά σημεία, που σημειώνονται στις πλευρές του τριγώνου, παρουσιάζονται και τριμερή τέτοια σημεία στο εσωτερικό του τριγώνου. Τα τριμερή ευτηκτικά ενώνονται με διμερή ευτηκτικά ή περιτηκτικά σημεία με τις συνευτηκτικές ή συνπεριτηκτικές καμπύλες (cotectic curves). Οι συνευτηκτικές/συνπεριτηκτικές καμπύλες στα τριμερή διαγράμματα φάσεων δείχνουν και την πορεία της σύνθεσης του συστήματος καθώς αυτό ψύχεται. Η ύπαρξη ενδιάμεσων σταθερών ενώσεων μπορεί να οδηγήσει σε ακόμα πιο πολύπλοκα τριμερή διαγράμματα. Συνεπώς, ο υπολογισμός της σύστασης των υγρών και στερεών φάσεων στα τριμερή διαγράμματα φάσεων είναι πιο δύσκολος απ' ότι στα διμερή διαγράμματα[13,14].

5.2 Πρόβλημα Stefan

Η δυσκολία πρόβλεψης της συμπεριφοράς ενός συστήματος αλλαγής φάσης οφείλεται στη μη γραμμικότητα που παρουσιάζεται στη διεπιφάνεια των δύο φάσεων καθώς και στις διαφορετικές θερμοφυσικές ιδιότητες που παρουσιάζουν οι δύο φάσεις.

Το 1989 ο Stefan έθεσε και έλυσε το εξής πρόβλημα: Ένα θερμικά αγωγίμο υλικό καταλαμβάνει το χώρο $-\infty < x < \infty$. Την αρχική χρονική στιγμή η υγρή φάση καλύπτει την περιοχή $0 < x < \infty$ σε θερμοκρασία $T_i > 0^\circ C$, ενώ η στερεή φάση

καταλαμβάνει την περιοχή $-\infty < x < 0$ σε θερμοκρασία $T_s < 0^\circ C$. Στη θέση $x=0$, η θερμοκρασία διατηρείται σταθερή $T < 0^\circ C$, έτσι ώστε η στερεοποίηση να πραγματοποιείται ισοθερμικά σε θερμοκρασία $T_m = 0^\circ C$ χωρίς την εμφάνιση υπόψυξης. Επίσης, η μεταφορά θερμότητας στο υλικό πραγματοποιείται με αγωγή. Η εξίσωση ενέργειας στη διεπιφάνεια υγρού-στερεού που δόθηκε από τον Stefan είναι η ακόλουθη:

$$\lambda \rho \left(\frac{ds(t)}{dt} \right) = k_s \left(\frac{\delta T_s}{\delta t} \right) - k_l \left(\frac{\delta T_l}{\delta t} \right) \quad (3)$$

Στην βιβλιογραφία το πρόβλημα αυτό είναι γνωστό ως πρόβλημα Stefan ή πρόβλημα «κινούμενου ορίου».

Το πρόβλημα Stefan προσεγγίστηκε λαμβάνοντας υπόψη αρχικά μόνο τη μεταφορά θερμότητας με αγωγή σε ημι-άπειρο υλικό, και αργότερα θεωρώντας τη μεταφορά θερμότητας με συναγωγή κατά τη διάρκεια της τήξης και της στερεοποίησης του υλικού αλλαγής φάσης. Υπάρχουν διαθέσιμες διάφορες αναλυτικές και αριθμητικές λύσεις του προβλήματος Stefan. Μερικές αναλυτικές τεχνικές προσέγγισης είναι: το ολοκλήρωμα της θερμικής ισορροπίας (heat balance integral), η τεχνική της μεταβολής (variation technique), η «ισοθερμική μετανάστευση» (isothermal migration), η μέθοδος της πηγής (source method) και η περιοδική λύση. Ένα μειονέκτημα αυτών των τεχνικών είναι ότι εφαρμόζονται κυρίως σε μονοδιάστατα προβλήματα καθώς σε περισσότερες διαστάσεις η ανάλυση είναι αρκετά πολύπλοκη. Οι αριθμητικές μέθοδοι πεπερασμένων διαφορών και πεπερασμένων στοιχείων εφαρμόζονται με μεγαλύτερη ευκολία για την επίλυση του προβλήματος. Γενικά, μια προσέγγιση πλέγματος διαφοράς χρόνου προσφέρει καλή ακρίβεια αλλά περιορίζεται σε απλά προβλήματα και γεωμετρίες. Αντίθετα, η προσέγγιση σταθερού πλέγματος, στην οποία η λανθάνουσα θερμότητα σύντηξης αφομοιώνεται από την ειδική θερμότητα του υλικού ή από την ενθαλπία είναι πολύ πιο απλή σε πρακτικές εφαρμογές.

Χρησιμοποιώντας τις τεχνικές των πεπερασμένων στοιχείων και των πεπερασμένων διαφορών μπορούν να επιλυθούν αριθμητικά τα προβλήματα αλλαγής φάσης. Οι μέθοδοι αριθμητικής επίλυσης των προβλημάτων μεταφοράς θερμότητας με αλλαγή φάσης έχουν μελετηθεί από τους Fox (1975), Furzeland (1980), Crank (1981), Voller & Cross (1983) και Pham (1985). Μια προτεινόμενη μέθοδος επίλυσης με πεπερασμένες διαφορές είναι η μέθοδος της ενθαλπίας. Η μέθοδος αυτή χαρακτηρίζεται από τη μη γραμμικότητα της σχέσης μεταξύ της ενθαλπίας και της θερμοκρασίας. Μία άλλη μέθοδος προσομοίωσης της αλλαγής φάσης είναι η λεγόμενη μέθοδος ενεργού θερμοχωρητικότητας. Αυτή χαρακτηρίζεται από το πλάτος του ακρότατου της θερμοχωρητικότητας, η οποία είναι συνάρτηση της θερμοκρασίας. Τέλος, μία άλλη μέθοδος που απαιτεί ένα σχετικά μικρό χρονικό βήμα ώστε να αποφευχθεί η ελλιπής αλλαγή φάσης και παρέχει σταθερή αριθμητική λύση είναι η μέθοδος πρόσθετης πηγής θερμότητας [1].

5.3 Μέθοδος ενθαλπίας

Το πρόβλημα της αλλαγής φάσης γίνεται απλούστερο εισάγοντας τη μέθοδο της ενθαλπίας, καθώς παρουσιάζει τα ακόλουθα πλεονεκτήματα: (i) η εξίσωση που

διέπει το πρόβλημα είναι παρόμοια με την εξίσωση της κάθε φάσης, (ii) δεν υπάρχει καμία προϋπόθεση που πρέπει να ικανοποιείται στη διεπιφάνεια υγρού- στερεού και (iii) η μέθοδος της ενθαλπίας επιτρέπει το σχηματισμό πολτώδους ζώνης (mushy zone) μεταξύ των δύο φάσεων.

Πριν ξεκινήσουμε τη περιγραφή της μεθόδου θα πρέπει να κάνουμε κάποιες παραδοχές. Υποθέτουμε ότι οι θερμοφυσικές ιδιότητες του υλικού είναι ανεξάρτητες από τη θερμοκρασία, αλλά παίρνουν διαφορετικές τιμές στην στερεή και την υγρή φάση. Επίσης, θεωρούμε ότι το PCM αρχικά βρίσκεται στη στερεή φάση, είναι ομοιογενές και ισοτροπικό, καθώς και ότι η μεταφορά θερμότητας γίνεται με αγωγή.

Για μια διαδικασία αλλαγής φάσης, συμπεριλαμβανομένων είτε της τήξης είτε της στερεοποίησης, η διατήρηση της ενέργειας μπορεί να εκφραστεί με τους όρους της ολικής ογκομετρικής ενθαλπίας και της θερμοκρασίας για σταθερές θερμοφυσικές ιδιότητες, ως εξής:

$$\frac{\partial H}{\partial t} = \nabla(k_k(\nabla T)) \quad (4)$$

Όπου H είναι η ολική ογκομετρική ενθαλπία. Πρόκειται για το άθροισμα της αισθητής και της λανθάνουσας θερμότητας του PCM, δηλαδή:

$$H(T) = h(T) + \rho_l f(T) \lambda \quad (5)$$

Με

$$h = \int_{T_m}^T \rho_k c_k dT \quad (6)$$

Στην περίπτωση της ισόθερμης αλλαγής φάσης, το κλάσμα του υγρού της τήξης f παίρνει τις εξής τιμές:

$$f = \begin{cases} 0, T < T_m \text{ (στερεό)} \\ 0 - 1, T = T_m \text{ (πολτώδες)} \\ 1, T > T_m \text{ (υγρό)} \end{cases} \quad (7)$$

Έτσι από τις εξισώσεις (5) και (6), η ενθαλπία του PCM θα είναι:

$$\begin{aligned} H &= \int_{T_m}^T \rho_s c_s dt, T < T_m \text{ (στερεό)} \\ H &= \rho_l f \lambda, T = T_m \text{ (σημείο τήξης)} \\ H &= \int_{T_m}^T \rho_l c_l dT + \rho_l \lambda, T > T_m \text{ (υγρό)} \end{aligned} \quad (8)$$

Η εξίσωση (8a) δίνει την αισθητή ενθαλπία από την αρχική θερμοκρασία T_{ini} μέχρι τη θερμοκρασία τήξης T_m . Λύνοντας τις εξισώσεις (8) ως προς τη θερμοκρασία, προκύπτει:

$$T = \frac{T_m + H}{\rho_s c_s}, H < 0 (\text{στερεό})$$

$$T = T_m, 0 \leq H \leq \rho_l \lambda (\text{διεπιφάνεια στερεού - υγρού}) \quad (9)$$

$$T = \frac{T_m - (H - \rho_l \lambda)}{\rho_l c_l}, H > \rho_l \lambda (\text{υγρό})$$

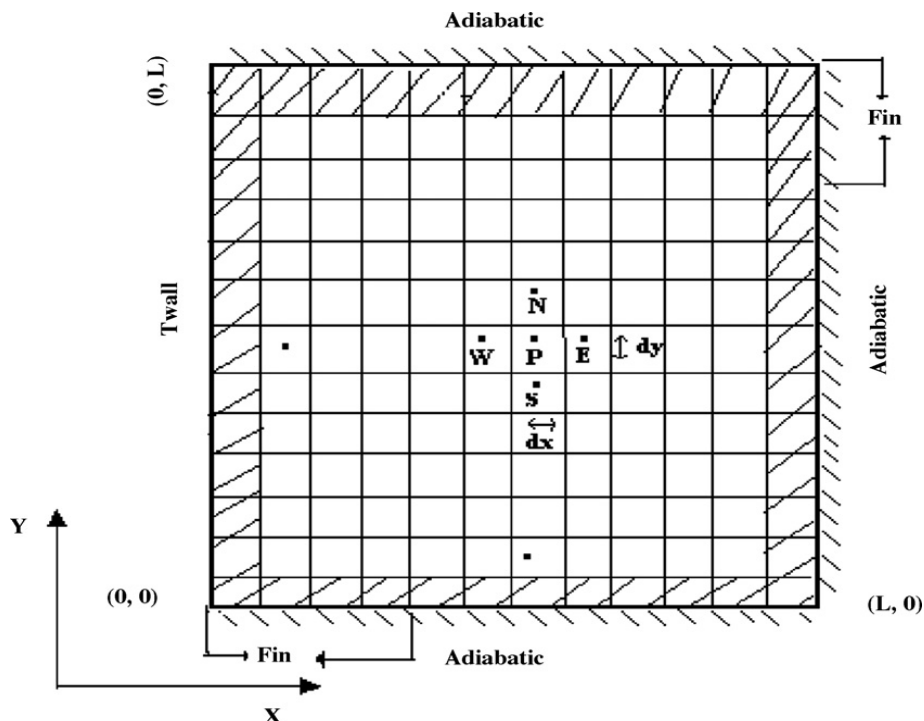
Χρησιμοποιώντας τις εξισώσεις (5) και (6), μπορεί να δοθεί μια εναλλακτική σχέση από αυτή της εξίσωσης (4) για διδιάστατη μεταφορά θερμότητας σε PCM:

$$\frac{\partial h}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(\alpha \frac{\partial h}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(\alpha \frac{\partial h}{\partial y} \right) - \rho_l \lambda \frac{\partial f}{\partial t} \quad (10)$$

Και για το υλικό του δοχείου του εναλλάκτη θερμότητας θα ισχύει:

$$\frac{\partial h_f}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(\alpha_f \frac{\partial h_f}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(\alpha_f \frac{\partial h_f}{\partial y} \right) \quad (11)$$

Για να μετατρέψουμε τις παραπάνω εξισώσεις σε αλγεβρικές χρησιμοποιούμε την τεχνική του όγκου ελέγχου. Έτσι λοιπόν χωρίζουμε το υλικό σε στοιχειώδεις όγκους ελέγχου. Η εξίσωση (10) λύνεται με τη βοήθεια της έμμεσης μεθόδου πεπερασμένων διαφορών. Η διακριτοποίηση της εξίσωσης αυτής για $\Delta x = \Delta y$ οδηγεί στο ακόλουθο σχήμα (εικόνα 11):



Εικόνα 11: Διδιάστατη περιοχή

$$h_p = h_p^o + aR[h_E - 4h_p + h_w + h_N + h_S] + \rho_l \lambda [f_p^o - f_p^k] \quad (12)$$

$$a_E h_E + a_W h_W + a_P h_P + a_N h_N + a_S h_S = Q \quad (13)$$

Όπου

$$\begin{aligned} a_E = a_W = a_N = a_S = -aR \\ a_P = 1 - a_E - a_W - a_P - a_N - a_S \end{aligned} \quad (14)$$

Και

$$Q = h_p^o + \rho_l \lambda [f_p^o - f_p^k] \quad R = \frac{dt}{(dx)^2} \quad (15)$$

Η εξίσωση (13) λύνεται με τον αλγόριθμο του τριδιαγώνιου πίνα TDMA. Ο όρος της πηγής Q που υπάρχει στην εξίσωση ακολουθεί την εξέλιξη της λανθάνουσας θερμότητας και η τιμή του προσδιορίζεται με επαναλήψεις από τη λύση της εξίσωσης της ενθαλπίας. Ως εκ τούτου, μετά από k+1 επαναλήψεις της εξίσωσης της ενθαλπίας του κόμβου P, η εξίσωση (13) μπορεί να μετατεθεί χρονικά ως εξής:

$$a_P h_P = -a_W h_W - a_E h_E - a_N h_N - a_S h_S + h_p^o + \rho_l \lambda [f_p^o - f_p^{k+1}] \quad (16)$$

Αν η αλλαγή φάσης πραγματοποιείται στον κόμβο P (δηλαδή $0 \leq f \leq 1$), ο k+1 υπολογισμός του κλάσματος της τήξης f πρέπει να «ενημερωθεί», έτσι ώστε το αριστερό μέρος της εξίσωσης να ισούται με μηδέν, δηλαδή:

$$0 = -a_W h_W - a_E h_E - a_N h_N - a_S h_S + h_p^o + \rho_l \lambda [f_p^o - f_p^{k+1}] \quad (17)$$

Και η εξίσωση (17) γράφεται:

$$f_p^{k+1} = \frac{-a_W h_W - a_E h_E - a_N h_N - a_S h_S + h_p^o}{\rho_l \lambda} + f_p^o \quad (18)$$

Η «ενημέρωση» του κλάσματος της τήξης της εξίσωσης (18) εφαρμόζεται σε όλους τους κόμβους μετά την k+1 επίλυση της εξίσωσης (13) για την ογκομετρική αισθητή ενθαλπία h, μαζί με μια επιπλέον διόρθωση, δηλαδή:

$$f = \begin{cases} 0, & (f)^{k+1} \leq 0 \\ 1, & (f)^{k+1} \geq 1 \end{cases} \quad (19)$$

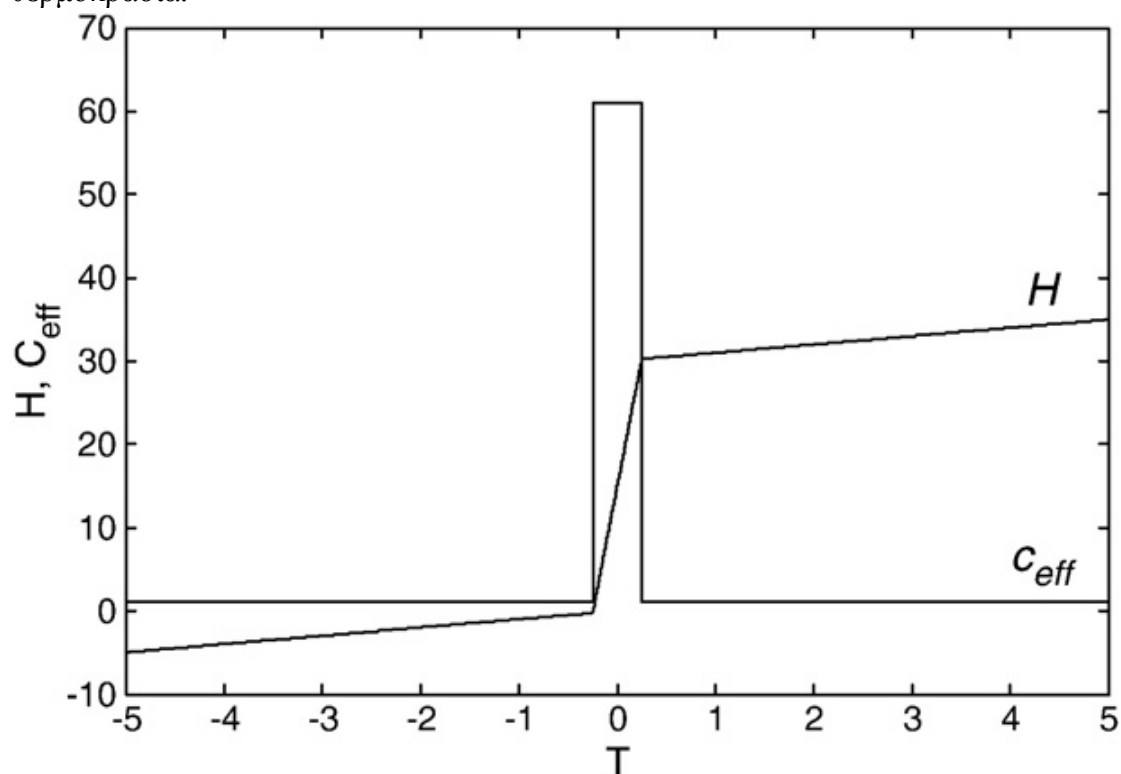
Για δεδομένο χρονικό βήμα, η σύγκλιση της μεθόδου εξασφαλίζεται όταν:

$$\frac{ABS[(H)^{k+1} - (H)^k]}{\rho_k C_k} < TOL \quad (20)$$

Όπου η τιμή του TOL έχει οριστεί στο 10^{-4} [1].

5.4 Μέθοδος ενεργού θερμοχωρητικότητας

Μεταξύ των μεθόδων σταθερού πεδίου, μία από τις πρώτες και κατά κύριο λόγο χρησιμοποιούμενες μεθόδους είναι η μέθοδος ενεργού θερμοχωρητικότητας. Στη μέθοδο ενεργού θερμοχωρητικότητας, η ενεργός θερμοχωρητικότητα c_{eff} ορίζεται ως η κλίση της καμπύλης της συνάρτησης ενθαλπίας-θερμοκρασίας. Η εικόνα 12 δείχνει μια τυπική μεταβολή της ενθαλπίας H και της $c_{eff} = dH/dt$ με τη θερμοκρασία.



Εικόνα 12: Τυπική μεταβολή της ενθαλπίας και της c_{eff} με τη θερμοκρασία

Πρέπει να σημειωθεί ότι υπάρχει μια ασυνεχή μετάβαση-άλμα της c_{eff} το οποίο μπορεί να προκαλέσει αριθμητικές διακυμάνσεις εξαιτίας των δυσκολιών κατά τον υπολογισμό του πίνακα της θερμοχωρητικότητας. Έχουν προταθεί διάφορες αριθμητικές προσεγγίσεις προκειμένου να αντιμετωπιστούν οι δυσκολίες που προκαλούνται από αυτό το «άλμα». Ο Lemmon πρότεινε μια μέθοδο μέσου διαστήματος (space averaging method) στην οποία η c_{eff} προσεγγίζεται από τη σχέση:

$$c_{eff} = \left[\frac{\nabla H \nabla H}{\nabla T \nabla T} \right]^{0.5} \quad (21)$$

Όπου τα ∇H και ∇T αντιπροσωπεύουν τις χωρικές παραγώγους των H και T αντίστοιχα.

Ο Morgan πρότεινα μια χρονική μέθοδο μέσης τιμής (temporal averaging method) στην οποία η c_{eff} υπολογίζεται κατά προσέγγιση από την εξίσωση:

$$c_{eff} = \frac{H^m - H^{m-1}}{T^m - T^{m-1}} \quad (22)$$

Όπου τα m και $m-1$ αναφέρονται σε δύο διαδοχικές χρονικές στιγμές των κόμβων.

Και οι δύο μέθοδοι που προτάθηκαν από τους Lemmon και Morgan διατίθενται για προσομοίωση της στερεοποίησης. Ωστόσο, η μέθοδος του μέσου διαστήματος απαιτεί έναν επιπλέον υπολογισμό των χρονικών παραγώγων, ενώ ως προς τη χρονική μέθοδο μέσης τιμής, η λύση θα υστερεί και μπορεί να υπάρξουν διακυμάνσεις[15].

Για τον υπολογισμό της ενεργού θερμοχωρητικότητας έχουν προταθεί πολλές προσεγγίσεις. Μια από αυτές (περισσότερες προσεγγίσεις για το υπολογισμό της c_{eff} θα δοθούν σε επόμενο κεφάλαιο) είναι και η σχέση Gaussian:

$$C_{eff} = C_s + \alpha e^{-0.5\left(\frac{T-T_m}{b}\right)^2} \quad (23)$$

Όπου C_s είναι η θερμοχωρητικότητα του υλικού στη στερεή φάση, α το συνολικό ποσό της λανθάνουσας θερμότητας, T_m η θερμοκρασία τήξης του υλικού και b είναι το πλάτος της περιοχής αλλαγής φάσης. Στην εικόνα 2 φαίνεται η μεταβολή της ενεργού θερμοχωρητικότητας με τη θερμοκρασία όπως υπολογίστηκε από την σχέση Gaussian για προσομοίωση αλλαγής φάσης σε δωμάτιο με παθητικό ηλιακό σύστημα θέρμανσης, του οποίου οι τοίχοι αποτελούνταν από γύψο, PCM και μόνωση αέρα. Τα δεδομένα που χρησιμοποιήθηκαν για την προσομοίωση διατίθενται στον πίνακα 1. Παρατηρώντας το διάγραμμα συμπεραίνουμε ότι ανάλογα με το πλάτος της περιοχής θερμοκρασιών αλλαγής φάσης που έχουμε κάθε φορά επιτυγχάνεται διαφορετική μέγιστη τιμή της θερμοχωρητικότητας καθώς και της λανθάνουσας θερμότητας. Γενικά αν και η μέθοδος ενεργού θερμοχωρητικότητας δεν μοντελοποιεί με ακρίβεια την διαδικασία ισόθερμης αλλαγής φάσης, η σχέση Gaussian περιορίζει την εμφάνιση διακυμάνσεων στα αριθμητικά αποτελέσματα μειώνοντας έτσι τα σφάλματα[16].

Αντί να ληφθεί μια από τις προσεγγίσεις που αναφέρθηκαν, στη συνέχεια θα περιγραφεί ένα μοντέλο εξομαλυσμένης ενεργού θερμοχωρητικότητας (smoothed effective heat capacity) ώστε να αποφευχθούν πιθανά υπολογιστικά σφάλματα εξαιτίας του άλματος. Λόγω της σιγμοειδούς συνάρτησης (Sigmoid function) η συνάρτηση της ενθαλπίας $h(T)$ εξομαλύνεται με μια συνεχή και ομαλή παράγωγο ως προς τη θερμοκρασία T , έτσι ώστε και το άλμα να ομαλοποιείται με την $c_{eff} = dH/dt$.

Η μέθοδος της εξομαλυσμένης ενεργού θερμοχωρητικότητας σε συνδυασμό με την χωρίς στοιχεία μέθοδο Galerkin (element free Galerkin method-EFGM) μπορεί να λύσει προβλήματα αλλαγής φάσης. Η EFGM δεν απαιτεί καμία σύνδεση των δεδομένων σε στοιχεία και δεν παρουσιάζει μεγάλη ανακρίβεια όταν η διάταξη των κόμβων έχει ακανόνιστο σχήμα. Επίσης, έχει χρησιμοποιηθεί για την επίλυση όχι μόνο σταθερών αλλά και παροδικών προβλημάτων μεταφοράς θερμότητας.

Στη συνέχεια θα αναφέρουμε τις εξισώσεις που διέπουν τα προβλήματα αλλαγής φάσης. Θεωρούμε μια περιοχή Ω που χωρίζεται σε δύο διακριτές περιοχές, μία της υγρής φάσης Ω_l και μία της στερεής φάσης Ω_s , έτσι ώστε να ισχύει

$$\Omega = \Omega_l + \Omega_s \quad (24)$$

Οι εξισώσεις που διέπουν τις δύο αυτές περιοχές είναι:

$$c_l \frac{\partial T}{\partial t} = \nabla \cdot (k_l \nabla T) \text{ στην περιοχή } \Omega_l \quad (25)$$

Και

$$c_s \frac{\partial T}{\partial t} = \nabla \cdot (k_s \nabla T) \text{ στην περιοχή } \Omega_s \quad (26)$$

Όπου οι c_l και c_s είναι τις ογκομετρικές θερμοχωρητικότητες και οι k_l και k_s είναι οι συντελεστές θερμικής διάχυσης των υλικών στις περιοχές Ω_l και Ω_s αντίστοιχα.

Η οριακή συνθήκη καθορίζεται από:

$$T = T_b \text{ στο } \Gamma_1 \quad (27)$$

$$-k \nabla T \cdot n = q \text{ στο } \Gamma_2 \quad (28)$$

Όπου n είναι ένα κάθετο μοναδιαίο διάνυσμα με φορά προς τα έξω, το q αντιπροσωπεύει τη ροή θερμότητας στην κατεύθυνση του διανύσματος n , k είναι η θερμική διάχυση, k_l στην υγρή φάση και k_s στη στερεή φάση, και το $\Gamma = \Gamma_1 + \Gamma_2$ αντιπροσωπεύει όλο το όριο της περιοχής Ω .

Η αρχική συνθήκη είναι:

$$T = T_{in}, \quad t = 0 \quad (29)$$

Στη διεπιφάνεια αλλαγής φάσης Γ_{sl} ισχύει:

$$T_{sl} = T_f$$

$$LV = - \left[k_l \frac{\partial T_l}{\partial n} - k_s \frac{\partial T_s}{\partial n} \right] \text{ στο } \Gamma_{sl} \quad (30)$$

Όπου L είναι η λανθάνουσα θερμότητα, V η κάθετη ταχύτητα στη διεπιφάνεια Γ_{sl} , T_f η θερμοκρασία στερεοποίησης, $\partial T_l / \partial n$ και $\partial T_s / \partial n$ οι παράγωγοι της θερμοκρασίας στη διεπιφάνεια Γ_{sl} στην περιοχή της υγρής και της στερεής φάσης αντίστοιχα.

Το πρόβλημα που καθορίστηκε παραπάνω είναι δυνατό να περιγραφθεί μέσω μιας μόνο εξίσωσης διατήρησης της ενέργειας σε ολόκληρη την περιοχή Ω :

$$c_{eff} \frac{\partial T}{\partial t} = \nabla \cdot (k \nabla T) \text{ στην περιοχή } \Omega \quad (31)$$

Όπου c_{eff} είναι η ενεργός θερμοχωρητικότητα η οποία ορίζεται ως εξής:

$$c_{eff} = \frac{dH}{dT} \quad (32)$$

Με H την ενθαλπία.

Για την ισόθερμη αλλαγή φάσης τα H και k ορίζονται ως εξής:

$$H = \begin{cases} \int_{T_r}^T c_s dT & (T \leq T_f) \\ \int_{T_r}^{T_f} c_s dT + \int_{T_f}^T c_l dT + L & (T \geq T_f) \end{cases} \quad (33)$$

$$k = \begin{cases} k_s & (T \leq T_f) \\ k_l & (T \geq T_f) \end{cases} \quad (34)$$

Όταν η αλλαγή φάσης πραγματοποιείται στο θερμοκρασιακό εύρος μεταξύ των T_{sol} και T_{liq} , τότε έχουμε:

$$H = \begin{cases} \int_{T_r}^T c_s dT & (T \leq T_{sol}) \\ \int_{T_r}^{T_{sol}} c_s dT + \int_{T_{sol}}^T c_f dT + f_l L & (T_{sol} \leq T \leq T_{liq}) \\ \int_{T_r}^{T_{sol}} c_s dT + \int_{T_{sol}}^{T_{liq}} c_f dT + \int_{T_{liq}}^T c_l dT + L & (T > T_{liq}) \end{cases} \quad (35)$$

$$k = \begin{cases} k_s & (T \leq T_{sol}) \\ (1 - f_l)k_s + f_l k_l & (T_{sol} \leq T \leq T_{liq}) \\ k_l & (T > T_{liq}) \end{cases} \quad (36)$$

Όπου T_{sol} και T_{liq} είναι οι θερμοκρασίες στην γραμμή πλήρους στερεοποίησης (solidus) και στην γραμμή πλήρους τήξης (liquidus) του διαγράμματος αλλαγής φάσεων αντίστοιχα. Επίσης, T_r είναι μια θερμοκρασία αναφοράς μικρότερη της T_{sol} , f_l είναι το ποσοστό της υγρής φάσης του υλικού και c_f η θερμοχωρητικότητα κατά τη διάρκεια διεξαγωγής της στερεοποίησης, η οποία ορίζεται ως εξής:

$$c_f = (1 - f_l)c_s + f_l c_l \quad (37)$$

Μέχρι τώρα για την ισόθερμη αλλαγή φάσης θεωρήσαμε ένα μικρό αλλά πεπερασμένο διάστημα κατά το οποίο γίνεται η στερεοποίηση, συνεπώς στις εξισώσεις (33) και (35), το c_{eff} μπορεί να οριστεί από τη σχέση:

$$c_{eff} = \begin{cases} c_s & (T \leq T_{sol}) \\ c_f + \frac{L}{T_{liq} - T_{sol}} & (T_{sol} \leq T \leq T_{liq}) \\ c_l & (T > T_{liq}) \end{cases} \quad (38)$$

Όπου το f_l θεωρείται ότι μεταβάλλεται γραμμικά με τη θερμοκρασία (δηλαδή $f_l = [T - T_{sol}] / [T_{liq} - T_{sol}]$). Προφανώς λοιπόν όταν $T = T_{sol}$ και $T = T_{liq}$ παρουσιάζεται ασυνέχεια, ένα «βήμα-άλμα» στην εξίσωση (38).

Η εξίσωση (38) μπορεί να μετατραπεί σε συνεχή συνάρτηση χρησιμοποιώντας την «εξομαλυμένη» ενθαλπία H μέσω της σιγμοειδούς συνάρτησης, η οποία ορίζεται από τη σχέση:

$$S(\phi) = \frac{1}{1 + e^{-\alpha\phi}} \quad (39)$$

Όπου α είναι μία παράμετρος.

Η ενθαλπία H προσδιορίζεται από τη σχέση:

$$\begin{aligned} H &= \int_{T_r}^T ((1 - S') \cdot c_s + S' \cdot c_l) dT + LS' = \\ &= c_s \cdot T + (c_l - c_s) \cdot \frac{1}{\alpha} \cdot \ln(1 + e^{\alpha(T - T_r)}) + \frac{L}{1 + e^{-\alpha(T - T_r)}} - H' \end{aligned} \quad (40)$$

Όπου

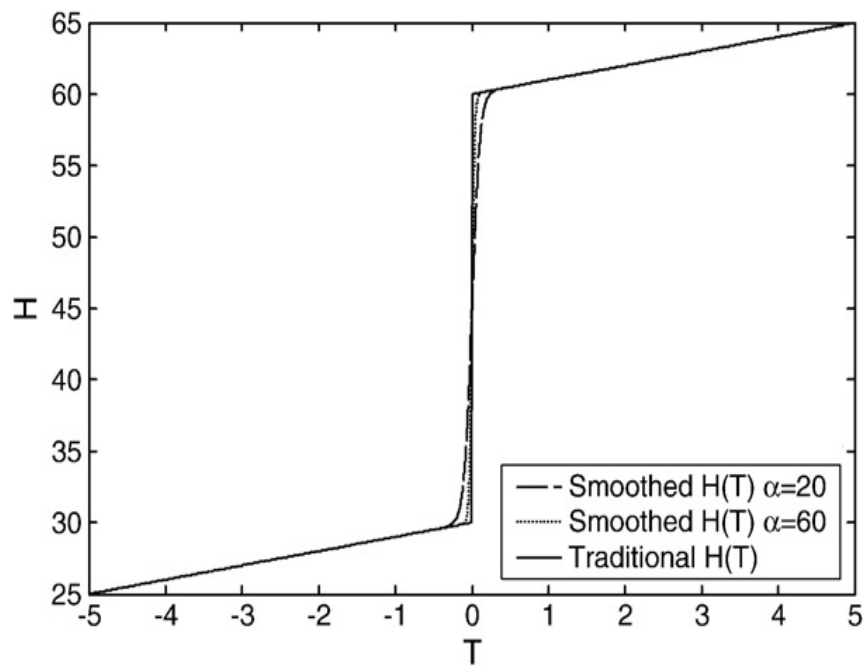
$$\begin{aligned} S' &= \frac{1}{1 + e^{-\alpha(T - T_r)}} \\ H' &= c_s \cdot T_r + (c_l - c_s) \cdot \frac{1}{\alpha} \cdot \ln(1 + e^{\alpha(T_r - T_r)}) \end{aligned} \quad (41)$$

Επιλέγοντας διαφορετικές τιμές για την παράμετρο α , προκύπτουν συνεχείς συναρτήσεις της ενεργούς θερμοχωρητικότητας c_{eff} είτε για ισόθερμη αλλαγή φάσης είτε για αλλαγή φάσης σε θερμοκρασιακό εύρος.

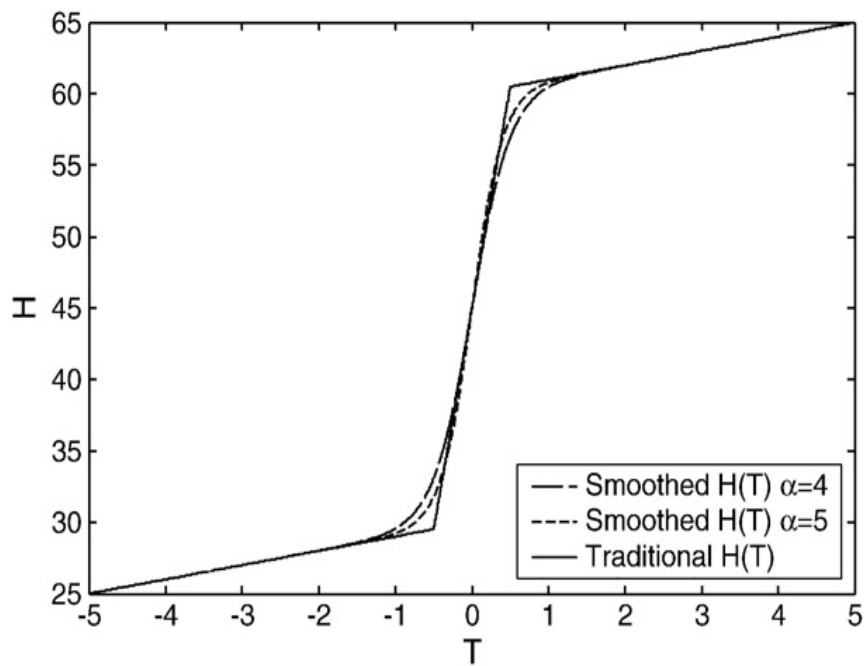
$$c_{eff} = \frac{dH}{dT} = c_s + (c_l - c_s) \cdot \frac{1}{1 + e^{-\alpha(T - T_r)}} + \frac{L \cdot \alpha}{e^{-\alpha(T - T_r)} + e^{\alpha(T - T_r)} + 2} \quad (42)$$

Οι εικόνες 13 (a) και (b) δείχνουν τις «εξομαλυμένες» καμπύλες $H-T$ για ισόθερμη αλλαγή φάσης και αλλαγή φάσης σε θερμοκρασιακό εύρος αντίστοιχα. Επίσης, στην εικόνα 14 φαίνεται κάποιες καμπύλες της ενεργού θερμοχωρητικότητας συναρτήσει του χρόνου $c_{eff} - T$.

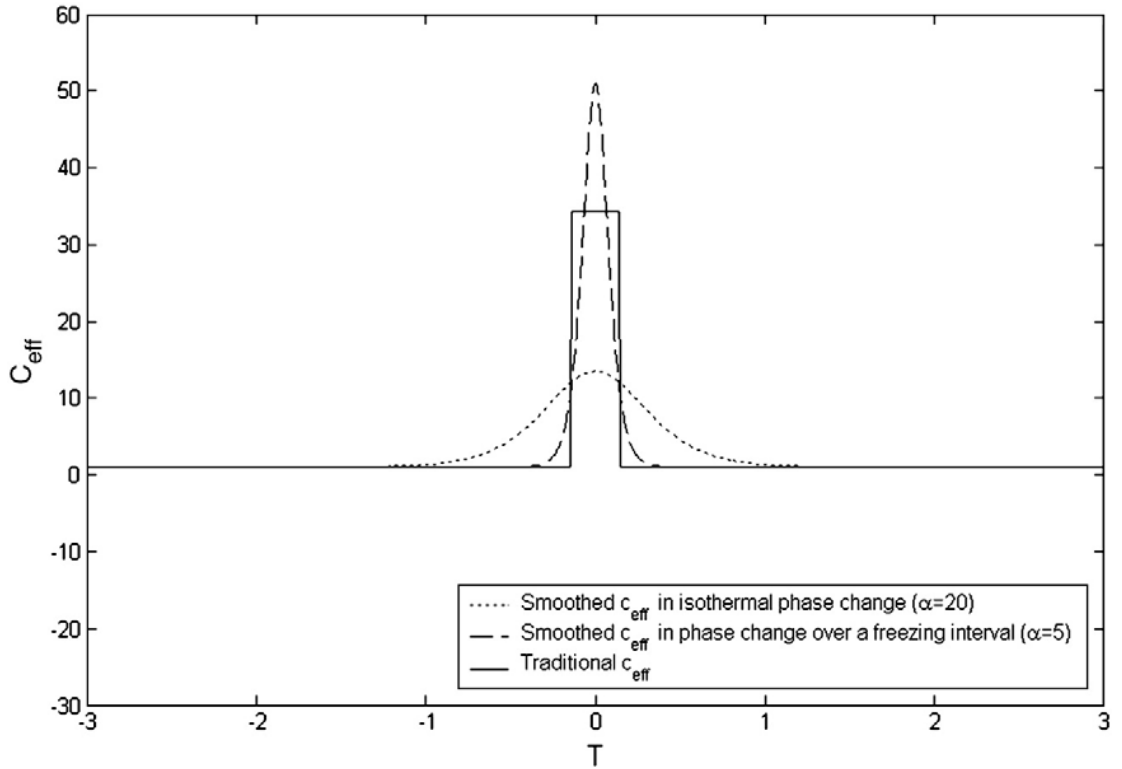
(a) Isothermal phase change



(b) Phase change over an temperature interval



Εικόνα 13: Μεταβολή της ενθαλπίας με τη θερμοκρασία



Εικόνα 14: Μεταβολή της ενεργού θερμοχωρητικότητας με το χρόνο

Η μέθοδος EFGM βασίζεται στην ασθενή λύση των εξισώσεων (25) και (26) με οριακές συνθήκες τις εξισώσεις (27) και (28), που μπορούν να περιγραφθούν από:

$$K\tilde{T} + C\dot{\tilde{T}} = F \quad (43)$$

Όπου

$$K_{ij} = \int_{\Omega} \left(\frac{\partial \Phi_i}{\partial x} \frac{\partial \Phi_j}{\partial x} + \frac{\partial \Phi_i}{\partial y} \frac{\partial \Phi_j}{\partial y} \right) d\Omega + \int_{\Gamma_1} \beta \Phi_i \Phi_j d\Gamma$$

$$C_{ij} = \int_{\Omega} c_{eff} \Phi_i \Phi_j d\Omega \quad (44)$$

$$F_i = \int_{\Gamma_1} \beta T_b \Phi_i d\Gamma - \int_{\Gamma_2} q \Phi_i d\Gamma, \quad i, j = 1, 2, \dots, N^{EFG}$$

Όπου k είναι η θερμική αγωγιμότητα, β είναι μια συνάρτηση ποινής, N^{EFG} είναι ο συνολικός αριθμός των κόμβων, Φ_i αντιπροσωπεύει τις συνιστώσες της συνάρτησης σχήματος Φ , η οποία προκύπτει από την προσέγγιση των κινούμενων ελάχιστων τετραγώνων (MLS), K_{ij} είναι τα στοιχεία του πίνακα του συντελεστή K , C είναι ο πίνακας της θερμοχωρητικότητας, \tilde{T} είναι ένα διάνυσμα των κομβικών παραμέτρων της θερμοκρασίας T και F είναι ένα διάνυσμα του όρου της δεξιάς πλευράς.

Η συνάρτηση βάρους είναι:

$$w(r) = \begin{cases} \frac{2}{3} - 4r^2 + 4r^3 & r \leq 1 \\ \frac{4}{3} - 4r + 4r^2 - \frac{4}{3}r^3 & \frac{1}{2} < r \leq 1 \\ 0 & r \leq 1 \end{cases} \quad (45)$$

Η εξίσωση (43) λύνεται εφαρμόζοντας προς τα πίσω διαφορά στη σχέση:

$$(C + \Delta t K) \tilde{T}^{n+1} = C \tilde{T}^n + \Delta t F^n \quad (46)$$

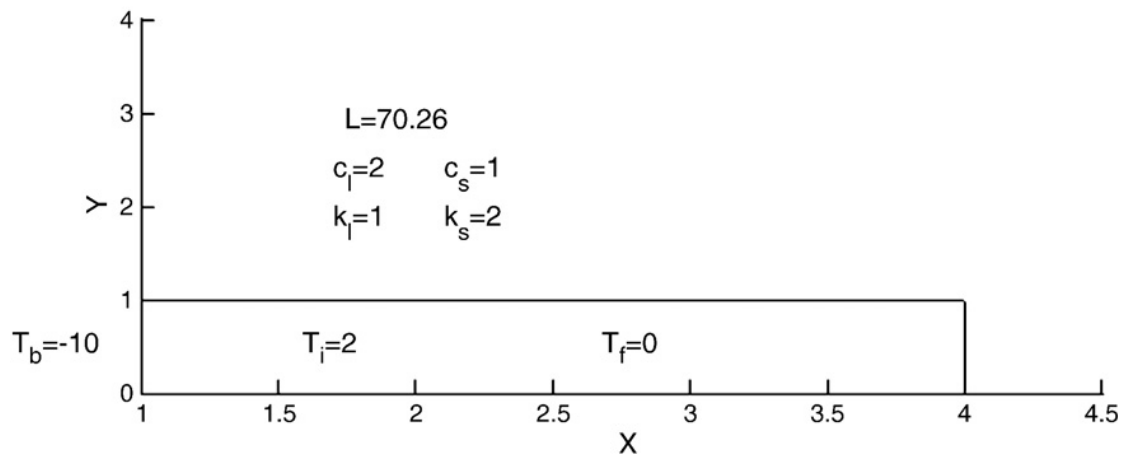
Όπου Δt είναι το μέγεθος του χρονικού βήματος.

Ο πίνακας της θερμοχωρητικότητας C μπορεί να υπολογιστεί με τη βοήθεια του κανόνα του Gauss ή των Newton-Cotes. Μερικές έρευνες έχουν δείξει ότι ο κανόνας Gauss-Cotes μετατρέπει το πίνακα της θερμοχωρητικότητας σε ένα διαγώνιο πίνακα στη μέθοδο πεπερασμένων στοιχείων, που δεν θα παρουσιάσει ταλαντώσεις κατά την χρονική ολοκλήρωση. Τέλος, βάσει της γραμμικής παρεμβολής, τα σημεία με θερμοκρασία $T = T_f$ μπορούν να λαμβάνονται έτσι ώστε να είναι δυνατό να καθοριστεί η διεπιφάνεια.

Στη συνέχεια θα αναφέρουμε ένα παράδειγμα με τη στερεοποίηση μιας άπειρης πλάκας υγρού. Για μεγαλύτερη απλότητα θα θεωρήσουμε ότι όλες οι παράμετροι και οι μεταβλητές είναι αδιάστατες.

Θεωρούμε λοιπόν μια μονοδιάστατη ημι-άπειρη περιοχή, που αρχικά καταλαμβάνεται από ένα υγρό με σταθερή θερμοκρασία ($x > 0$) μεγαλύτερη από τη θερμοκρασία στερεοποίησης. Στη θέση $x=0$ η θερμοκρασία διατηρείται σταθερή κατά τη διάρκεια του πειράματος και είναι μικρότερη από τη θερμοκρασία του σημείου πήξεως.

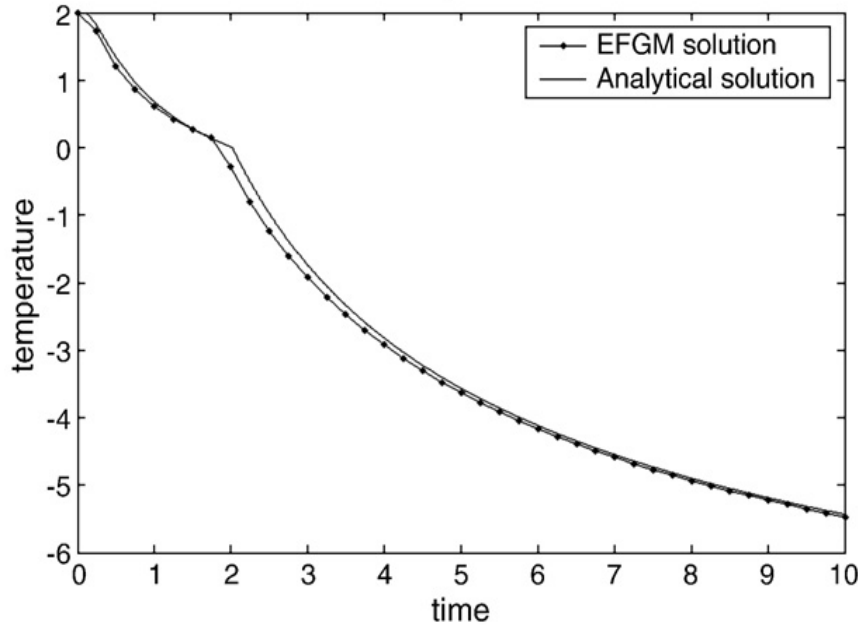
Το παραπάνω πρόβλημα μπορεί να αντιμετωπιστεί και ως πρόβλημα δύο διαστάσεων όπως φαίνεται στην εικόνα 15, όπου T_i είναι η αρχική θερμοκρασία, T_f η θερμοκρασία στερεοποίησης και T_b η θερμοκρασία στη θέση $x=0$.



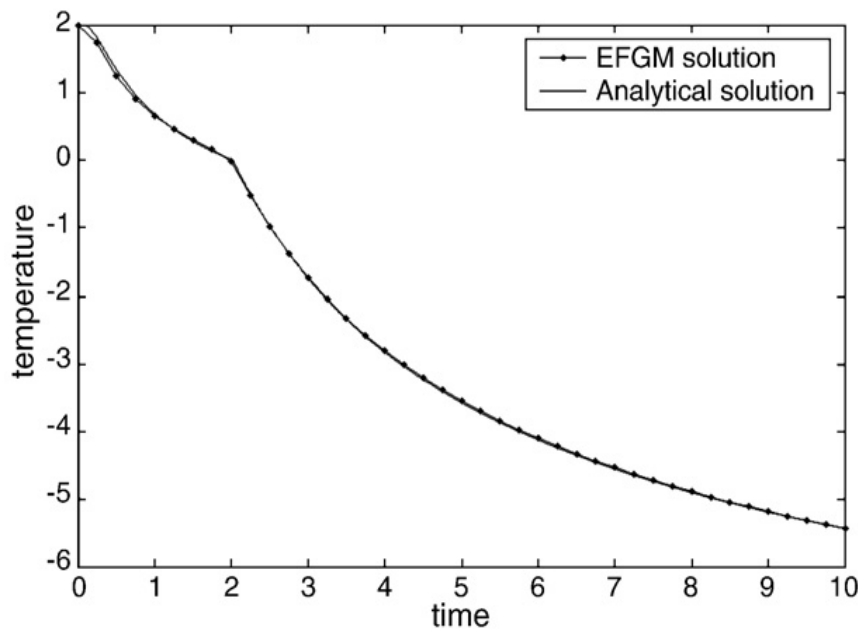
Εικόνα15: Πρόβλημα στερεοποίησης σε άπειρη πλάκα υγρού

Στις εικόνες 16 και 17, στις οποίες φαίνεται η μεταβολή της θερμοκρασίας με τον χρόνο σε μια συγκεκριμένη θέση, παρατηρούμε ότι, ανάλογα με τον αριθμό των κόμβων που επιλέγουμε καθώς και τον κανόνα ολοκλήρωσης(Gauss ή Newton-Cotes), η μέθοδος EFGM πλησιάζει με μεγάλη ακρίβεια την αναλυτική λύση.

(a) 162 nodes ($N_x=81, N_y=2$)

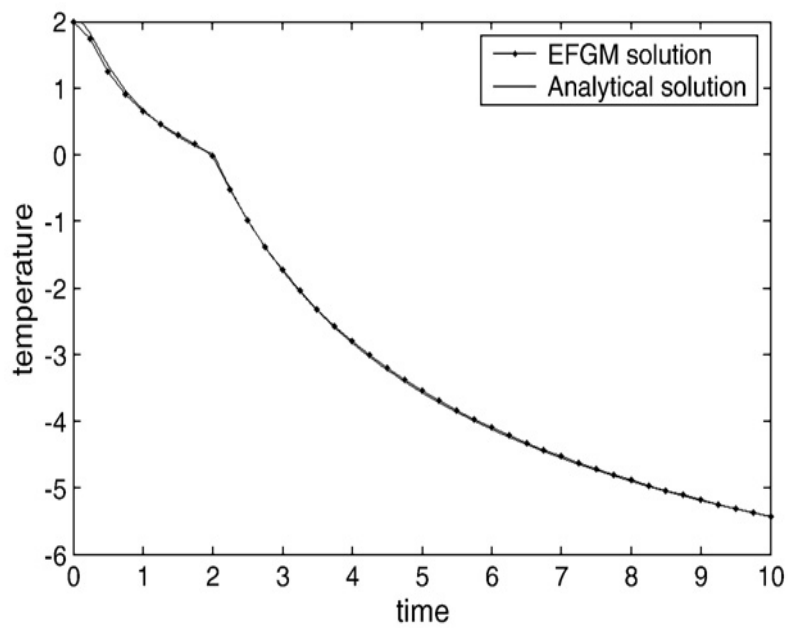


(c) 322 nodes ($N_x=161, N_y=2$)

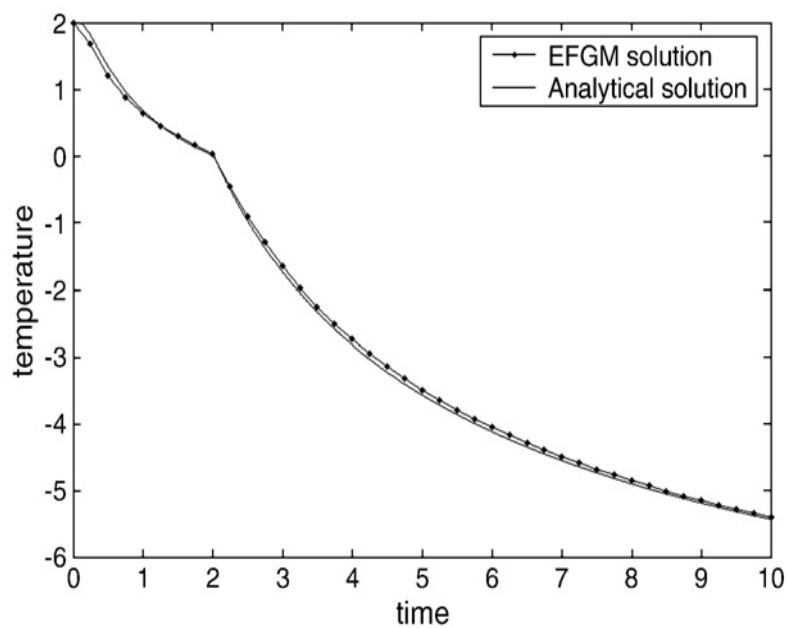


Εικόνα 16: Μεταβολή της θερμοκρασίας με το χρόνο στη θέση $x=1.0$, $y=0.05$ για διάφορους αριθμού κόμβων

(a) Gauss integration



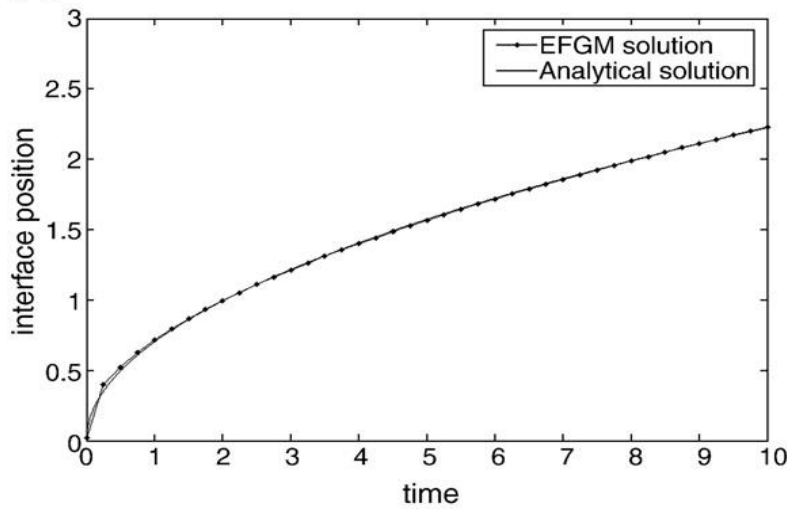
(b) Newton-Cotes integration



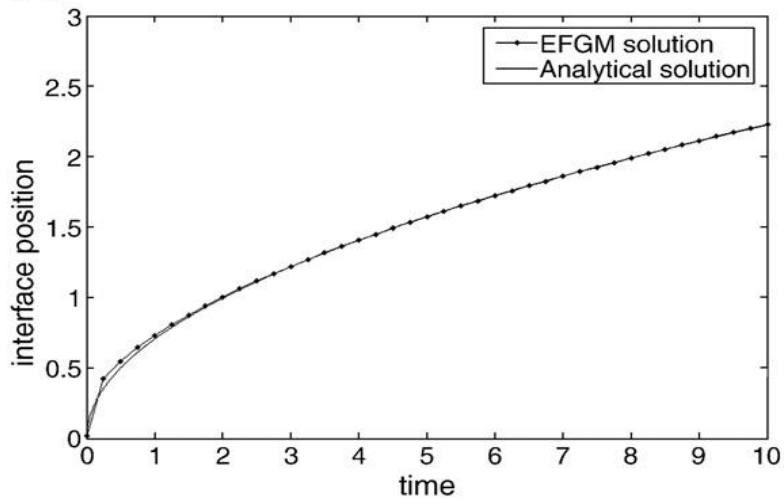
Εικόνα 17: Μεταβολή της θερμοκρασίας με το χρόνο στη θέση $x=1.0$, $y=0.05$ με τον κανόνα ολοκλήρωσης Gauss και Newton-Cotes

Ακόμη στην εικόνα 18 παρουσιάζονται οι λύσεις που προέκυψαν σχετικά με τη μεταβολή της θέσης της διεπιφάνειας της αλλαγής φάσης για διάφορες τιμές της παραμέτρου α και συγκρίνονται με αυτές της αναλυτικής λύσης[15].

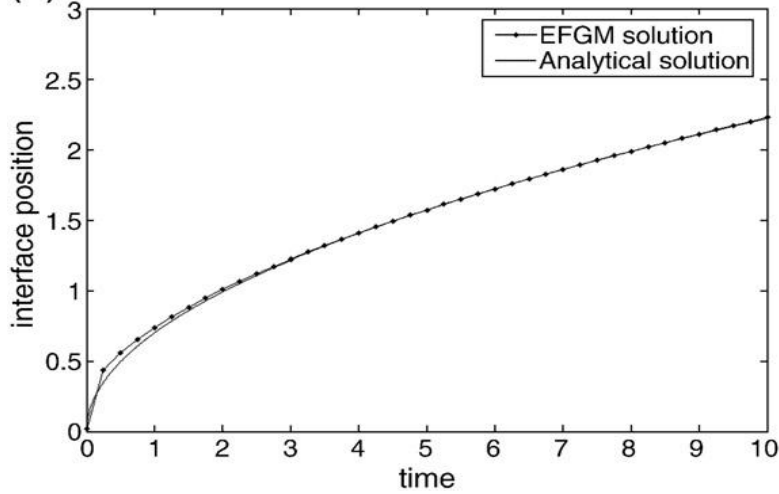
(a) $\alpha = 30$



(b) $\alpha = 40$



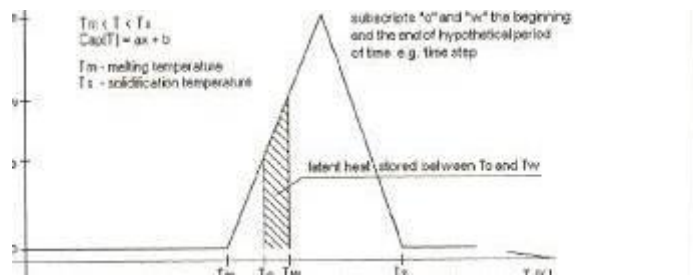
(c) $\alpha = 50$



Εικόνα 18: Μεταβολή της θέσης της διεπιφάνειας αλλαγής φάσης με το χρόνο για διάφορες τιμές της παραμέτρου α [15].

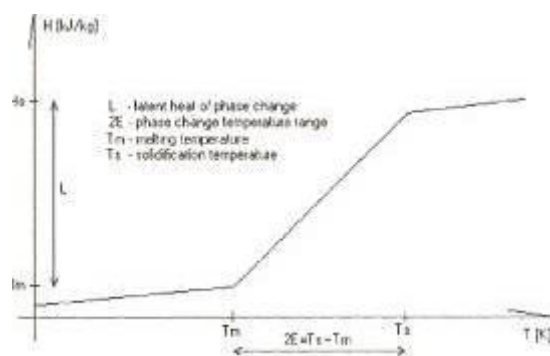
5.5 Σύγκριση της μεθόδου ενεργού θερμοχωρητικότητας με τη μέθοδο πρόσθετης πηγής θερμότητας

Στη μέθοδο ενεργού θερμοχωρητικότητας, η θερμοχωρητικότητα θεωρείται ως συνάρτηση της θερμοκρασίας στην περιοχή θερμοκρασιών αλλαγής φάσης, δηλαδή μεταξύ της τήξης και της στερεοποίησης. Στην διαδικασία υπολογισμού για τα υλικά αλλαγής φάσης λαμβάνονται υπόψη η θερμοκρασία και η συνολική λανθάνουσα θερμότητα. Σε θερμοκρασία μικρότερη αυτής του σημείου τήξης το υλικό είναι πλήρως αποφορτισμένο και η επιπλέον ενέργεια αποθηκεύεται ως ειδική θερμότητα. Κατά τη διάρκεια της αλλαγής φάσης, οι διακυμάνσεις της θερμοκρασίας του υλικού περιορίζονται στην σχεδόν ισόθερμη διαδικασία τήξης ή στερεοποίησης. Θερμοκρασίες ίσες ή μεγαλύτερες της θερμοκρασίας στερεοποίησης επιτυγχάνονται μόνο όταν το υλικό βρίσκεται σε κατάσταση πλήρους φόρτισης. Ως εκ τούτου η θερμοκρασία του υλικού βρίσκεται εκτός του θερμοκρασιακού εύρους αλλαγής φάσης σε δύο περιπτώσεις: κατά την πλήρη φόρτιση ή αποφόρτιση του (εικόνα 19).



Εικόνα 19: Γραφική παρουσίαση της μεθόδου ενεργού θερμοχωρητικότητας

Στην μέθοδο πρόσθετης πηγής θερμότητας, η λανθάνουσα θερμότητα που αποθηκεύεται ή εκλύεται από το υλικό αντιστοιχίζεται σε μια εσωτερική ροή θερμότητας. Αυτή η ροή θερμότητας εξαρτάται από τη θερμοκρασία όταν η θερμοκρασία του υλικού βρίσκεται εντός του θερμοκρασιακού εύρους αλλαγής φάσης, και θεωρείται αρνητική όταν το υλικό αποθηκεύει θερμότητα και θετική κατά την έκλυση θερμικής ενέργειας. Η ροή λανθάνουσας θερμότητας ισούται με μηδέν όταν η θερμοκρασία του υλικού βρίσκεται εκτός του θερμοκρασιακού εύρους αλλαγής φάσης, δηλαδή σε θερμοκρασίες μικρότερες του σημείου τήξης ή μεγαλύτερες της θερμοκρασίας στερεοποίησης (εικόνα 20).



Εικόνα 20: : Γραφική παρουσίαση της μεθόδου πρόσθετης πηγής θερμότητας

Η μέθοδος ενεργού θερμοχωρητικότητας θεωρεί μια πρόσθετη θερμοχωρητικότητα του υλικού συναρτήσει της θερμοκρασίας κατά τη διάρκεια αλλαγής των φάσεων. Η συνάρτηση αυτή μεταξύ των θερμοκρασιών τήξης και στερεοποίησης παρουσιάζει μια στενή αλλά με πεπερασμένο πλάτος περιοχή ακρότατου-μέγιστου σημείου. Η ακριβής εξάρτηση της θερμοχωρητικότητας από τη θερμοκρασία μπορεί εύκολα να προσδιοριστεί με εργαστηριακές μετρήσεις και είναι δυνατό να προσεγγιστεί με μια απλή συνάρτηση της πρόσθετης θερμοχωρητικότητας. Η διαφορική εξίσωση της μετάδοσης θερμότητας με αγωγή για μεταβλητές θερμοφυσικές ιδιότητες είναι η εξής:

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho(T)h(T) = \nabla[\lambda(T)\nabla T(\bar{r}, t)] + g_s(\bar{r}, t) \quad (47)$$

Όπου T είναι η θερμοκρασία, ρ η πυκνότητα, h η ενθαλπία, λ η αγωγιμότητα και g_s ο ρυθμός παραγωγής αισθητής θερμότητας.

Όταν :

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} \approx 0 \quad \text{και} \quad \frac{\partial h}{\partial t} = \frac{\partial h}{\partial T} \frac{\partial T}{\partial t} = C_{eff}(T) \frac{\partial T}{\partial t} \quad (48)$$

Από την εξίσωση (1) προκύπτει:

$$\rho(T)C_{eff}(T) \frac{\partial T(\bar{r}, t)}{\partial t} = \nabla[\lambda(T)\nabla T(\bar{r}, t)] + g_s(\bar{r}, t) \quad (49)$$

Όπου C_{eff} η ενεργός θερμοχωρητικότητα.

Για το μη γραμμικό πρόβλημα (στο θερμοκρασιακό εύρος αλλαγής φάσης) που ορίστηκε στην εξίσωση (49), μπορεί να χρησιμοποιηθεί και ο μετασχηματισμός Goodman (Samarskii και Vabishchevich 1995) έτσι ώστε η εξάρτηση από τη θερμοκρασία και η ενεργός θερμοχωρητικότητα να μην είναι στο διαφορικό αφού θα οριστεί μια νέα εξαρτημένη μεταβλητή:

$$v = \int_{C_s}^{C_l} C_{eff}(T) dT \quad (50)$$

Όπου C_s και C_l οι θερμοχωρητικότητες στην στερεή και την υγρή φάση αντίστοιχα.

Η μέθοδος πρόσθετης πηγής θερμότητας, όπως αναφέρθηκε και παραπάνω, υποθέτει ότι κάποιες εσωτερικές πηγές θερμότητας αντιστοιχούν στην λανθάνουσα θερμότητα που αποθηκεύεται ή εκλύεται από το υλικό. Αυτή η πηγή εκπροσωπεί τις μεταβολές της ενθαλπίας του στρώματος του PCM κατά τη διαδικασία της αλλαγής φάσης.

Η διαφορική εξίσωση της μετάδοσης θερμότητας με αγωγή για πρόσθετη πηγή λανθάνουσας θερμότητας δίνεται από τη σχέση:

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho(T)h(T) = \nabla[\lambda(T)\nabla T(\bar{r}, t)] + g_s(\bar{r}, t) + g_L(\bar{r}, t) \quad (51)$$

Όπου T είναι η θερμοκρασία, ρ η πυκνότητα, h η ενθαλπία, λ η αγωγιμότητα, g_s ο ρυθμός παραγωγής αισθητής θερμότητας και g_L ο ρυθμός παραγωγής πρόσθετης λανθάνουσας θερμότητας.

Όταν :

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} \approx 0 \text{ και } \frac{\partial h}{\partial t} = 0 \text{ και } g_L(\bar{r}, t) = f(T) \quad (52)$$

Από την εξίσωση (3) προκύπτει:

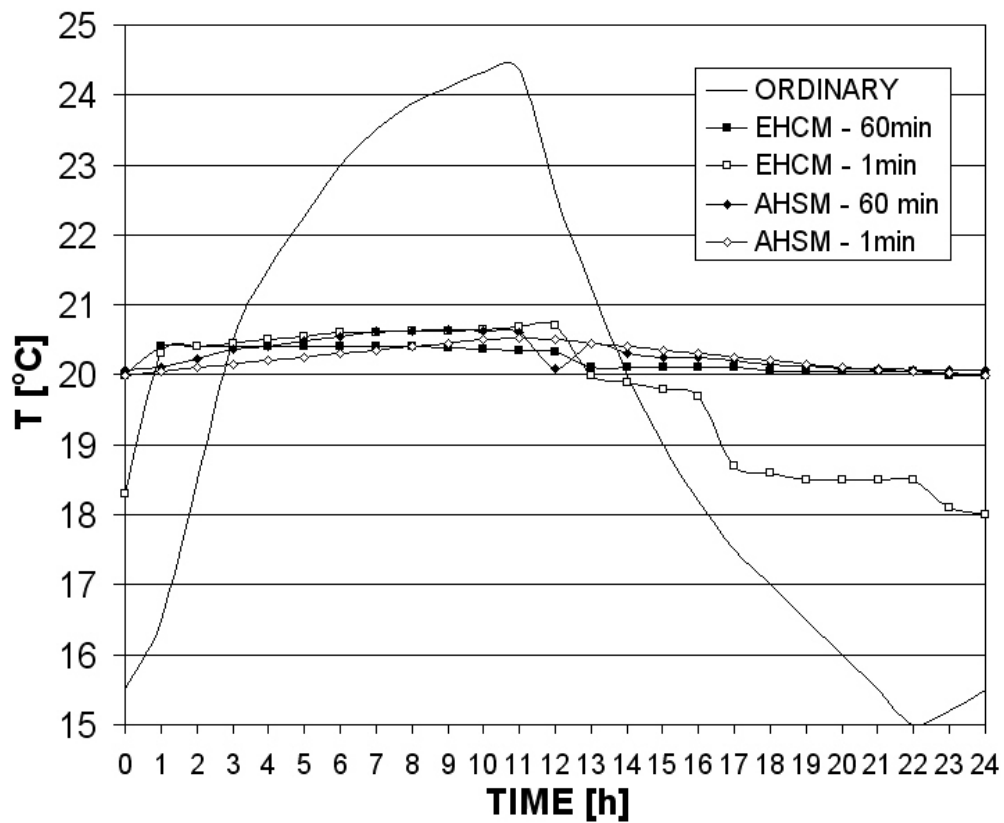
$$\rho(T)h(T)\frac{\partial T(\bar{r}, t)}{\partial t} = \nabla[\lambda(T)\nabla T(\bar{r}, t)] + g_s(\bar{r}, t) + f(T) \quad (53)$$

Όπου η $f(T)$ δίνεται από τη σχέση:

$$f(T) = -\rho \frac{\partial H}{\partial T} \quad (54)$$

Και η H αντιπροσωπεύει την πρόσθετη λανθάνουσα θερμότητα αλλαγής φάσης που αποθηκεύεται ή απελευθερώνεται από το υλικό.

Τόσο η μέθοδος ενεργού θερμοχωρητικότητας όσο και η μέθοδος πρόσθετης πηγής θερμότητας έχουν εφαρμοστεί με το σύστημα ESP-r για να προσομοιώσουν την αλλαγή φάσης των PCM σε συνδυασμό με δομικά υλικά κτιρίων. Στην εικόνα 21, που ακολουθεί, παρουσιάζεται η μεταβολή της θερμοκρασίας στην επιφάνεια ενός σύνθετου PCM με το χρόνο όπως υπολογίζεται από τις μεθόδους ενεργού θερμοχωρητικότητας (EHCM – Effective Heat Capacity Method) και πρόσθετης πηγής θερμότητας (AHSM – Additional Heat Source Method). Η αριθμητική ανάλυση των δύο μεθόδων έγινε για χρονικό βήμα 60 λεπτών και 1 λεπτού. Τα αποτελέσματα που προέκυψαν συγκρίνονται με αυτά που ισχύουν για τα συνηθισμένα υλικά που χρησιμοποιούνται στην κατασκευή κτιρίων όπως ο γύψος (καμπύλη ORDINARY).



Εικόνα 21: Μεταβολή της θερμοκρασίας της επιφάνειας με το χρόνο

Παρατηρείται μια θερμοκρασιακή διαφορά της τάξης των 4K μεταξύ του σύνθετου PCM και των συνηθισμένων υλικών. Όσον αφορά τις δύο μεθόδους, οι αυξομειώσεις της θερμοκρασίας είναι μικρότερες των 0,5K, εκτός από την περίπτωση της μεθόδου της ενεργού θερμοχωρητικότητας με χρονικό βήμα 1 λεπτό όπου οι θερμοκρασιακές διακυμάνσεις είναι εντονότερες[17].

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6^ο ΣΥΣΚΕΥΑΣΙΑ PCM ΚΑΙ ΠΑΡΑΓΩΓΑ ΥΛΙΚΑ

6.1 Ενσωμάτωση σε κάψουλες προς αποφυγή διαρροής και βελτίωση της μεταφοράς θερμότητας

Στις περισσότερες περιπτώσεις, εκτός από ορισμένες εφαρμογές του νερού, τα PCM είναι απαραίτητο να ενσωματώνονται σε κάψουλες. Αυτό γίνεται με σκοπό την επίτευξη συγκράτησης της υγρής φάσης του PCM και της αποφυγής επαφής του PCM με το περιβάλλον, καθώς κάτι τέτοιο θα μπορούσε είτε να βλάψει το περιβάλλον είτε να μεταβάλλει την σύσταση του PCM. Επιπλέον, η επιφάνεια των κάψουλων δρα ως επιφάνεια συναλλαγής θερμότητας. Σε ορισμένες περιπτώσεις η ενσωμάτωση σε κάψουλες προσφέρει επίσης μηχανική σταθερότητα. Ανάλογα με το μέγεθος των κάψουλων που χρησιμοποιείται έχουμε την ενσωμάτωση σε κάψουλες διαμέτρου μεγαλύτερης του 1cm (macroencapsulation) και την ενσωμάτωση σε κάψουλες διαμέτρου μικρότερης από 1mm (microencapsulation).

Κατά την ενσωμάτωση σε κάψουλες διαμέτρου μεγαλύτερης του 1cm (macroencapsulation) οι ποσότητες των PCM που συσκευάζονται ξεκινούν από αρκετά ml και φθάνουν μέχρι και αρκετά λίτρα. Στην τεχνική αυτή χρησιμοποιούνται συχνά δοχεία και σακούλες από μέταλλο ή πλαστικό. Αποτελεί τον πιο δημοφιλή τρόπο συσκευασίας, αφού τα δοχεία και οι σακούλες είναι διαθέσιμα σε μεγάλη ποικιλία και από άλλες εφαρμογές. Η τεχνική αυτή γίνεται κυρίως για να συγκρατήσει το υγρό PCM και για να εμποδίσει πιθανές αλλαγές στη σύστασή του από την επαφή του με το περιβάλλον. Επίσης, σε περίπτωση που το δοχείο είναι αρκετά άκαμπτο, η τεχνική macroencapsulation προσφέρει και μηχανική σταθερότητα στο σύστημα.

Η ενσωμάτωση στερεών ή υγρών σωματιδίων σε κάψουλες διαμέτρου από 1μm έως 1000μm (microencapsulation) πραγματοποιείται σε διάφορες φυσικές διεργασίες, όπως στην ξήρανση με ψεκασμό, σε διεργασίες φυγόκεντρης και ρευστοποιημένης κλίνης, ή σε διαδικασίες επίστρωσης π.χ. σε κυλινδρικούς κελύφους. Επίσης οι χημικές επιτόπιες διεργασίες ενσωμάτωσης (in-situ encapsulations), όπως η διεπιφανειακή πολυσυμπύκνωση με σκοπό τη λήψη κελύφους πολυουρεθάνης ή πολυαμίδιου, η καθίζηση λόγω της πολυσυμπύκνωσης αμινορητίνων κ.ά., έχουν την ικανότητα να αποφέρουν μικροκάψουλες με την καλύτερη ποιότητα από άποψη στεγανότητας του κελύφους. Εκτός από τη συγκράτηση της υγρής φάσης του PCM, η τεχνική microencapsulation έχει κι άλλα πλεονεκτήματα, όπως τη βελτίωση της μεταφοράς θερμότητας προς το περιβάλλον λόγω της μεγάλης επιφάνειας σε σχέση με την αναλογία όγκου των κάψουλων, τη βελτίωση της σταθερότητας σε κυκλική φόρτιση, καθώς και τον περιορισμό του φαινομένου του διαχωρισμού των φάσεων σε μικροσκοπικές διαστάσεις. Επιπλέον οι μικροκάψουλες PCM είναι δυνατό να ενσωματωθούν και σε άλλα υλικά. Ένα μειονέκτημα ωστόσο της τεχνικής αυτής είναι η αύξηση της πιθανότητας να εμφανιστεί το φαινόμενο της υπόψυξης. Μέχρι στιγμής, η τεχνική microencapsulation σε εμπορική κλίμακα εφαρμόζεται μόνο σε PCM που δεν είναι διαλυτά στο νερό, εξαιτίας της τεχνολογίας που χρησιμοποιείται. Εκτός όμως από αυτό, η ενσωμάτωση ένυδρων αλάτων σε μικροκάψουλες προσθέτει ένα ακόμη πρόβλημα: την επαρκή στεγανότητα του υλικού του κελύφους ώστε να αποφευχθεί αλλαγή στη σύσταση των ένυδρων αλάτων εξαιτίας της πιθανής διαρροής των μικρών

μορίων του νερού. Δύο χημικές διαδικασίες που χρησιμοποιούνται για την επίτευξη microencapsulation θα περιγραφθούν λεπτομερώς παρακάτω.

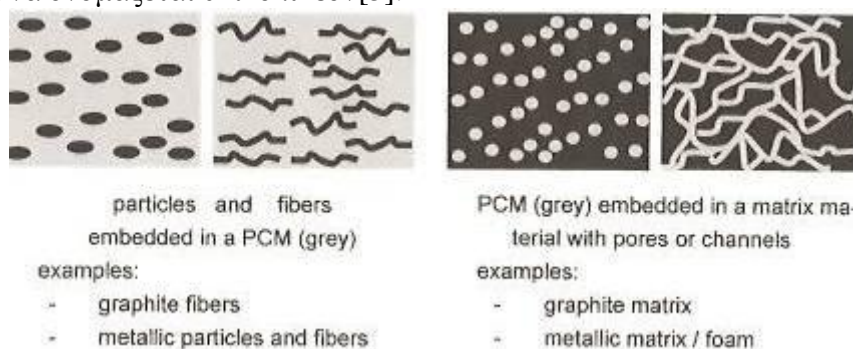
Κατά τον απλό και τον σύνθετο διαχωρισμό σε σταγονίδια ή σε στρώματα των οργανικών χημικών ουσιών, που είναι διασκορπισμένες (όχι κατά ανάγκη ομοιόμορφα) στο νερό, μπορούν να χρησιμοποιηθούν πολλά υλικά για το τοίχωμα, όπως ρητίνη ουρίας-φορμαλδεΐδης, ρητίνη μελαμίνης- φορμαλδεΐδης, ζελατίνη και αραβικό κόμμι. Η διαδικασία αυτή του διαχωρισμού προς σχηματισμό μικροκάψουλων στη διεθνή βιβλιογραφία συναντάται με τον όρο coacervation. Η ενσωμάτωση του PCM σε μικροκάψουλες με τη μέθοδο του coacervation αποτελείται από τρία βήματα. Αρχικά το υλικό του πυρήνα, δηλαδή το PCM, διαλύεται σε υδατικό διάλυμα ζελατίνης σε θερμοκρασία 40°C έως 60°C, στην οποία το διάλυμα του υλικού του τοιχώματος είναι υγρό. Σε αυτό το σημείο, κατά τη σύνθετη διαδικασία coacervation το αραβικό κόμμι προστίθεται στη ζελατίνη. Στη συνέχεια προσαρμόζεται το pH και η συγκέντρωση των πολυμερών, έτσι ώστε να σχηματισθεί ένα υγρό σύμπλεγμα μικρών σφαιρικών σταγονιδίων (συνήθως το pH είναι 4 με 4,5). Όταν σχηματιστούν τα σφαιρικά σωματίδια, το σύστημα ψύχεται σε θερμοκρασία δωματίου. Το τελικό βήμα είναι η σκλήρυνση και η απομόνωση των σχηματισθέντων μικροκάψουλων. Η σκλήρυνση μπορεί να γίνει με φορμαλδεΐδη, η οποία διασταυρώνεται με το υλικό του τοιχώματος αντιδρώντας με τις ομάδες αμινοξέων που βρίσκονται στην αλυσίδα του. Μετά από αυτό το pH πρέπει να αυξηθεί σε 9 έως 11 από ένα διάλυμα NaOH. Στη συνέχεια, οι κάψουλες ψύχονται περίπου μέχρι τους 5°C – 10°C και διατηρούνται σε αυτή τη διαδικασία για 2 έως 4 ώρες. Τέλος, οι κάψουλες φιλτράρονται και αποξηραίνονται.

Η μέθοδος του πολυμερισμού (polymerization) προς σχηματισμό μικροκάψουλων συνήθως πραγματοποιείται με χρήση ουρίας και φορμαλδεΐδης σε ένα ελαιώδες γαλάκτωμα νερού. Αρχικά, σε θερμοκρασία περίπου 20°C με 24°C, απιονισμένο νερό και ένα υδατικό διάλυμα συμπολυμερούς αιθυλενίου μηλεϊνικού ανυδρίτη αναμιγνύονται σε δοχείο ελεγχόμενης θερμοκρασίας. Κατά τη διάρκεια της ανάμιξης, ουρία, χλωριούχο αμμώνιο και ρεζορκίνη διαλύονται επίσης στο διάλυμα. Το pH αυξάνεται από το 2,6 στο 3,5 προσθέτοντας σταγόνα-σταγόνα υδροξείδιο του νατρίου και υδροχλωρικό οξύ. Με αργό ρυθμό προστίθεται στη συνέχεια το PCM για να σχηματισθεί το γαλάκτωμα και να επιτραπεί η σταθεροποίηση για 10 λεπτά. Μετά τη σταθεροποίηση προστίθεται ένα υδατικό διάλυμα φορμαλδεΐδης. Το γαλάκτωμα θερμαίνεται σε θερμοκρασία 55°C και παραμένει εκεί για 4 ώρες υπό συνεχή ανάμιξη. Αφού κρυώσει στη θερμοκρασία περιβάλλοντος, το εναιώρημα των μικροκάψουλων διαχωρίζεται σε κενό αέρος με ένα χοντρό διάτρητο φίλτρο. Οι μικροκάψουλες ξεπλένονται με απιονισμένο νερό και ξηραίνονται στη συνέχεια με αέρα για 24 έως 48 ώρες. Τέλος, για το διαχωρισμό των μικροκάψουλων μπορεί να χρησιμοποιηθεί ένα κόσκινο[5].

6.2 Χρήση σύνθετων υλικών με σκοπό τη βελτίωση της μηχανικής σταθερότητας και της θερμικής αγωγιμότητας

Ένα PCM μπορεί να συνδυαστεί με άλλα υλικά έτσι ώστε να σχηματισθεί ένα σύνθετο υλικό με πρόσθετες ή τροποποιημένες ιδιότητες. Το σύνθετο υλικό μπορεί να διαμορφωθεί με δύο διαφορετικούς τρόπους, όπως φαίνεται στην εικόνα 1, είτε ενσωματώνοντας άλλο υλικό στο PCM είτε ενσωματώνοντας το PCM στο πορώδες άλλων υλικών. Για να διατηρηθούν οι ιδιότητες του υλικού θα πρέπει η τάξη

μεγέθους των δομών στο σύνθετο υλικό να είναι μικροσκοπική ή τουλάχιστον κάτω από την κλίμακα των mm. Σε αντίθετη περίπτωση οι ιδιότητες της σύνθετης δομής θα εξαρτώνται από το μέγεθος του δείγματος και ως εκ τούτου το σύνθετο υλικό δεν θα μπορεί να ονομάζεται υλικό πλέον[5].



Εικόνα 1: Παραδείγματα σχηματισμού σύνθετων υλικών[5]

6.2.1 Μηχανική σταθερότητα

Οι μηχανικά σταθερές δομές σύνθετων υλικών, που προήλθαν από ένα PCM και ένα άλλο υλικό, συχνά ονομάζονται ως PCM σταθερού σχήματος, ss-PCM (shape-stabilized PCM). Ανεξάρτητα αν το PCM βρίσκεται στην υγρή ή την στερεή φάση, το σχήμα διατηρείται λόγω της δομής στήριξης. Ένα παράδειγμα αποτελεί η παραφίνη σταθερού σχήματος, η οποία παράγεται με την ενσωμάτωση παραφίνης σε μικροσκοπικό επίπεδο σε μια δομή στήριξης, όπως στο υψηλής πυκνότητας πολυαιθυλένιο. Το 1997 οι Inaba και Tu περιέγραψαν την προετοιμασία των δειγμάτων με περίπου 75% κατά βάρος συγκέντρωση σε παραφίνη και παρατήρησαν ότι δεν υπάρχει διαρροή της παραφίνης από τη δομή του υψηλής πυκνότητας πολυαιθυλενίου. Το 2006 ο Yinping δημοσίευσε τα δεδομένα για περιεκτικότητα 80% κατά βάρος καθώς και άλλες φυσικές ιδιότητες του σύνθετου υλικού. Συγκρίνοντας τις τεχνικές ενσωμάτωσης που αναφέρθηκαν παραπάνω, αυτά τα νέα υλικά θα μπορούσαν να κοπούν σε διάφορα σχήματα χωρίς τον κίνδυνο διαρροής. Αυτό είναι ένα σημαντικό πλεονέκτημα σε πολλές εφαρμογές, όμως το κόστος του υψηλής πυκνότητας πολυαιθυλενίου είναι κατά πολύ μεγαλύτερο από αυτό ενός υλικού που χρησιμοποιείται για τα τοιχώματα των κάψουλων. Το 2004 ο Farid αναφέρθηκε σε μια εξέλιξη που δημοσίευσε ο Royon το 1997, ο οποίος ανέπτυξε ένα νέο υλικό όπου το νερό ως PCM ενσωματώθηκε σε ένα τρισδιάστατο δίκτυο πολυακρυλαμιδίου κατά τη διάρκεια της διαδικασίας του πολυμερισμού.

Ένας άλλος τρόπος για την βελτίωση της μηχανική σταθερότητας με τη διαμόρφωση σύνθετου υλικού είναι ο εμποτισμός μηχανικά σταθερών πορωδών υλικών με PCM. Για παράδειγμα, σε κεραμικούς κόκκους και πλακίδια έχουν εισχωρήσει άλατα όπως PCM ώστε να σχηματιστούν δομές που θα μπορούν να αποθηκεύουν ενέργεια σε θερμοκρασίες αρκετών εκατοντάδων °C. Ένα άλλο παράδειγμα ο εμποτισμός με παραφίνη ξύλινων σκληρών υλικών από πεπιεσμένες ίνες.

Είναι επίσης δυνατό διάφοροι τρόποι κατασκευής σύνθετων υλικών να συνδυαστούν. Η εταιρία Rubitherm Technologies GmbH ανέπτυξε διάφορα υλικά που αποτελούνται από τρία συστατικά: ένα μηχανικά πολύ σταθερό και εξαιρετικά πορώδες υλικό, του οποίου οι πόροι είναι γεμάτοι από ένα PCM όπως η παραφίνη,

και ένα πολυμερές για να συγκρατήσει την παραφίνη μέσα στους πόρους. Μηχανική σταθερότητα προσφέρει και το κονιοποιημένο διοξείδιο του πυριτίου που επίσης χρησιμοποιείται[5].

6.2.2 Θερμική αγωγιμότητα

Όλα τα μη μεταλλικά υγρά, συμπεριλαμβανομένων και των PCM, παρουσιάζουν χαμηλή θερμική αγωγιμότητα. Δεδομένου ότι τα PCM αποθηκεύουν μεγάλα ποσά θερμότητας σε μικρό όγκο και επειδή είναι απαραίτητο να μεταφέρεται η θερμότητα από το PCM προς το περιβάλλον για να χρησιμοποιηθεί, η χαμηλή θερμική αγωγιμότητα αποτελεί πρόβλημα. Στην υγρή φάση, η συναγωγή μπορεί να ενισχύσει σημαντικά τη μεταφορά θερμότητας, όμως συχνά αυτό δεν είναι αρκετό. Στην στερεή φάση δεν υπάρχει καθόλου συναγωγή θερμότητας. Όταν απαιτείται γρήγορος ρυθμός μεταφοράς θερμότητας, ένας τρόπος αύξησης της θερμικής αγωγιμότητας των PCM είναι η προσθήκη υλικών με μεγαλύτερη θερμική αγωγιμότητα. Αυτό μπορεί να πραγματοποιηθεί σε μακροσκοπική κλίμακα προσθέτοντας για παράδειγμα μεταλλικά αντικείμενα ή σε κλίμακα μερικών mm όπως προαναφέρθηκε με σύνθετα υλικά. Ωστόσο, η προσθήκη αντικειμένων στο PCM θα μειώσει ή θα εξαλείψει τη μεταφορά θερμότητας με συναγωγή στην υγρή φάση, με αποτέλεσμα να πρέπει να βρεθεί ένας καλύτερος τρόπος βελτίωσης της θερμικής αγωγιμότητας. Προς αυτή την κατεύθυνση κινούνται και έρευνες που γίνονται σχετικά με την τοποθέτηση του PCM σε μεταλλικά αφρώδη υλικά. Τα τελευταία χρόνια η παραγωγή μεταλλικών αφρώδων υλικών με διαφορετική δομή και πορώδες έχει αναπτυχθεί σημαντικά. Το 2007 ο Hackeschmidt προετοίμασε και δοκίμασε συνδυασμούς νερού και παραφίνης ως PCM με αφρώδες αλουμίνιο διαφόρων πορώδων. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι με μια σχετική πυκνότητα 6%, που σημαίνει το 94% του πορώδους, επιτυγχάνεται θερμική αγωγιμότητα 6 W/mK . Επίσης έχουν γίνει αρκετές έρευνες που χρησιμοποιούν γραφίτη προκειμένου να αυξήσουν τη θερμική αγωγιμότητα των υλικών. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα που έχουν προκύψει, σε σύνθετα υλικά από PCM και γραφίτη με περιεκτικότητα 85% κατά όγκο σε PCM, η θερμική αγωγιμότητα κυμαίνεται από 2 έως $30 \text{ W/m}^2 \text{ K}$ [5].

6.3 PCM και αγορά

Η διαθεσιμότητα των εμπορικών PCM, των σύνθετων υλικών από PCM και των συσκευασμένων PCM είναι καθοριστικής σημασίας για την ανάπτυξη και την εμπορευματοποίηση των εφαρμογών με PCM. Τα εμπορικά PCM ή τα σύνθετα υλικά που περιέχουν PCM πρέπει να πληρούν περισσότερες απαιτήσεις σε σύγκριση με τα συσκευασμένα PCM. Συχνά ένα καθαρό PCM δεν μπορεί να πουληθεί εξαιτίας της ειδικής μεταχείρισής του για παράδειγμα όσον αφορά την περιεκτικότητά του σε νερό. Όταν όμως τέτοια υλικά συσκευασθούν δεν τίθεται πρόβλημα πώλησής τους. Από την άλλη μεριά σε μεγάλα συστήματα η κατάσταση μπορεί να διαφοροποιείται: Ένα PCM που παρουσιάζει διαχωρισμό των φάσεων δεν μπορεί να είναι χρήσιμο ως συσκευασμένο, αλλά θα μπορούσε να χρησιμοποιηθεί όταν αναμιγνυόταν σε μια μεγάλη δεξαμενή για παράδειγμα.

Συνήθως, είναι απαραίτητο τα κύρια χαρακτηριστικά των προϊόντων PCM να είναι καλά τεκμηριωμένα. Γι' αυτό το λόγο έχει αναπτυχθεί από την ZAE Bayern και την FhG-ISE ένα πρότυπο για τον έλεγχο της ποιότητας των προϊόντων. Από την άνοιξη του 2007 το σήμα που φαίνεται στην εικόνα 2 υποδεικνύει ότι ένα PCM έχει ελεγχθεί σύμφωνα με αυτό το πρότυπο[5].



Εικόνα 2: Ετικέτα ποιότητας PCM

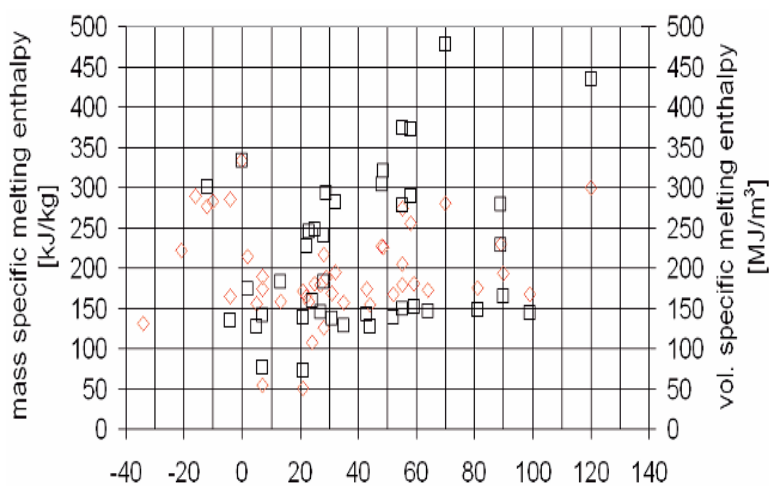
6.3.1 Υλικά αλλαγής φάσης

Το διάγραμμα 3 δείχνει τη θερμοκρασία αλλαγής φάσης και την ενθαλπία ανά μονάδα όγκου και μάζας των PCM που κυκλοφορούν στο εμπόριο.

Τα περισσότερα εμπορικά PCM βασίζονται σε υλικά όπως τα ένυδρα άλατα, οι παραφίνες, και τα εύθηκτα υδατικά διαλύματα αλάτων. Στην περίπτωση των ένυδρων αλάτων, συχνά η σύστασή τους αλλάζει, καθώς προστίθενται πυρήνες, το υλικό αποκτά πιο παχύρευστη μορφή ή το PCM αποτελεί μίγμα διάφορων βασικών υλικών. Όσον αφορά τις παραφίνες που

κυκλοφορούν στο εμπόριο, αυτές συνήθως περιέχουν ένα μίγμα διάφορων αλκανίων, καθώς τα καθαρά αλκάνια έχουν υψηλό κόστος. Τα εμπορικά PCM καλύπτουν την περιοχή των θερμοκρασιών από -40°C έως $+120^{\circ}\text{C}$. Αν και έχουν μελετηθεί και υλικά για υψηλότερες θερμοκρασίες, κανένα από αυτά δεν διατίθενται στο εμπόριο.

Η τιμή των εμπορικών PCM κυμαίνεται από 0,5€/kg έως 10€/kg. Ας υποθέσουμε μια κατά προσέγγιση εκτίμηση της τιμής της ενέργειας των 0,05 €/kWh για παραγωγή θερμότητας. Αυτό σημαίνει ότι 3600kJ κοστίζουν 0,05€. Λαμβάνοντας



Εικόνα 3 : Θερμοκρασία αλλαγής φάσης και ενθαλπία ανά μονάδα όγκου (□) και μάζας (◇) των εμπορικών PCM

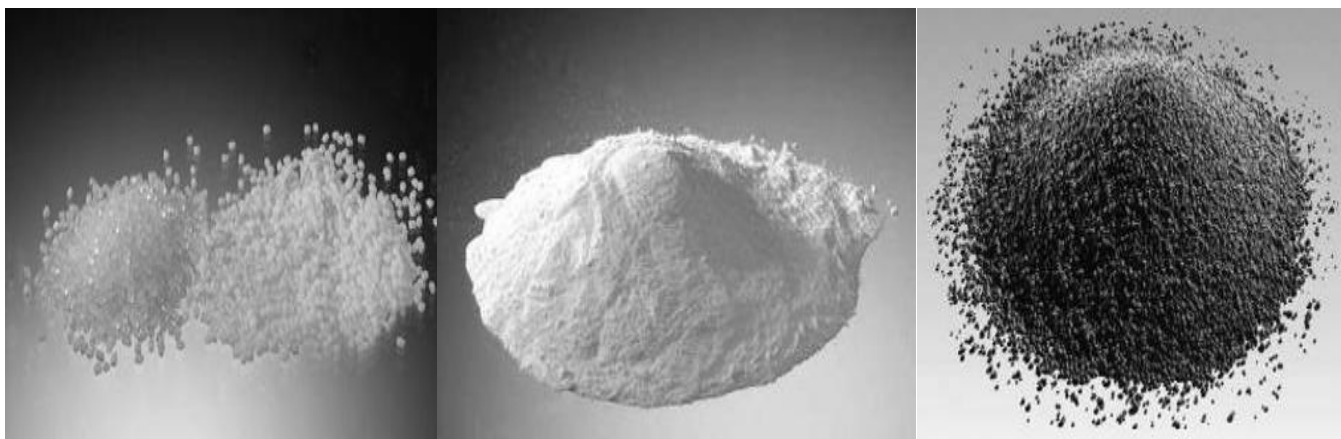
μια μέση τιμή της πυκνότητας αποθήκευσης θερμότητας ενός PCM, 180kJ/kg (εικόνα 3), απαιτούνται 20kg PCM για την αποθήκευση 3600kJ, ποσό θερμότητας δηλαδή που κοστίζει 0,05€. Ωστόσο 20kg PCM κοστίζουν το λιγότερο $20 \text{ kg} \cdot 0,5 \text{ €/kg} = 10 \text{ €}$. Για την αποθήκευση θερμότητας με τιμή που να εξισώνει το κόστος της επένδυσης με PCM με αυτό της ενέργειας, θα πρέπει να πραγματοποιούνται $10 \text{ €} / 0,05 \text{ €} = 200$ κύκλοι φόρτισης του PCM. Στον παραπάνω συλλογισμό δεν λήφθηκε επίσης υπόψη το κόστος του δοχείου αποθήκευσης καθώς και του εναλλάκτη θερμότητας. Η εποχική αποθήκευση κατά συνέπεια απέχει πολύ από το να είναι οικονομική, σε τρέχουσες τιμές των ορυκτών καυσίμων. Υπάρχουν ωστόσο και εξαιρέσεις, όπως για παράδειγμα εφαρμογές οι οποίες δεν μπορούν να είναι συνδεδεμένες σε δίκτυο ενέργειας[18].

6.3.2 Σύνθετα υλικά με PCM

Τα σύνθετα υλικά με PCM παράγονται με σκοπό την βελτίωση τουλάχιστον μιας ιδιότητας του PCM ή για να βελτιώσουν την ικανότητα αποθήκευσης θερμότητας ενός άλλου υλικού. Στη συνέχεια θα περιγραφθούν παραδείγματα σύνθετων υλικών που αναπτύχθηκαν προς βελτίωση των ιδιοτήτων των PCM.

6.3.2.1 Σύνθετα υλικά από PCM με σκοπό τη διευκόλυνση της διακίνησης και της εφαρμοσιμότητάς τους

Ένα σύνολο από διαφορετικά σύνθετα υλικά με παραφίνη ως PCM έχει αναπτυχθεί και διατίθεται στο εμπόριο από την εταιρία Rubitherm Technologies GmbH, κυρίως για την βελτίωση της διακίνησης και της εφαρμοσιμότητας ενός προϊόντος. Το σύνθετο υλικό PK (εικόνα 4) είναι ένα PCM σταθερού σχήματος και αποτελείται από παραφίνη σε μια δομή πολυμερούς.

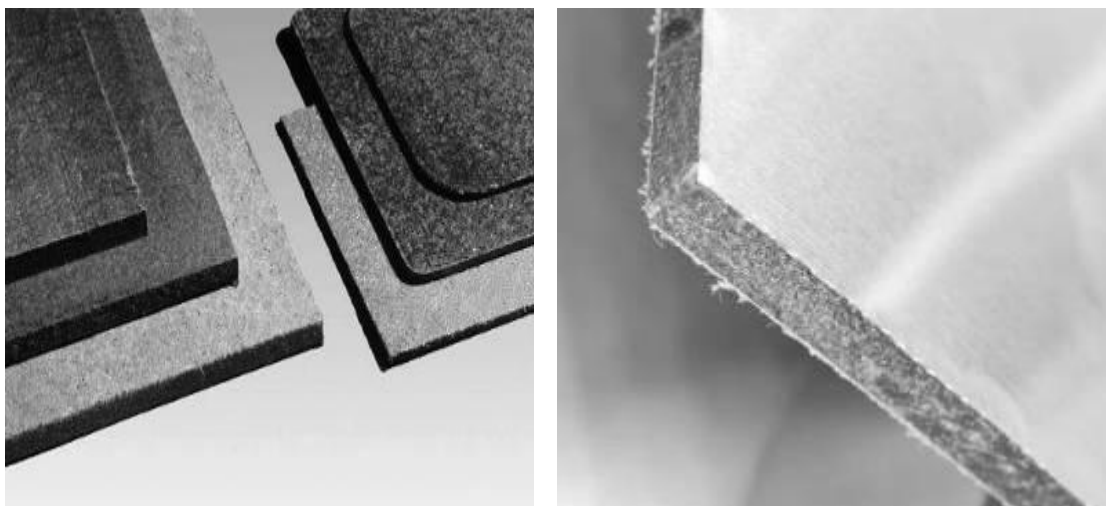


Εικόνα 4: (Από δεξιά προς αριστερά) Σύνθετο υλικό PK, σκόνη PX και κόκκοι GR

Η σκόνη PX και οι κόκκοι GR έχουν μια πρόσθετη σταθερή μηχανικά δομή. Η σκόνη RUBITHERM® PX βασίζεται στη σκόνη διοξειδίου του πυριτίου ως πορώδες υλικό, η οποία περιέχει έως και 60% PCM και εξακολουθεί να ρέει όπως η καθαρή σκόνη. Χρησιμοποιείται για την πλήρωση πολύπλοκων ή ευέλικτων μορφών,

όπως για παράδειγμα σε ιατρικές εφαρμογές. Οι κόκκοι RUBITHERM® GR βασίζονται σε ένα πορώδες ορυκτό άργιλο και περιέχουν περίπου το 35% του PCM. Οι κόκκοι μπορούν να χρησιμοποιηθούν όπως και η σκόνη, αλλά και λόγω της μεγάλης τους μηχανικής σταθερότητας. Μπορούν ακόμη να χρησιμοποιηθούν και σε σύστημα θέρμανσης δαπέδου.

Η εικόνα 5 δείχνει παραδείγματα σύνθετων υλικών με μορφή σανίδων ή πλακών. Η σανίδα από πεπιεσμένες ίνες RUBITHERM® FB περιέχει 65% PCM και χρησιμοποιείται για παράδειγμα ως πιάτο για πίτσα ή άλλων ζεστών τροφίμων. Στην περίπτωση αυτή το σχήμα παίζει σημαντικό ρόλο.

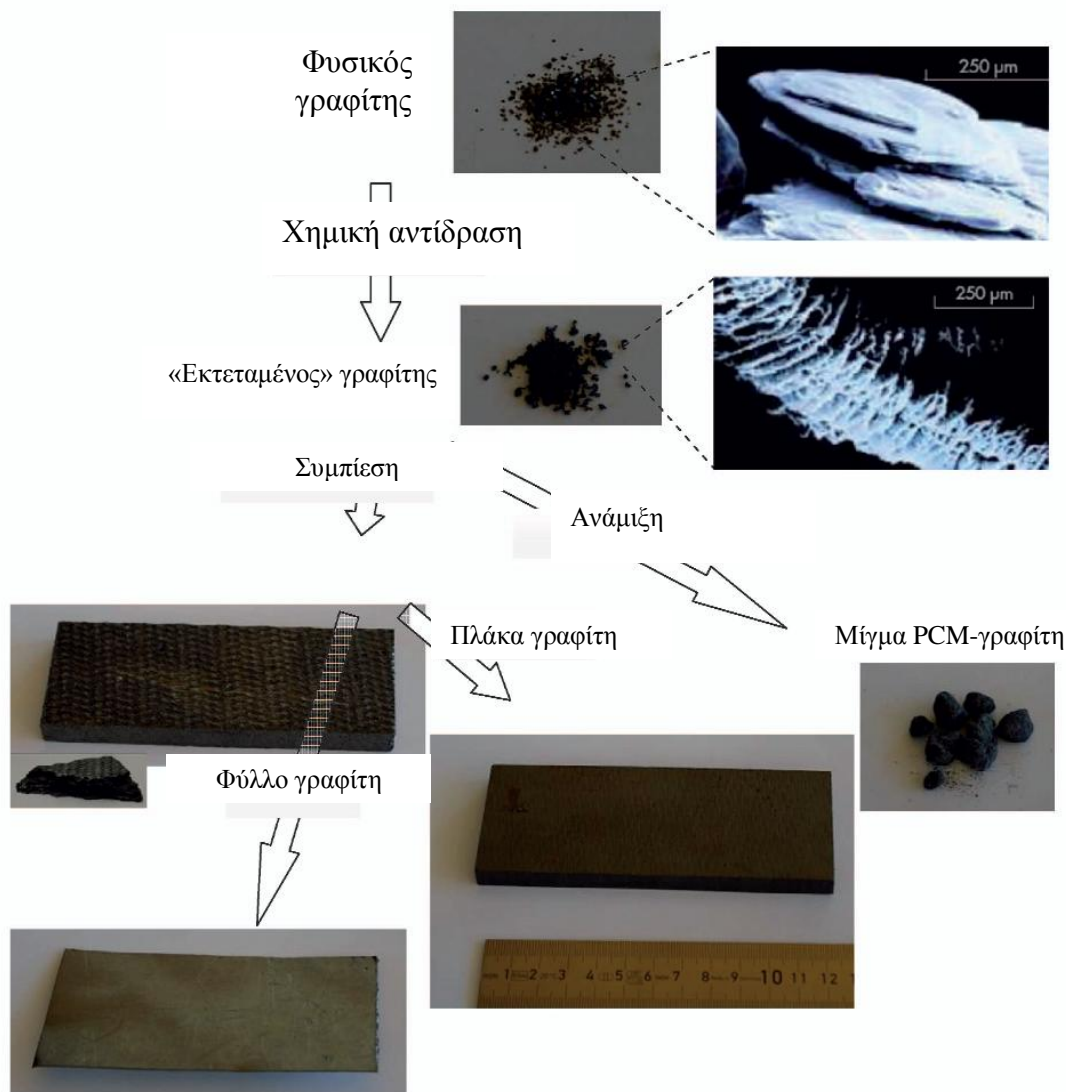


Εικόνα 5: (αριστερά) Σανίδα από πεπιεσμένες ίνες RUBITHERM® FB και (δεξιά) πινακίδα DuPont™ Energain®

Επίσης στην εικόνα 5 φαίνεται πινακίδα DuPont™ Energain® που είναι σύνθετο υλικό από συμπολυμερές και παραφίνη, με περίπου 60% κατά βάρος παραφίνη[18].

6.3.2.2 Σύνθετα υλικά από PCM και γραφίτη με σκοπό τη βελτίωση της θερμικής αγωγιμότητας

Η χρήση του γραφίτη για την επίτευξη μεγαλύτερης θερμικής αγωγιμότητας προσφέρει ένα ακόμη πλεονέκτημα, που τα μεταλλικά πρόσθετα δεν έχουν, την σταθερότητά του σε υψηλές θερμοκρασίες και σε διαβρωτικά περιβάλλοντα. Αυτό ισχύει κυρίως όταν χρησιμοποιείται σε συνδυασμό με άλατα, ένυδρα άλατα, νερό ή διαλύματα νερού-αλάτων. Υπάρχουν δύο διαφορετικοί τύποι σύνθετων υλικών από PCM και γραφίτη: σε μορφή πλάκας και μίγματος, τα οποία είναι διαθέσιμα στο εμπόριο με την επωνυμία ECOPHIT™ από την εταιρία SGL TECHNOLOGIES GmbH.



Εικόνα 6: Μετασχηματισμός του γραφίτη από την φυσική του σύνθεση σε διάφορα προϊόντα.

Η εικόνα 6 παρουσιάζει τη διαδικασία επεξεργασίας του φυσικού γραφίτη για την παραγωγή διάφορων προϊόντων. Αρχικά ο φυσικός γραφίτης έχει πυκνότητα περίπου 2200 kg/m^3 . Μετά από μια χημική επεξεργασία, η θερμική επεξεργασία του φυσικού γραφίτη, που ακολουθεί, αρχίζει με μια χημική αντίδραση, που παράγει αέρια. Αυτά τα αέρια οδηγούν σε επέκταση της δομής του γραφίτη όπως φαίνεται και στην μικροσκοπική εικόνα παραπάνω. Τα σωματίδια του «εκτεταμένου» γραφίτη έχουν εξαιρετικά πορώδη δομή και οι διαστάσεις τους μπορεί να είναι της τάξης του ενός έως αρκετών mm. Αυτό τους δίνει μια πυκνότητα των 3 kg/m^3 , λιγότερη δηλαδή και από το 0,2% της πυκνότητας του φυσικού γραφίτη. Με άλλα λόγια το 99,8% του όγκου είναι πόροι.

PCM-γραφίτης σε μορφή πλάκας

Κατά τη διαδικασία παραγωγής PCM-γραφίτη σε μορφή πλάκας, ο «εκτεταμένος» γραφίτης συμπίεζεται σε αρκετά βήματα για να σχηματιστεί ένα φύλλο γραφίτη. Κατά τη διάρκεια της συμπίεσης, η πυκνότητα αυξάνει περίπου 700 φορές από την τιμή των 3 kg/m^3 που είχε ο «εκτεταμένος» γραφίτης, και φθάνει περίπου την τιμή των 2200 kg/m^3 που είχε ο φυσικός γραφίτης. Στο ενδιάμεσο στάδιο της συμπίεσης ο γραφίτης έχει το σχήμα πλακών πλάτους περίπου 10mm. Αυτές οι πλάκες εξακολουθούν να έχουν περίπου 90% κατά όγκο πορώδες, αλλά και καλή μηχανική σταθερότητα καθώς και η θερμική αγωγιμότητα παίρνει τιμές από 20 έως 25 W/mK παράλληλα και 5 έως 8 W/mK κάθετα στην επιφάνεια της πλάκας. Αρκετά επομένως μεγαλύτερη θερμική αγωγιμότητα σε σύγκριση με τα οργανικά PCM που έχουν 0,2 W/mK ή και λιγότερο, καθώς και με τα ανόργανα PCM που έχουν 1,0 W/mK ή και λιγότερο. Κατά την παραγωγή σύνθετων υλικών από PCM και γραφίτη, το PCM γεμίζει τους πόρους του γραφίτη σε περιεκτικότητα 80 έως 85% κατά όγκο. Ένα τέτοιο υλικό φαίνεται στην εικόνα 6.

Μίγμα PCM-γραφίτη

Σε αυτή τη διαδικασία, το PCM αναμιγνύεται με τον «εκτεταμένο» γραφίτη. Το αποτέλεσμα είναι ένα μίγμα σε κοκκώδη μορφή. Τα πλεονεκτήματα του μίγματος είναι ότι μπορεί να παραχθεί από οποιαδήποτε PCM και σε οποιοδήποτε σχήμα, σε αντίθεση με τις πλάκες PCM-γραφίτη. Η ογκομετρική σύσταση του μίγματος είναι 10% κατά όγκο γραφίτη, 80% κατά όγκο PCM και 10% κατά όγκο αέρα, όμοια δηλαδή με αυτή της πλάκας PCM-γραφίτη. Η θερμική αγωγιμότητα ωστόσο είναι χαμηλότερη, από 4 έως 5 W/mK σε όλες τις κατευθύνσεις. Αυτό οφείλεται στην χαλαρή επαφή που υπάρχει μεταξύ των σωματιδίων γραφίτη στο μίγμα. Παρόλα αυτά η θερμική αγωγιμότητα είναι μεγαλύτερη κατά 5 έως 20 φορές από αυτή των καθαρών PCM[5].

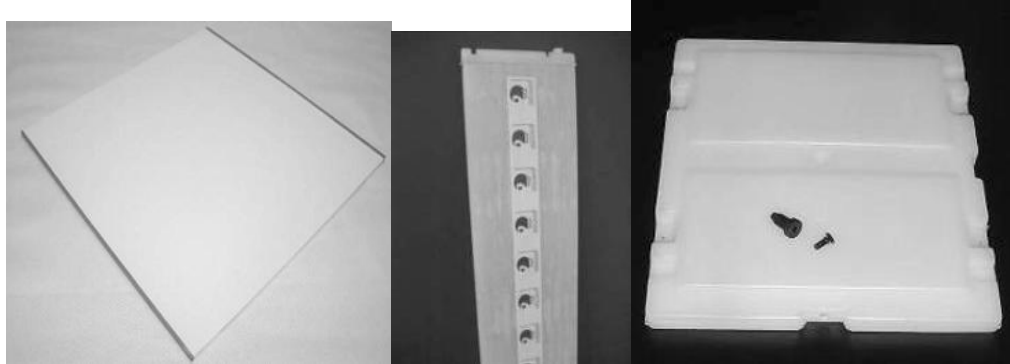
6.3.3 Ενσωμάτωση των PCM σε κάψουλες

Κατά την ενσωμάτωση των PCM σε κάψουλες, θα πρέπει το υλικό των τοιχωμάτων των κάψουλων να είναι συμβατό με το PCM, επίσης τα τοιχώματα των κάψουλων να έχουν επαρκή πάχος ώστε να εξασφαλίζεται η απαραίτητη στεγανότητα καθώς και να αντέχουν στη μηχανική καταπόνηση που προκαλείται από τη μεταβολή του όγκου του PCM.

6.3.3.1 Παραδείγματα ενσωμάτωσης PCM σε κάψουλες διαμέτρου μεγαλύτερης του 1cm (macroencapsulation)

Η ενσωμάτωση των ένυδρων αλάτων γίνεται σε πλαστικές κάψουλες λόγω της συμβατότητας των υλικών, αφού δεν υπάρχει κίνδυνος διάβρωσης του πλαστικού από τα ένυδρα άλατα. Ωστόσο, προσοχή πρέπει να δοθεί στη στεγανότητα των τοιχωμάτων των κάψουλων, ώστε η περιεκτικότητα νερού στην κάψουλα και ως εκ τούτου και η σύσταση του ένυδρου άλατος να μην αλλάζει με το χρόνο. Πλαστικές

κάψουλες χρησιμοποιούνται επίσης για τα οργανικά PCM, αλλά ο συνδυασμός αυτός πρέπει να γίνεται με προσοχή καθώς τα οργανικά υλικά μπορεί να μαλακώσουν το πλαστικό. Η εικόνα 7 δίνει μερικά παραδείγματα ενσωμάτωσης PCM σε πλαστικές κάψουλες. Όπως γίνεται φανερό υπάρχουν λίγοι περιορισμοί όσον αφορά στη γεωμετρία των κάψουλων.



Εικόνα 7: Παραδείγματα ενσωμάτωσης PCM σε πλαστικές κάψουλες macroencapsulation

Μια άλλη μορφή macroencapsulation φαίνεται στην εικόνα 8. Πρόκειται για τις λεγόμενες λωρίδες κάψουλων (capsule stripes) οι οποίες καλύπτουν μεγάλες επιφάνειες και μπορούν να κατασκευαστούν από μια πλήρως αυτοματοποιημένη γραμμή παραγωγής.



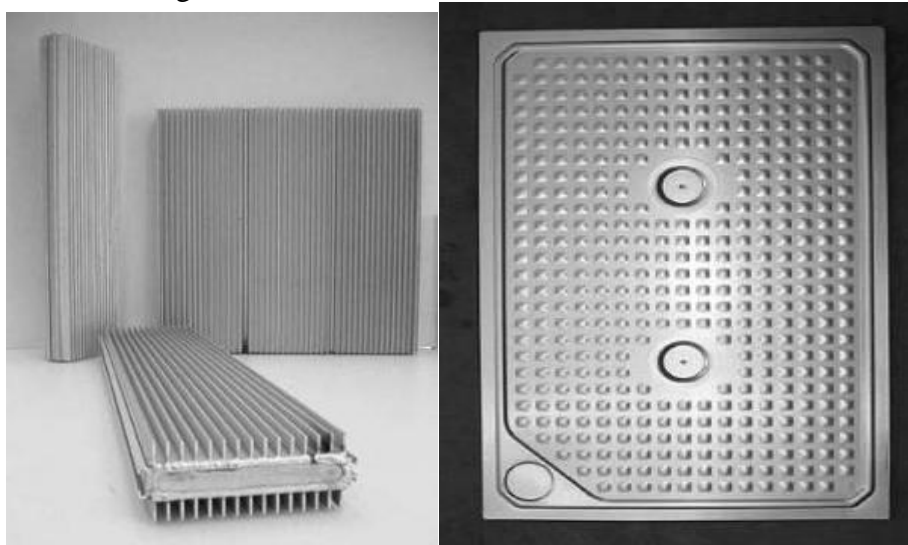
Εικόνα 8: Παραδείγματα ενσωμάτωσης PCM σε λωρίδες κάψουλων macroencapsulation

Εκτός από κάψουλες, τα PCM τοποθετούνται επίσης μέσα σε σακούλες. Στην εικόνα 9 φαίνονται δύο παραδείγματα. Προκειμένου να εξασφαλιστεί στεγανότητα της σακούλας σχετικά με το νερό, χρησιμοποιούνται πλαστικά φύλλα σε συνδυασμό με ένα μεταλλικό στρώμα.



Εικόνα 9: Παραδείγματα συσκευασίας PCM σε σακούλες macroencapsulation, αριστερά: Climator και δεξιά: Dorken

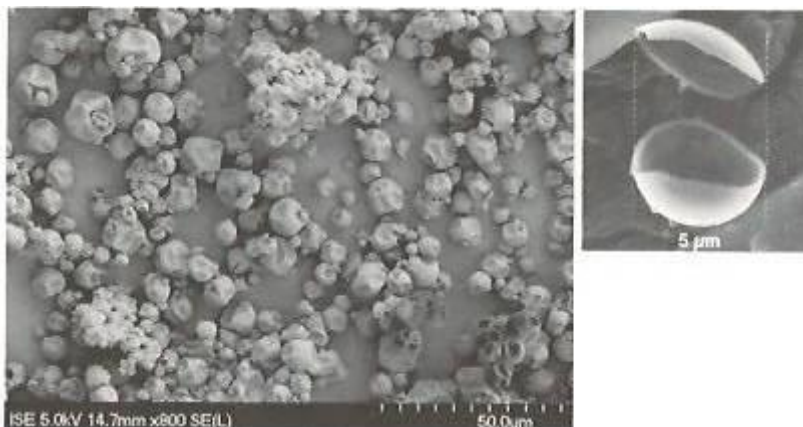
Σε εφαρμογές των PCM όπου η μεταφορά θερμότητας είναι σημαντική, η χαμηλή θερμική αγωγιμότητα των τοιχωμάτων των πλαστικών κάψουλων αποτελεί πρόβλημα. Μία λύση είναι η επιλογή κάψουλων με μεταλλικά τοιχώματα. Τα μεταλλικά τοιχώματα έχουν επίσης το πλεονέκτημα της υψηλότερης μηχανικής σταθερότητας, εάν επιλεγθεί ένα επαρκές πάχος τοιχώματος. Ωστόσο είναι απαραίτητο να επιλέγεται το κατάλληλο μέταλλο που δεν διαβρώνεται από το PCM. Ανάλογα επίσης με το μέταλλο θα πρέπει να ληφθεί υπόψη ότι διαφοροποιούνται οι επιλογές και οι περιορισμοί για τη διαμόρφωση, τη συγκόλληση, κλπ. Η εικόνα 10 δείχνει δύο παραδείγματα ενσωμάτωσης PCM σε μεταλλικές κάψουλες. Στα αριστερά της εικόνας φαίνεται μια θερμική μπαταρία ClimSel™ : ένα κούφιο δοχείο αλουμινίου με πτερύγια ψύξης γεμάτο με PCM. Οι μπαταρίες μπορούν να συνδεθούν μεταξύ τους όπως φαίνεται στο βάθος της εικόνας. Στα δεξιά της εικόνας είναι μια επικαλυμμένη πλάκα αλουμινίου γεμάτη με PCM το οποίο παρασκευάζεται από την Rubitherm Technologies GmbH.



Εικόνα 10: Παραδείγματα συσκευασίας PCM σε μεταλλικά δοχεία macroencapsulation, αριστερά: ClimSel™ και δεξιά: Rubitherm Technologies GmbH.

6.3.32 Παραδείγματα ενσωμάτωσης PCM σε κάψουλες διαμέτρου μικρότερης από 1mm (microencapsulation)

Η τεχνική του microencapsulation είναι σήμερα τεχνητά εφικτή μόνο για τα οργανικά PCM. Τα προϊόντα του εμπορίου χρησιμοποιούν αποκλειστικά παραφίνες. Η εικόνα 11 δείχνει εμπορικές μικροκάψουλες παραφινών με τυπική διάμετρο από 2 έως 20 μm , που παράγονται από την εταιρία BASF.



Εικόνα 11: Φωτογραφία μικροκάψουλων από μικροσκόπιο

Οι μικροκάψουλες PCM είναι διαθέσιμες και σε υγρή μορφή και ως σκόνη χωρίς υγρασία (εικόνα 12).



Εικόνα 12: Μικροκάψουλες παραφίνης σε υγρή μορφή (αριστερά) και σε σκόνη (δεξιά)

Οι μικροκάψουλες πωλούνται με την εμπορική ονομασία Micronal® ως Micronal® DS 5000 (υγρή μορφή) και 5001X (μορφή σκόνης) με θερμοκρασία τήξης 23°C.

Μία άλλη εταιρία που πουλάει μικροκάψουλες PCM με ευρύ φάσμα θερμοκρασιών τήξης είναι η εταιρία Microtek στις Η.Π.Α[18].

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7^ο ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ PCM

7.1 Εφαρμογές στις μεταφορές

Κατά την τελευταία δεκαετία, η χρήση των PCM σε δοχεία μεταφορών αποτελεί μία από τις πρώτες εμπορικές εφαρμογές των υλικών αλλαγής φάσης. Για παράδειγμα, στη μεταφορά τροφίμων και φαρμακευτικών προϊόντων η χρήση PCM έχει βοηθήσει ιδιαίτερα, αφού είναι σημαντικό σε αυτές τις περιπτώσεις η θερμοκρασία των προϊόντων να διατηρείται πάνω ή κάτω από μια ορισμένη τιμή. Εκτός όμως από αυτό, σε περιπτώσεις όπου η σύνδεση με το δίκτυο παροχής ηλεκτρικής ενέργειας προκειμένου να χρησιμοποιηθεί μια ψυκτική ή θερμαντική συσκευή είναι αδύνατη, όπως για παράδειγμα συμβαίνει στο αεροπλάνο, η χρήση της τεχνολογίας των PCM αποτελεί μοναδική λύση. Σε αυτή την ενότητα επομένως θα αναφερθούμε στις εφαρμογές των υλικών αλλαγής φάσης στα κιβώτια μεταφορών, που δίνουν έμφαση όχι στην αποθήκευση μεγάλων ποσών θερμότητας αλλά στον έλεγχο και τη διατήρηση της θερμοκρασίας σε συγκεκριμένο επίπεδο. Έτσι, συνήθως δεν χρησιμοποιείται κάποιο ρευστό μέσο μεταφοράς εσωτερικής ενέργειας, καθώς η χρήση ενός εναλλάκτη θερμότητας στην επιφάνεια του PCM είναι αρκετή.

Οι εφαρμογές των PCM στις μεταφορές καλύπτει πολλούς και διαφορετικούς τομείς, όπως η μεταφορά ή η αποθήκευση νοσών ή μαγειρεμένων τροφών, κρύων ή ζεστών ροφημάτων, φαρμακευτικών και βιοϊατρικών προϊόντων, ηλεκτρικών κυκλωμάτων και πολλών άλλων[19].

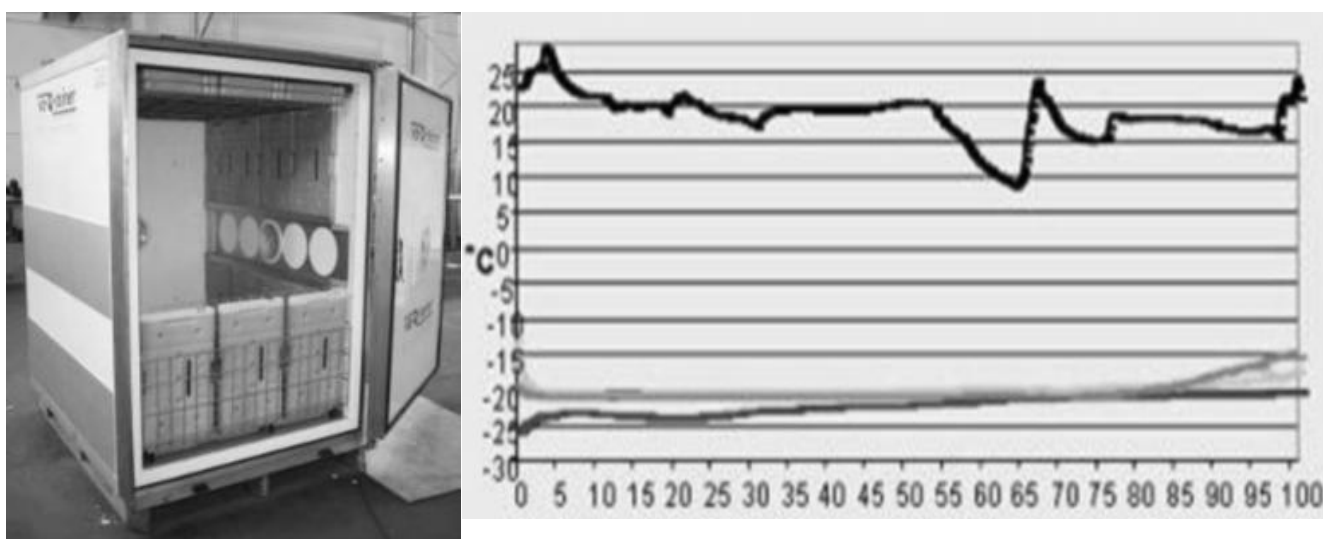
7.1.1 Κιβώτια μεταφορών πολλαπλών χρήσεων

Το πεδίο εφαρμογής των δοχείων μεταφοράς πολλαπλών χρήσεων για έλεγχο της θερμοκρασίας είναι φυσικά πολύ μεγαλύτερο από αυτό των εφαρμογών των τροφίμων, των ποτών ή των φαρμακευτικών προϊόντων. Ως εκ τούτου πολλές εταιρίες έχουν παράγει κιβώτια μεταφορών κατάλληλα για οποιαδήποτε εφαρμογή. Στα αριστερά και στο κέντρο της εικόνας 1 φαίνεται μονωμένα κιβώτια μεταφοράς με PCM της εταιρίας PCM Energy P. Ltd. Όπως φαίνεται στις εικόνες το PCM είναι τοποθετημένο στην εξωτερική πλευρά του χώρου αποθήκευσης[19].



Εικόνα 1: Κιβώτια μεταφοράς με PCM για διαφορετικές χρήσεις

Στα δεξιά της εικόνας φαίνεται ένα κιβώτιο με πολύ αποτελεσματική μόνωση κενού της εταιρίας va-Q-tec AG. Η ειδική μόνωση του έχει θερμική αγωγιμότητα περίπου $4-5 \cdot 10^{-3} \text{ W/mK}$, η οποία είναι 7 με 8 φορές καλύτερη από αυτή των συμβατικών μονωτικών υλικών. Αυτή μειώνει την απαραίτητη ψυκτική ισχύ στα 10W, αλλά χωρίς σημαντική μείωση του χώρου αποθήκευσης. Δοκιμές έχουν αποδείξει ότι η σταθεροποίηση της θερμοκρασίας σε μια τιμή γύρω στους -20°C μπορεί να επιτευχθεί για 4 ημέρες (96 ώρες) χρησιμοποιώντας κιβώτιο με PCM σε θερμοκρασία περιβάλλοντος περίπου 30°C . Στη μεταφορά φαρμακευτικών προϊόντων, συνήθως απαιτείται η θερμοκρασία να διατηρηθεί στους 2°C έως 8°C . Σε μια δοκιμή, με θερμοκρασία περιβάλλοντος άνω των 20°C , η θερμοκρασία διατηρήθηκε στους 2°C έως 8°C για 3,5 ημέρες (84 ώρες). Η εταιρία va-Q-tec AG επίσης παρήγαγε ένα δοχείο μεταφοράς κατάλληλο για τη μεταφορά ευαίσθητων προϊόντων σε φορτηγά, πλοία ή αεροπλάνα[19].



Εικόνα 2: Θάλαμος μεταφοράς, ο οποίος διατηρεί τη θερμοκρασία στους -18°C για 4 ημέρες με θερμοκρασία περιβάλλοντος 20°C .

Το δοχείο, που φαίνεται στην εικόνα 2 συνδυάζει μια πολύ αποτελεσματική μόνωση κενού με PCM για τη σταθεροποίηση της θερμοκρασίας και δεν χρειάζεται εξωτερική πηγή ηλεκτρικής ενέργειας. Οι εσωτερικές του διαστάσεις είναι 1250 mm x 850 mm x 1320 mm και έχει χωρητικότητα μέχρι και 500kg.

Η εικόνα 2 δείχνει τις μετρήσεις από ένα δοχείο μεταφοράς του οποίου η θερμοκρασία διατηρείται στους -18°C για 4 ημέρες, ενώ η θερμοκρασία του περιβάλλοντος είναι περίπου 20°C .

7.1.2 Συστήματα θερμικής διαχείρισης

Ένας τρόπος για να επιτευχθεί σταθερή θερμοκρασία κοντά στη τιμή της θερμοκρασίας του PCM σε ένα κιβώτιο είναι η τοποθέτηση του PCM σε τοίχους. Μια άλλη εναλλακτική είναι το PCM να βρίσκεται μακριά από τοίχους και να χρησιμοποιείται εξαναγκασμένη συναγωγή ώστε να μειωθούν οι θερμοκρασιακές διαφορές. Η εταιρία ACME έχει αναπτύξει τέτοιου είδους ενεργητικά συστήματα για

μεγάλα δοχεία μεταφοράς. Στην Ινδία υπάρχει μια συνεχώς αυξανόμενη ανάγκη για μια ενεργειακά αποδοτική και χαμηλού κόστους λύση όσον αφορά τον έλεγχο της ποιότητας και της φρεσκάδας των ευαίσθητων προϊόντων. Ως λύση η εταιρία ACME έχει παράγει κιβώτια τα οποία μπορούν να μεταφερθούν με απλά οχήματα, χωρίς να απαιτείται για παράδειγμα η χρήση φορτηγών-ψυγείων. Κάθε δοχείο είναι εξοπλισμένο με επαναφορτιζόμενα προφίλ PCM, όπως δείχνει η εικόνα 3. Το σύστημα στην κορυφή διαθέτει επίσης ανεμιστήρα για την δημιουργία της εξαναγκασμένης συναγωγής.



Εικόνα 3: Σύστημα θερμικής διαχείρισης της ACME

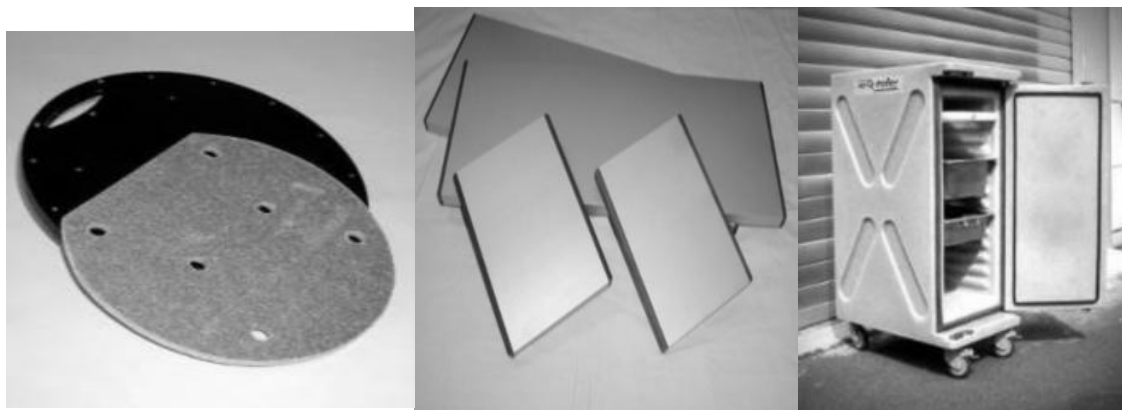
Τα προφίλ PCM φορτίζονται περιοδικά μέσω μιας κύριας μονάδας. Μόλις ολοκληρωθεί η φόρτιση, η επιθυμητή θερμοκρασία στο εσωτερικό του κιβωτίου μπορεί να διατηρηθεί για έως και 48 ώρες. Αυτό σημαίνει ότι η ψύξη είναι δυνατή και χωρίς τη λειτουργία του κινητήρα του φορτηγού[19].

7.1.3 Δοχεία μεταφοράς τροφίμων και ποτών

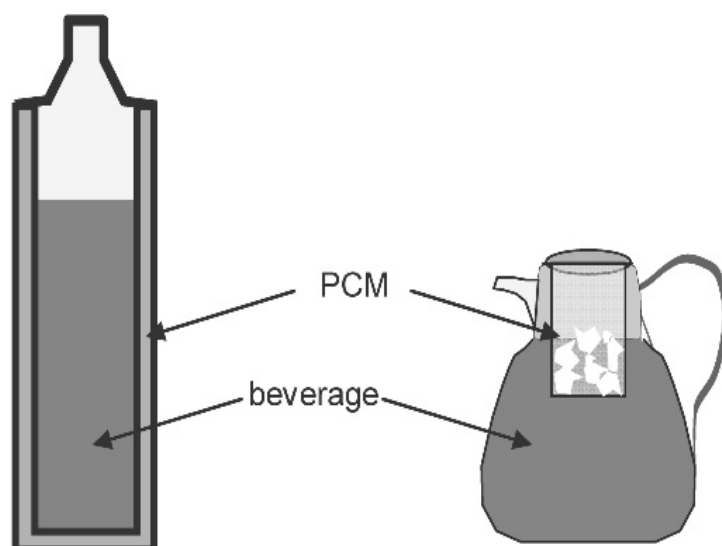
Εστιατόρια που προσφέρουν υπηρεσίες catering πρέπει να είναι σε θέση να μεταφέρουν τα τρόφιμα διατηρώντας τα ταυτόχρονα ζεστά ή κρύα. Παράδειγμα μιας τέτοιου είδους εφαρμογής αποτελεί η θερμαντική συσκευή πίτσας η οποία κυκλοφορεί ήδη στο εμπόριο. Αυτή η συσκευή, που φαίνεται στα αριστερά της εικόνας 4, έχει κατασκευαστεί από την εταιρία Rubitherm Technologies GmbH και αποτελείται από μια επίπεδη πλάκα εμποτισμένη με PCM, με αποτέλεσμα η πίτσα να διατηρείται σε θερμοκρασία πάνω από 65°C. Ένα άλλο προϊόν που διατηρεί τα τρόφιμα ζεστά φαίνεται στο κέντρο της εικόνας 4. Πρόκειται για επίπεδες πλάκες κατασκευασμένες από αλουμίνιο με PCM σε κοκκώδη μορφή Rubitherm GR.

Ένα άλλο παράδειγμα είναι το καρότσι που κατασκεύασε η εταιρία va-Q-tec και το οποίο χρησιμοποιείται στη διανομή τροφίμων σε νοσοκομεία, σχολεία, κ.ά. (εικόνα 4 δεξιά). Το καρότσι αυτό μπορεί να διατηρήσει τα τρόφιμα σε θερμοκρασία μικρότερη των -10°C για 35 ώρες σε ένα περιβάλλον θερμοκρασίας 25°C .

Στην εικόνα 5 παρουσιάζεται επίσης ένα ισοθερμικό μπουκάλι με δύο τοιχώματα. PCM υπάρχει στο κενό μεταξύ των δύο τοιχωμάτων. Το μπουκάλι αυτό κατασκευάστηκε από την εταιρία Sofrigam / France και έχει χωρητικότητα περίπου 0,5 λίτρα. Το μπουκάλι πρέπει αρχικά να ψυχθεί έτσι ώστε να στερεοποιηθεί το PCM. Μετά το μπουκάλι είναι σε θέση να διατηρήσει τη θερμοκρασία του περιεχομένου του στους 13°C για 3 ώρες όταν η θερμοκρασία του εξωτερικού περιβάλλοντος είναι 25°C .



Εικόνα 4: Επίπεδες πλάκες για θέρμανση και ψύξη τροφών Rubitherm Technologies GmbH, και καρότσι μεταφοράς τροφίμων va-Q-tec



Εικόνα 5: Ισοθερμικό και απλό μπουκάλι

7.1.4 Ιατρικές εφαρμογές

Πολλά ιατρικά προϊόντα είναι αρκετά ακριβά και η ποιότητά τους συχνά εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από τη θερμοκρασία μεταφοράς και αποθήκευσης τους. Υπάρχουν προϊόντα τα οποία χρειάζεται να μεταφέρονται σε θερμοκρασίες μεταξύ των 20°C και 24°C, ενώ άλλα μεταξύ των 2°C και 6°C καθώς και μεταξύ των -30°C και -26°C. Το πρόβλημα μπορεί να σκεφτεί κανείς ότι λύνεται με τη χρήση οχημάτων μεταφοράς που κλιματίζονται στην επιθυμητή θερμοκρασία. Όμως η μεταφορά από το όχημα στο νοσοκομείο και από εκεί στον τελικό προορισμό εξακολουθεί να αποτελεί πρόβλημα, στο οποίο τη λύση δίνει η χρήση κατάλληλων PCM. Η εικόνα 6 παρουσιάζει ένα απλό και χαμηλού κόστους σύστημα μεταφοράς με PCM. Το σύστημα αυτό μεταφοράς αίματος αναπτύχθηκε από την εταιρία delta T και διατηρεί τη θερμοκρασία μεταξύ των 2°C και 10°C για 12 ώρες χωρίς να απαιτείται η χρήση πρόσθετου τεχνικού εξοπλισμού.



Εικόνα 6: Συστήματα μεταφοράς αίματος και δοχείο μεταφοράς

Σε καλά μονωμένα δοχεία, λόγω της ικανότητας των PCM να ρυθμίζουν τη θερμοκρασία στην επιθυμητή της τιμή, τα αποτελέσματα που επιτυγχάνονται είναι ακόμη πιο εντυπωσιακά. Η σουηδική εταιρία AB Aircontainer A.C. , η οποία ειδικεύεται στον τομέα των μεταφορών με αεροπλάνο, έχει να δώσει δύο χαρακτηριστικά παραδείγματα. Το πρώτο παράδειγμα αναφέρεται στη μεταφορά ενός ιατρικού προϊόντος τοποθετημένο μέσα σε κιβώτιο όπως αυτό της εικόνας 6(δεξιά) από τη Σουηδία στο Μόντρεαλ του Καναδά με αεροπλάνο. Το ιατρικό προϊόν έπρεπε να διατηρηθεί σε θερμοκρασία ανάμεσα στους 2°C και 8°C. Τελικά μετά από 105 ώρες έφθασε με θερμοκρασία 5.6°C. Τέλος, το δεύτερο παράδειγμα αναφέρεται σε ένα ιατρικό προϊόν το οποίο μεταφέρθηκε από τη Σουηδία στο Μεξικό και η θερμοκρασία του διατηρήθηκε, όπως έπρεπε, στους -18°C για 56 ώρες.

7.1.5 Ηλεκτρονικός εξοπλισμός

Οι περισσότερες ηλεκτρονικές συσκευές λειτουργούν καλύτερα σε συγκεκριμένη θερμοκρασία, ενώ σε πολύ υψηλές ή πολύ χαμηλές θερμοκρασίες αποτυγχάνουν. Επιπλέον οι πολύ υψηλές ή χαμηλές θερμοκρασίες μπορεί να μειώσουν και το χρόνο ζωής των ηλεκτρονικών συσκευών. Για παράδειγμα, οι εταιρίες που δραστηριοποιούνται στον τομέα των τηλεπικοινωνιών (κινητή τηλεφωνία) έχουν πολύχρονη παράδοση στην τροφοδότηση των εξοπλισμών με μπαταρίες. Επειδή συχνά ο ηλεκτρονικός εξοπλισμός πρέπει να τοποθετείται και να χρησιμοποιείται σε εξωτερικούς χώρους, οι πολύ χαμηλές ή υψηλές τιμές της

θερμοκρασίας η οποία κυμαίνεται μεταξύ των -40°C έως $+50^{\circ}\text{C}$ αποτελεί πρόβλημα. Οι μπαταρίες για παράδειγμα παρουσιάζουν σημαντική μείωση της ισχύος τους σε περιπτώσεις πολύ χαμηλών θερμοκρασιών, ενώ στις πολύ υψηλές θερμοκρασίες μπορεί η λειτουργία τους να αποτύχει πλήρως. Επιπλέον η διάρκεια ζωής μιας μπαταρίας είναι άμεσα συνδεδεμένη με το φορτίο, τη σωστή επαναφόρτιση, και πάνω από όλα, τη θερμοκρασία της μπαταρίας, που πρέπει να διατηρείται σε άριστες συνθήκες. Η χρήση PCM μπορεί να οδηγήσει σε πιο σταθερή θερμοκρασία λειτουργίας των μπαταριών, αφού το PCM έχει τη δυνατότητα να απορροφά τα μέγιστα φορτία και την παραπάνω θερμότητα των κύκλων φόρτισης, τα οποία χρησιμοποιεί αργότερα ή κατά τη διάρκεια της νύχτας, δηλαδή όταν οι συνθήκες περιβάλλοντος επιτρέπουν την απόρριψη θερμότητας[19].

7.2 Εφαρμογές στον άνθρωπο[20]

Όπως στις εφαρμογές στις μεταφορές έτσι και οι εφαρμογές που εξυπηρετούν τις ανθρώπινες ανάγκες εστιάζουν κυρίως στην ρύθμιση και τη διατήρηση μιας επιθυμητής θερμοκρασίας και όχι στην αποθήκευση μεγάλων ποσών θερμικής ενέργειας. Οι περισσότερες εφαρμογές στον τομέα των μεταφορών και των δοχείων αποθήκευσης αναφέρονται σε περιπτώσεις μονωμένες από τον περιβάλλοντα χώρο με αυξημένη θερμοαποθηκευτική ικανότητα η οποία επιτυγχάνεται μέσω των PCM. Οι εφαρμογές στο ανθρώπινο σώμα παρουσιάζουν αρκετές ομοιότητες με αυτές, αλλά έχουν και δύο σημαντικές διαφορές. Πρώτον το ανθρώπινο σώμα αποτελεί μια πρόσθετη πηγή θερμότητας, και δεύτερον η μόνωση που δημιουργείται από το ρουχισμό δεν είναι τόσο καλή όσο αυτή των κιβώτιων μεταφοράς.

Μία από τις πρώτες εφαρμογές των PCM σε ότι αφορά τον άνθρωπο, ήταν η χρήση τους στις διαστημικές στολές των αστροναυτών στο Διαστημικό Πρόγραμμα των Η.Π.Α.

7.2.1 Παραδείγματα ρούχων που περιέχουν PCM

Μία εφαρμογή, στην οποία PCM ενσωματωμένο σε κάψουλες διαμέτρου μεγαλύτερης του 1cm (macroencapsulation) τοποθετείται σε ρούχα, αποτελεί το γιλέκο ψύξης (εικόνα 7).



Εικόνα 7: Γιλέκο ψύξης

Η απορρόφηση θερμότητας από το PCM ξεκινά μόλις η θερμοκρασία ανέβει πάνω από το σημείο τήξης του υλικού αλλαγής φάσης, δηλαδή τους 28°C. Ανάλογα με την εφαρμογή, το αποτέλεσμα της ψύξης μπορεί να διαρκεί μέχρι και 3 ώρες. Αυτό είναι δυνατό λόγω της μεγάλης ποσότητας PCM που περιέχει, περίπου 2,3 κιλά. Το γιλέκο αυτό έχει αρκετές εμπορικές εφαρμογές, όπως για παράδειγμα η χρήση του από τους πυροσβέστες τους επιτρέπει να βρίσκονται για μεγαλύτερο χρονικό διάστημα και σε μικρότερη απόσταση από τη φωτιά. Εκτός όμως από αυτό το γιλέκο ψύξης που κατασκευάστηκε από την εταιρία Climator AB, μια άλλη εφαρμογή των PCM αποτελεί η χρήση τους στα βαλλιστικά γιλέκα. Αυτά παράγονται από την εταιρία Outlast® και προστατεύουν τα άτομα από πυροβολισμούς.

Επίσης υπάρχουν πολλές εφαρμογές όπου PCM ενσωματωμένα σε μικροκάψουλες τοποθετούνται σε διαφορετικά είδη ρουχισμού. Για παράδειγμα αναφέρουμε τα εσώρουχα που κατασκευάζονται από υλικά της εταιρίας Outlast® Adaptive Comfort® και σκοπό έχουν τη μείωση της εφίδρωσης, όπως και στα είδη ρουχισμού των μοτοσικλετιστών συμπεριλαμβανομένων των γαντιών, των παπουτσιών κλπ. Η επόμενη εικόνα δείχνει ένα μπουφάν κατάλληλο για όσους κάνουν σκι το οποίο παράγεται από την εταιρία Colmar χρησιμοποιώντας schoeller®-PCM.



Εικόνα 8: Μπουφάν της εταιρίας Colmar και schoeller®-PCM.

Τα υλικά αλλαγής φάσης βρίσκουν ακόμη εφαρμογή στους υπνόσακους καθώς στους πάτους των παπουτσιών.

7.2.2 Ιατρικές εφαρμογές

Ένας άλλος τομέας εφαρμογής των PCM είναι οι θεραπείες με χρήση θερμότητας. Η θεραπεία του ανθρώπινου σώματος με παροχή θερμικής ενέργειας σε συγκεκριμένα σημεία μπορεί να αυξήσει τη ροή του αίματος, τη μεταφορά του οξυγόνου κ.ά. Μπορεί ακόμη να μειώσει τους πόνους και να βοηθήσει στην ανάπλαση των μυών. Η εικόνα 9 δείχνει διαφορετικά είδη ζεστών μαξιλαριών για θεραπείες με παροχή θερμότητας που

αναπτύχθηκαν από την εταιρία Rubitherm Technologies GmbH και κυκλοφορούν στο εμπόριο από την εταιρία Fa. Spitzner (Fieback και Lindenberg 2005). Λόγω της απελευθέρωσης θερμότητας για 2 έως 3 ώρες, η θερμική ενέργεια δεν φθάνει μόνο στο δέρμα αλλά και σε βαθύτερα μέρη του σώματος[20].



Εικόνα 9: Μαξιλάρια θέρμανσης για διαφορετικές χρήσεις

7.3 Εφαρμογές στα κτίρια[21]

7.3.1 Γυψοσανίδες με PCM

Οι γυψοσανίδες με PCM θεωρούνται ότι είναι μια αποτελεσματική και λιγότερο δαπανηρή μέθοδος για την αποθήκευση ηλιακής θερμότητας στα κτίρια. Ουσιαστικά πρόκειται για PCM ενσωματωμένα σε πλάκες γύψου, σοβά ή άλλες κτιριακές κατασκευές. Τα θερμικά χαρακτηριστικά των γυψοσανίδων με PCM προσεγγίζουν κατά πολύ αυτά των PCM, και όταν μια τέτοιου είδους γυψοσανίδα κοπεί, μεγαλύτερη συγκέντρωση PCM απλώνεται στο εξωτερικό τρίτο επίπεδο του πάχους της γυψοσανίδας κοντά σε κάθε μέτωπο λόγω της διαδικασίας της διάχυσης.

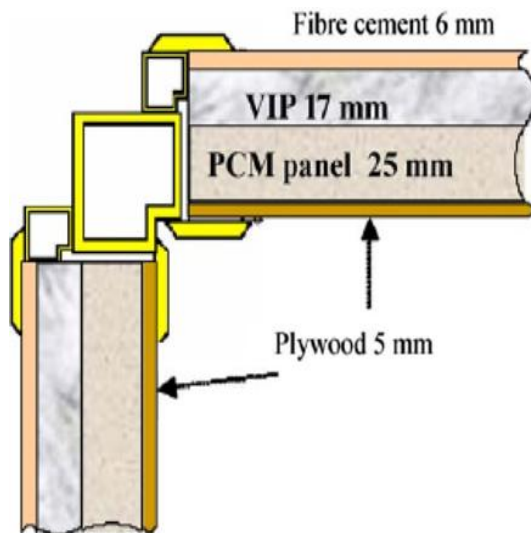
Ο Scalat έκρινε ότι χρησιμοποιώντας γυψοσανίδες με PCM μπορούμε να διατηρήσουμε τη θερμοκρασία ενός δωματίου μέσα στο εύρος θερμοκρασιών που παρέχουν άνεση στον ανθρώπινο οργανισμό για μεγαλύτερο χρονικό διάστημα μετά τη διακοπή της λειτουργίας ενός συστήματος θέρμανσης ή ψύξης. Ο Athienitis χρησιμοποίησε μια γυψοσανίδα εμποτισμένη με PCM σε έναν άμεσου κέρδους υπαίθριο χώρο δοκιμών για να διερευνήσει τη θερμική απόδοση που παρουσιάζουν οι γυψοσανίδες με PCM σε παθητικά ηλιακά κτίρια. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι η θερμοκρασία του δωματίου μπορεί να μειωθεί έως και 4°C κατά τη διάρκεια της ημέρας. Ο Neeper χρησιμοποίησε γυψοσανίδες εμποτισμένες με λιπαρά οξέα και κεριά παραφινών και εξέτασε την ικανότητα αποθήκευσης θερμότητας υπό την ημερήσια μεταβολή της θερμοκρασίας του δωματίου και του PCM χωρίς να λάβει υπόψη του την απορροφούμενη ακτινοβολία. Η έρευνα του έδειξε ότι όταν η θερμοκρασία τήξης του PCM βρίσκεται κοντά στη μέση θερμοκρασία του δωματίου επιτυγχάνεται η μέγιστη ημερήσια αποθήκευση θερμότητας, ενώ μειώνεται η

ημερήσια αποθήκευση θερμότητας στην περίπτωση που η αλλαγή φάσης πραγματοποιείται σε ένα εύρος θερμοκρασιών.

Προκειμένου να αξιολογηθεί η ικανότητα του PCM να σταθεροποιήσει τη θερμοκρασία του εσωτερικού περιβάλλοντος όταν υπάρχουν μεταβολές στην εξωτερική θερμοκρασία και ηλιακή ακτινοβολία, ο Kuznik σχεδίασε μια πειραματική διάταξη MINIBAT χρησιμοποιώντας μια μπαταρία 12 προβολέων για να προσομοιώσει την επίδραση της ηλιακής ακτινοβολίας, και κατέληξε στο συμπέρασμα ότι οι γυψοσανίδες με PCM μπορούν να μειώσουν τις διακυμάνσεις της θερμοκρασίας του αέρα του δωματίου και να ενισχύσουν τη φυσική συναγωγή αναμιγνύοντας τον αέρα ώστε να αποφευχθούν θερμικές διαστρωματώσεις. Οι Kuznik και Virgone εξέτασαν επίσης δύο πανομοιότυπους θαλάμους δοκιμών σε δύο περιβάλλοντα όπου οι εξωτερικές θερμοκρασίες εξελίσσονταν διαφορετικά, θερμαίνοντας και ψύχοντας βηματικά με διάφορους ρυθμούς και θεωρώντας ότι η θερμοκρασία μεταβάλλεται ημιτονοειδώς με το χρόνο κατά τη διάρκεια του 24ώρου. Τελικά διαπίστωσαν ότι δεν υπήρχε χρονική υστέρηση στον τρόπο με τον οποίο εξελίσσονταν η εξωτερική και η εσωτερική θερμοκρασία καθώς και ότι η μέγιστη τιμή της εξωτερικής θερμοκρασίας στο θάλαμο ήταν μειωμένη.

Ο Lv κατασκεύασε ένα συνηθισμένο δωμάτιο, καθώς και ένα δωμάτιο με γυψοσανίδες PCM στα βορειοανατολικά της Κίνας, και βρήκε ότι οι γυψοσανίδες PCM μπορούν να μετριάσουν τη θερμοκρασιακή διακύμανση του αέρα στο εσωτερικό του δωματίου και να μειώσουν τη μεταφορά θερμότητας προς το εξωτερικό περιβάλλον ώστε να διατηρήσουν τον εσωτερικό χώρο ζεστό. Πρόσφατα, ο Kuznik χρησιμοποίησε γυψοσανίδες από Dupont de Nemours PCM για την ανακαίνιση ενός κτιρίου και διαπίστωσε μετά από μελέτη ενός χρόνου ότι ήταν πραγματικά αποτελεσματικό όταν η εξωτερική θερμοκρασία ήταν διαφορετική από τη θερμοκρασία τήξης του PCM.

Κάποιοι ερευνητές έχουν αναφέρει ότι η χρήση πάνελ μόνωσης κενού (vacuum isolation panel- VIP) σε γυψοσανίδα μπορεί να μειώσει τις θερμικές απώλειες και να βελτιώσει την αποδοτικότητα των κτιρίων με ελαφρές κατασκευές. Δύο πειραματικές διατάξεις κατασκευάστηκαν από τον Ahmad και κάθε μία αποτελούνταν από έναν υαλοπίνακα και πέντε αδιαφανές τζάμια μονωμένα με VIP. Η μία διάταξη ήταν εξοπλισμένη με πέντε πάνελ PCM. Η δομή της γυψοσανίδας PCM και της μόνωσης VIP φαίνεται στην εικόνα 10. Η μέγιστη τιμή της θερμοκρασιακής διακύμανσης μέσα στη διάταξη με τα πάνελ PCM ήταν μειωμένη κατά 20°C. Έτσι το χειμώνα αυτό είχε ως αποτέλεσμα την αποτροπή αρνητικών θερμοκρασιών μέσα στο χώρο. Επίσης, διαπίστωσαν ότι τα πάνελ PCM παρουσιάζουν καλή θερμοαποθηκευτική ικανότητα ακόμη και μετά από 480 κύκλους φόρτισης.



Εικόνα 10: Δομή γυψοσανίδας με PCM και μόνωση VIP

7.3.2 Τοίχοι PCM

Μία άλλη μέθοδο για την εφαρμογή των PCM στις κτιριακές κατασκευές είναι η ενσωμάτωσή του στο μπετόν ή το τσιμέντο. Ο Hawes έχει αναφέρει ότι το τροποποιημένο σκυρόδεμα και οι τεχνικές ενσωμάτωσης PCM επηρεάζουν σε μεγάλο βαθμό την ικανότητα αποθήκευσης θερμότητας όπως προέκυψε μετά από μελέτες που έγιναν στη θερμική επίδοση των PCM διαφορετικών τύπων σκυροδέματος. Εντούτοις, η δύναμη του σκυροδέματος μειώνεται σημαντικά από την εφαρμογή των PCM. Ο Cabeza μελέτησε ένα νέο καινοτόμο είδος σκυροδέματος με PCM προκειμένου να αναπτυχθεί ένα προϊόν το οποίο δεν θα επηρεάζει τη μηχανική αντοχή των τοίχων από μπετόν. Συγκρότησε δύο πραγματικού μεγέθους θαλάμους σκυροδέματος για να μελετήσει τη πιθανότητα χρησιμοποίησης μικροκάψουλων PCM στο μπετόν. Διαπίστωσε ότι σε αυτή την περίπτωση η αντοχή του σκυροδέματος σε θλίψη είναι πάνω από 25MPa και σε εφελκυσμό πάνω από 6MPa χωρίς να διαφοροποιούνται τα αποτελέσματα για το PCM μετά από έξι μήνες λειτουργίας. Ο Baetens ανέφερε ότι η ενίσχυση του μπετόν των κτιρίων έχει καλύτερα αποτελέσματα από τη χρήση γυψοσανίδων με PCM, αλλά το μεγάλο κόστος τους αποτελεί σημαντικό εμπόδιο.

7.3.3 Δάπεδα και οροφές παθητικών ηλιακών συστημάτων θέρμανσης

Έρευνες σχετικά με τη χρήση των PCM σε δάπεδα και οροφές παθητικών ηλιακών συστημάτων έχουν διεξαχθεί τα τελευταία χρόνια. Ο Xu χρησιμοποίησε ένα σταθερού σχήματος δάπεδο PCM σε παθητικά ηλιακά κτίρια και ανέπτυξε ένα μοντέλο για να αναλύσει τον τρόπο με τον οποίο επηρεάζεται η θερμική απόδοση από διάφορους παράγοντες, όπως το πάχος του στρώματος του PCM, η θερμοκρασία τήξης, η θερμότητα σύντηξης και η θερμική αγωγιμότητα του PCM. Απέδειξε ότι η θερμότητα σύντηξης και η θερμική αγωγιμότητα του PCM θα πρέπει να είναι

μεγαλύτερη από 120kJ/kg και 0,5W/m K αντίστοιχα και το πάχος της σταθερού σχήματος πλάκας PCM δεν θα πρέπει να ξεπερνά τα 20mm.

Οι Pasupathy και Velraj μελέτησαν την επίδραση ενός πάνελ PCM σε οροφή κτιρίου όσον αφορά τη θέση και το πάχος. Συμπεράναν ότι αν ενσωματωθεί στην οροφή ένα διπλό στρώμα PCM θα περιοριστούν οι διακυμάνσεις της θερμοκρασίας του αέρα του εσωτερικού χώρου και αυτή η λύση δίνει καλύτερα αποτελέσματα όλες τις εποχές.

7.3.4 Παντζούρια- παραθυρόφυλλα

Αρχικά, ο Mehling παρουσίασε τη μελέτη του στο 8^ο Συνέδριο Εμπειρογνομώνων με θέμα τις Καινοτόμες Τεχνολογίες PCM. Συγκεκριμένα, ανέφερε ότι η μέγιστη θερμοκρασία χρησιμοποιώντας σκίαση καθυστερείται κατά 3 ώρες και η θερμοκρασία του δωματίου μειώνεται κατά 2°C με την εφαρμογή των παραθυρόφυλλων από PCM. Στην εικόνα 11 φαίνεται μια τέτοια εφαρμογή.

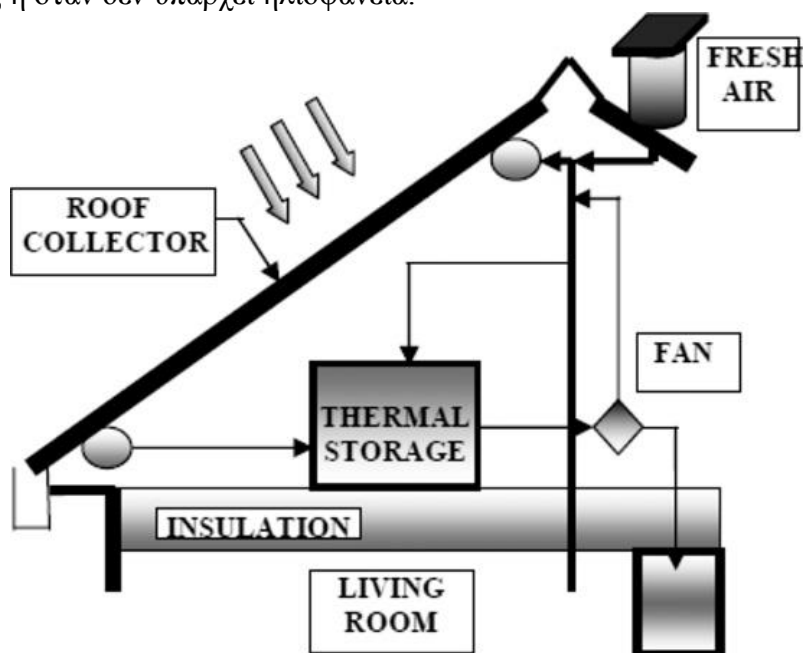


Εικόνα 11: Παραθυρόφυλλα PCM

Τα ενεργητικά συστήματα θέρμανσης και νυχτερινής ψύξης χρησιμοποιούν ηλεκτρικό ή μηχανολογικό εξοπλισμό προκειμένου να αποθηκεύσουν θερμότητα για μελλοντική χρήση ή να προκληθεί η απαραίτητη κυκλοφορία του αέρα με σκοπό τον εξαερισμό ή την ψύξη του χώρου. Στις εφαρμογές των κτιρίων, όπως γίνεται κατανοητό από όσα έχουν αναφερθεί μέχρι τώρα, τα PCM ενσωματώνονται στις γυψοσανίδες, στους τοίχους, στα πατώματα, στις οροφές και στα παντζούρια των κτιρίων.

7.3.5 Οροφές με PCM για ενεργητική θέρμανση και ψύξη

Οι σανίδες οροφής με ενσωματωμένα PCM σε συστήματα κλιματισμού διαδραματίζουν σημαντικό ρόλο στον έλεγχο των μέγιστων φορτίων. Μια ερευνητική ομάδα του Πανεπιστημίου της Νότιας Αυστραλίας είχε αναπτύξει μια οροφή με σύστημα αποθήκευσης της ηλιακής θερμότητας με αέρα όπως αυτό που φαίνεται στην εικόνα 12. Η μονάδα αποθήκευσης λανθάνουσας θερμότητας, στην οποία υπάρχει μια πλάκα σιδήρου που χρησιμεύει ως ηλιακός συλλέκτης, αποθηκεύει θερμότητα κατά τη διάρκεια της μέρας και παρέχοντάς τη κατά τη διάρκεια της νύχτας ή όταν δεν υπάρχει ηλιοφάνεια.

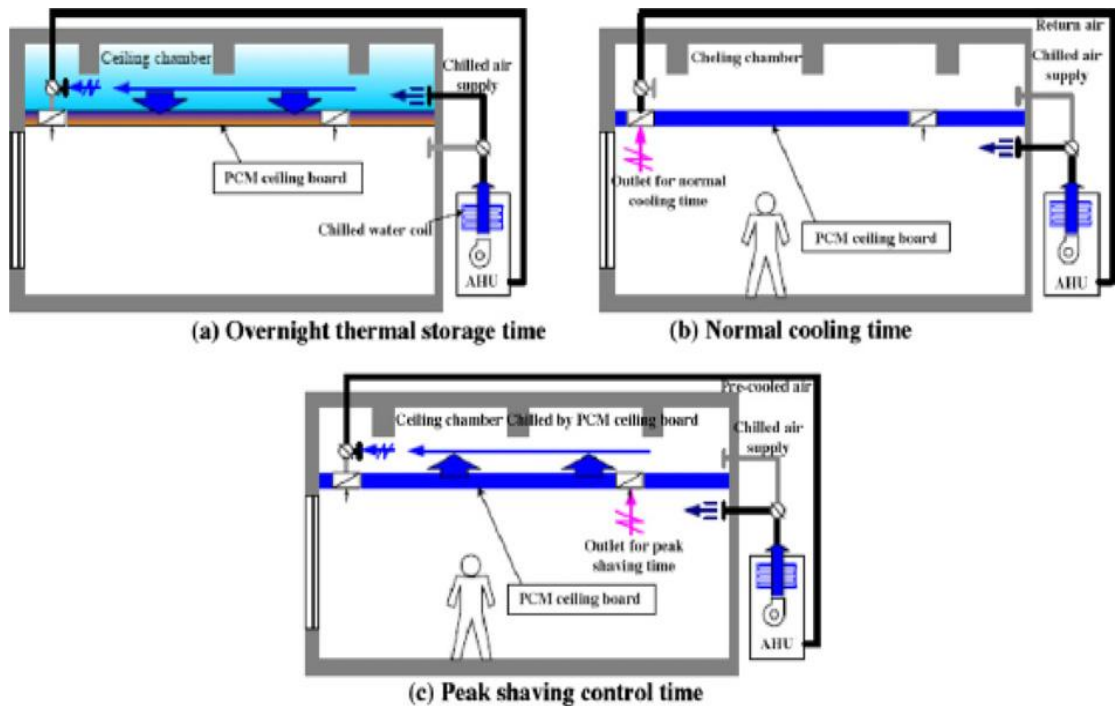


Εικόνα 12: Σύστημα αποθήκευσης ηλιακής θερμικής ενέργειας με αέρα

Οι Kondo και Iwamoto σχεδίασαν σανίδες οροφής μέσα στις οποίες ενσωμάτωσαν μικροκάψουλες PCM για κτίριο γραφείων. Το σχέδιο αυτό του συστήματος απεικονίζεται στο σχήμα 13. Κατά τη διάρκεια της νύχτας, ο δροσερός αέρας από την κεντρική κλιματιστική μονάδα με μειωμένο συντελεστή ηλεκτρικής ενέργειας ρέει στο χώρο της οροφής και ψύχει τις πλάκες PCM της οροφής. Κατά τη διάρκεια της ώρας κανονικής ψύξης, ο αέρας από την κλιματιστική συσκευή ρέει κατευθείαν στο δωμάτιο. Ενώ, κατά τη διάρκεια των μέγιστων φορτίων ο αέρας από το δωμάτιο επιστρέφει στην κλιματιστική συσκευή μέσω του χώρου της οροφής. Καθώς ο αέρας αυτός περνά μέσα από τις πλάκες PCM της οροφής, ο ζεστός αέρας επιστρέφοντας από το δωμάτιο έχει προηγουμένως στο δρόμο της επιστροφής προς την κλιματιστική συσκευή. Έτσι το φορτίο της κλιματιστικής συσκευής μειώνεται κατά την περίοδο αιχμής. Το μόνο ίσως μειονέκτημα που παρουσιάζεται είναι ότι εξαιτίας της αναφλεξιμότητάς τους οι πλάκες οροφής απαιτούν βελτίωση.

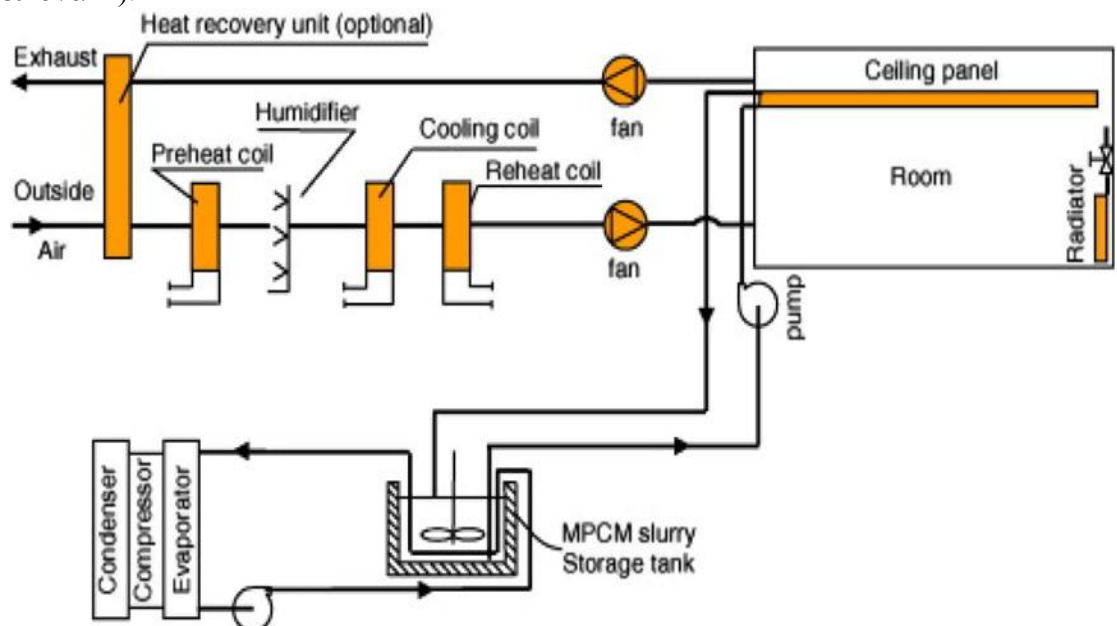
Οι Koschenz και Lehmann πρότειναν μια νέα ιδέα για θερμικά ενεργητικά πάνελ οροφής σε ανακαινισμένα κτίρια. Στην περίπτωση αυτή, το μίγμα των μικροκάψουλων PCM και του γύψου τοποθετείται μέσα σε δίσκο από φύλλα χάλυβα εξασφαλίζοντας τη μηχανική σταθερότητα του πάνελ. Ένα σύστημα τριχοειδών σωλήνων νερού ελέγχει τη θερμική μάζα. Μετά από τη διεξαγωγή δοκιμών σχετικά

με τη θερμική απόδοση του συστήματος, συμπεράναν ότι ένα στρώμα μικροκάψουλων PCM πάχους μόλις 5cm ήταν αρκετό για να διατηρήσει τη θερμοκρασία σε τιμή που προσφέρει άνεση στους εργαζόμενους του γραφείου.



Εικόνα 13: Σύστημα σανίδων οροφής με PCM

Μια άλλη προτεινόμενη εφαρμογή είναι αυτή των μικροκάψουλων πολτοποιημένων PCM σε συστήματα ψύξης οροφών. Οι μικροκάψουλες πολτοποιημένων PCM λειτουργούν ως μέσα μεταφοράς και αποθήκευσης θερμότητας. Τα χαρακτηριστικά της ροής και της μεταφοράς θερμότητας αυτών έχουν διερευνηθεί τα τελευταία χρόνια. Οι Wang και Niu σχεδίασαν ένα συνδυασμό συστήματος ψύξης οροφής και αποθήκευσης με μικροκάψουλες πολτοποιημένου PCM (εικόνα14).



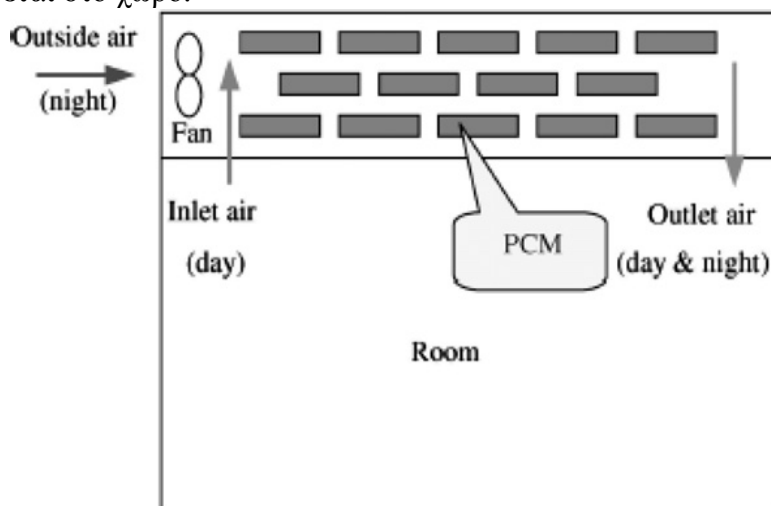
Εικόνα 14: Σύστημα ψύξης οροφής με δεξαμενή μικροκάψουλων πολτοποιημένων PCM

7.3.6 Ενδοδαπέδια συστήματα θέρμανσης με PCM

Τα ενδοδαπέδια συστήματα θέρμανσης φορτίζονται κατά τη διάρκεια της νύχτας με φθηνή ηλεκτρική ενέργεια και αποδίδουν τη θερμότητα που αποθήκευσαν κατά τη διάρκεια της ημέρας. Η μετατόπιση της κατανάλωσης ενέργειας από τις περιόδους αιχμής σε περιόδους εκτός αιχμής θα προσφέρει σημαντικά οικονομικά οφέλη. Ο Lin εισήγαγε ένα σύστημα ενδοδαπέδιας θέρμανσης πλάκες σταθερού σχήματος PCM και χωρίς αγωγούς παροχής αέρα, η οποία είναι μια πολύ καλή και εφικτή εφαρμογή.

7.3.7 Ψύξη κατά τη διάρκεια της νύχτας

Η φυσική ψύξη είναι μια έννοια που αναπτύχθηκε για εφαρμογές κλιματισμού, στις οποίες η ψύξη συλλέγεται κατά τη διάρκεια της νύχτας από τον ατμοσφαιρικό αέρα και αποδίδεται στο δωμάτιο κατά τις πιο ζεστές ώρες της ημέρας. Οι Vakilatojjar και Saman ανέπτυξαν ένα μοντέλο για να αναλύσουν τις εφαρμογές κλιματισμού στα συστήματα αποθήκευσης με αλλαγή φάσης. Αυτοί διαπίστωσαν ότι μικρότερα κενά αέρος και λεπτότερες πλάκες PCM μπορούν να προσφέρουν καλύτερη θερμική απόδοση. Ο Kang πρότεινε ένα νέο είδος νυχτερινού εξαερισμού με σύστημα αποθήκευσης PCM συσκευασμένης κλίνης (Night Ventilation with PCM Packed Bed Storage (NVP) system), όπως φαίνεται στην εικόνα 15. Τη νύχτα, ο εξωτερικός αέρας διοχετεύεται μέσω του συστήματος αποθήκευσης λανθάνουσας θερμότητας για να ψύξουν τα PCM, ενώ κατά τη διάρκεια της μέρας η δροσιά αποδίδεται στο χώρο.



Εικόνα 15: Σχηματική αναπαράσταση συστήματος NVP

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8^ο

ΘΕΩΡΗΤΙΚΗ ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΗ ΑΛΛΑΓΗΣ ΦΑΣΗΣ ΜΕ ΤΗ ΜΕΘΟΔΟ ΤΗΣ ΕΝΕΡΓΟΥ ΘΕΡΜΟΧΩΡΗΤΙΚΟΤΗΤΑΣ

8.1 Εισαγωγή

Όπως έχει ήδη γίνει κατανοητό από την ανάλυση που έγινε σε προηγούμενα κεφάλαια, η μεταφορά θερμότητας στα PCM είναι αρκετά πιο πολύπλοκη σε σύγκριση με τα υπόλοιπα υλικά. Οι τεχνικές επίλυσης που χρησιμοποιούνται είναι κυρίως οι μέθοδοι πεπερασμένων στοιχείων και πεπερασμένων διαφορών. Όμως, κατά την επίλυση του προβλήματος είναι απαραίτητη η χρήση ενός μοντέλου προσομοίωσης της αλλαγής φάσης. Τα πιο σημαντικά μοντέλα που έχουν αναπτυχθεί για το σκοπό αυτό είναι η Μέθοδος της Ενθαλπίας και η Μέθοδος της Ενεργού Θερμοχωρητικότητας. Η τελευταία είναι η πιο εύκολα εφαρμόσιμη μέθοδος, αφού ακολουθεί τη συνήθη διαδικασία αριθμητικής επίλυσης της εξίσωσης της ενέργειας, θεωρώντας ότι η θερμοχωρητικότητα του PCM κατά τη διάρκεια της αλλαγής φάσης είναι μια συνάρτηση της θερμοκρασίας. Η μοναδική δυσκολία της μεθόδου είναι η επιλογή της κατάλληλης συνάρτησης της ενεργού θερμοχωρητικότητας $C_{p,eff}(T)$. Στο κεφάλαιο αυτό θα μελετήσουμε τις διάφορες σχέσεις που έχουν προταθεί για την ενεργό θερμοχωρητικότητα.

8.2 Σχέσεις της ενεργού θερμοχωρητικότητας συναρτήσει της θερμοκρασίας

Κατά τη διάρκεια της αλλαγής φάσης η θερμοχωρητικότητα του PCM μπορεί να υπολογιστεί από τις εξισώσεις που δόθηκαν στο κεφάλαιο της προσομοίωσης αλλαγής φάσης. Για λόγους πληρότητας, οι σχέσεις αυτές παρατίθενται παρακάτω:

- Συνάρτηση βηματικής μορφής

$$c_{eff} = \begin{cases} c_s & (T \leq T_{sol}) \\ c_f + \frac{L}{T_{liq} - T_{sol}} & (T_{sol} \leq T \leq T_{liq}) \\ c_l & (T > T_{liq}) \end{cases} \quad (1)$$

όπου c_f είναι η θερμοχωρητικότητα κατά τη διάρκεια διεξαγωγής της στερεοποίησης, η οποία ορίζεται από τη σχέση $c_f = (1 - f_l)c_s + f_l c_l$. Το f_l είναι το ποσοστό της υγρής φάσης του υλικού και θεωρείται ότι μεταβάλλεται γραμμικά με τη θερμοκρασία (δηλαδή $f_l = [T - T_{sol}] / [T_{liq} - T_{sol}]$). Επίσης, οι θερμοκρασίες T_{sol} και T_{liq} είναι οι θερμοκρασίες στην γραμμή πλήρους στερεοποίησης (solidus) και στην γραμμή πλήρους τήξης (liquidus) του διαγράμματος αλλαγής φάσεων αντίστοιχα. Τέλος, L είναι η λανθάνουσα θερμότητα, ενώ τα c_s και c_l είναι οι θερμοχωρητικότητες του υλικού στη στερεή και την υγρή κατάσταση αντίστοιχα[15].

- Συνεχής Συνάρτηση

$$c_{eff} = c_s + (c_l - c_s) \cdot \frac{1}{1 + e^{-\alpha(T-T_f)}} + \frac{L \cdot \alpha}{e^{-\alpha(T-T_f)} + e^{\alpha(T-T_f)} + 2} \quad (2)$$

όπου α είναι μία παράμετρος της σιγμοειδούς συνάρτησης και η οποία για ισόθερμη αλλαγή φάσης παίρνει τιμές από 20 έως 60, ενώ για αλλαγή φάσης σε ένα διάστημα θερμοκρασιών η τιμή της είναι κοντά στο 4 και 5. Επίσης, T_f είναι η θερμοκρασία στερεοποίησης[15].

- Σχέση Gaussian

$$C_{eff} = C_s + \alpha e^{-0.5\left(\frac{T-T_m}{b}\right)^2} \quad (3)$$

με C_s τη θερμοχωρητικότητα του υλικού στη στερεή φάση, α το συνολικό ποσό της λανθάνουσας θερμότητας, T_m τη θερμοκρασία τήξης του υλικού και b το πλάτος της περιοχής αλλαγής φάσης[16].

Εκτός από τις παραπάνω συναρτήσεις έχουν προταθεί ακόμη τέσσερις με καμπύλες $C_{p,eff}(T)$ απλού γεωμετρικού σχήματος[22]. Στις συναρτήσεις αυτές για να υπολογίσουμε την ενεργό θερμοχωρητικότητα είναι απαραίτητο να γνωρίζουμε το ποσό H της θερμότητας αλλαγής φάσης, τις θερμοκρασίες T_s και T_l στο τέλος της στερεής και της υγρής κατάστασης αντίστοιχα, καθώς και τις θερμοχωρητικότητες της στερεής C_{ps} και της υγρής φάσης C_{pl} . Οι τέσσερις συναρτήσεις είναι οι εξής:

- Τριγωνική Συνάρτηση

Μία αναλυτική έκφραση για το τμήμα της καμπύλης 12 (εικόνα 1(a)) γράφεται ως εξής:

$$\left[C_{p,eff}(T) - C_{ps} \right] / (T - T_s) = (C_{p,max} - C_{ps}) / (T_c - T_s) \quad (4)$$

όπου $T_c = (T_l + T_s) / 2$ είναι η θερμοκρασία στο μέσο του θερμοκρασιακού διαστήματος αλλαγής φάσης του PCM και $C_{p,max}$ είναι η τιμή της ενεργού θερμοχωρητικότητας στη θερμοκρασία $T = T_c$. Το εμβαδόν της περιοχής που βρίσκεται κάτω από το τμήμα 12 της καμπύλης ισούται με το μισό του ποσού της θερμότητας που είναι απαραίτητο για την αλλαγή φάσης, δηλαδή:

$$H/2 = (C_{p,max} + C_{ps})(T_c - T_s)/2 \quad (5)$$

Αντικαθιστώντας το $C_{p,max}$ από την εξίσωση (5) στην εξίσωση (4), προκύπτει η συνάρτηση της $C_{p,eff}(T)$ για το θερμοκρασιακό διάστημα $T_s \leq T \leq T_c$:

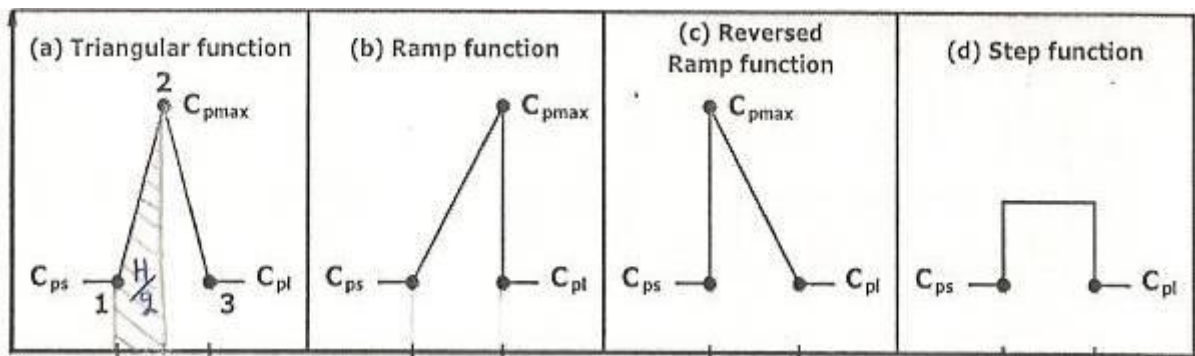
$$C_{p,eff}(T) = 4(H - bC_{ps})(T - T_s)/b^2 + C_{ps} \quad (6)$$

Όπου $b = T_l - T_s$ είναι το πλάτος της περιοχής αλλαγής φάσης. Ακολουθώντας την ίδια διαδικασία προκύπτει και η συνάρτηση της $C_{p,eff}(T)$ όταν $T_c \leq T \leq T_l$:

$$C_{p,eff}(T) = 4(bC_{pl} - H)(T - T_s - b/2)/b^2 + 2H/b - C_{pl} \quad (7)$$

Δηλαδή η τριγωνική συνάρτηση $C_{p,eff}(T)$ είναι:

$$C_{p,eff}(T) = \begin{cases} 4(H - bC_{ps})(T - T_s)/b^2 + C_{ps} & \text{για } T_s \leq T \leq T_c \\ 4(bC_{pl} - H)(T - T_s - b/2)/b^2 + 2H/b - C_{pl} & \text{για } T_c \leq T \leq T_l \end{cases} \quad (8)$$



Εικόνα 1: Συναρτήσεις $C_p(T)$ απλών γεωμετρικών σχημάτων[22]

- Συνάρτηση Κεκλιμένου Επιπέδου

Η έκφραση της ενεργού θερμοχωρητικότητας για την καμπύλη με σχήμα κεκλιμένου επιπέδου (εικόνα 1(b)) που προκύπτει ακολουθώντας την παραπάνω διαδικασία, είναι η ακόλουθη:

$$C_{p,eff}(T) = 2(H - bC_{ps})(T - T_s)/b^2 + C_{ps}, \quad T_s \leq T \leq T_l \quad (9)$$

- Αντίστροφη Συνάρτηση Κεκλιμένου Επιπέδου

Ομοίως, η συνάρτηση της $C_{p,eff}(T)$ προκύπτει (εικόνα 1(c)):

$$C_{p,eff}(T) = 2(bC_{pl} - H)(T - T_s)/b^2 + 2H/b - C_{pl}, \quad T_s \leq T \leq T_l \quad (10)$$

- Βηματική Συνάρτηση

Στην περίπτωση αυτή (εικόνα 1(d)) είναι φανερό ότι η συνάρτηση της ενεργού θερμοχωρητικότητας θα είναι:

$$C_{p,eff}(T) = H/b, \quad T_s \leq T \leq T_l \quad (11)$$

Επιπλέον, για τον υπολογισμό της ενεργού θερμοχωρητικότητας έχουν προταθεί και αναλυτικές εκφράσεις συναρτήσεων της θερμοκρασίας. Χρησιμοποιώντας οι κ. Κραββαρίτης, κ. Αντωνόπουλος, κ. Τζιβανίδης τις μετρήσεις και τις καμπύλες θερμοκρασίας-χρόνου που προέκυψαν ύστερα από εφαρμογή της Μεθόδου Θερμικής Καθυστέρησης (Thermal Delay Method, η οποία αποτελεί βελτίωση της μεθόδου T-history για τον προσδιορισμό των ιδιοτήτων των PCM) κατά την ψύξη κάποιων PCM, όπως της ελληνικής παραφίνης και των PCM με εμπορικές ονομασίες RT20, RT27, RT58 και SP25A8, κατέληξαν από τα πειραματικά αυτά δεδομένα σε καμπύλες της ενεργού θερμοχωρητικότητας συναρτήσεων της θερμοκρασίας. Οι καμπύλες αυτές $C_{p,eff} - T$ μετά από εκτεταμένες δοκιμές προσεγγίστηκαν με πολυωνυμικές εκφράσεις $C_{p,eff}(T)$. Για την καλύτερη προσέγγιση των καμπυλών χρησιμοποιούνται τέσσερις διαφορετικές συναρτήσεις για κάθε PCM χωρίζοντας το θερμοκρασιακό εύρος αλλαγής φάσης σε τέσσερα υποδιαστήματα. Οι συναρτήσεις αυτές προσεγγίζουν σε ποσοστό μεγαλύτερο του 99% τις καμπύλες των RT20, RT27 και RT58, καθώς και σε ποσοστό μεγαλύτερο του 98% τις καμπύλες του SP25A8 και της ελληνικής παραφίνης[23]. Οι αναλυτικές συναρτήσεις για καθένα PCM δίνονται στη συνέχεια:

a) Για την ελληνική παραφίνη:

$$C_{p,eff}(T) = -238826.7515 + 25234.88721T - 1066.214192T^2 + 22.51889622T^3 - 0.2377544057T^4 + 0.001003917218T^5 \quad (12)$$

για $50^\circ C \leq T \leq 54.5^\circ C$

$$C_{p,eff}(T) = 474815.4706 - 17443.30321T + 160.2106051T^2 \quad (13)$$

για $54.5^\circ C < T \leq 55.1^\circ C$

$$C_{p,eff}(T) = 428651.7876 - 15408.60663T + 138.4803961T^2 \quad (14)$$

για $55.1^\circ C < T \leq 55.7^\circ C$

$$C_{p,eff}(T) = 613200.0901 - 40671.49665T + 1011.420754T^2 - 11.17652292T^3 + 0.04630473077T^4 \quad (15)$$

για $55.7^\circ C < T \leq 58^\circ C$

b) Για το RT20:

$$C_{p,eff}(T) = 444.4711352 - 170.5210626T + 25.80658991T^2 - 1.912462169T^3 + 0.06910480624T^4 - 0.0009667426392T^5 \quad (16)$$

για $15^\circ C \leq T \leq 19.5^\circ C$

$$C_{p,eff}(T) = 5529.086311 - 565.4394794T + 14.50378915T^2 \quad (17)$$

για $19.5^\circ C < T \leq 20.5^\circ C$

$$C_{p,eff}(T) = 3780.001949 - 342.8478233T + 7.797040983T^2 \quad (18)$$

για $20.5^\circ C < T \leq 22^\circ C$

$$C_{p,eff}(T) = 3735.906512 - 536.9879458T + 28.98735267T^2 - 0.6959772441T^3 + 0.006270432248T^4 \quad (19)$$

για $22^\circ C < T \leq 26^\circ C$

c) Για το RT27:

$$C_{p,eff}(T) = -329.5000062 + 106.3162953T - 13.35423683T^2 + 0.8223480775T^3 - 0.02488671396T^4 + 0.0002972388922T^5 \quad (20)$$

για $22^\circ C \leq T \leq 25^\circ C$

$$C_{p,eff}(T) = 9542.790195 - 774.7503271T + 15.74031481T^2 \quad (21)$$

για $25^\circ C < T \leq 26.8^\circ C$

$$C_{p,eff}(T) = 41611.7679 - 3023.692869T + 54.96396748T^2 \quad (22)$$

για $26.8^\circ C < T \leq 27.5^\circ C$

$$C_{p,eff}(T) = 31155.44075 - 3820.483549T + 175.7678837T^2 - 3.594806096T^3 + 0.02757236338T^4 \quad (23)$$

για $27.5^\circ C < T \leq 31^\circ C$

d) Για το RT58:

$$C_{p,eff}(T) = -791594.7437 + 79417.20492T - 3183.473369T^2 + 63.73552955T^3 - 0.6373319868T^4 + 0.002546573375T^5 \quad (24)$$

για $53^\circ C \leq T \leq 56.3^\circ C$

$$C_{p,eff}(T) = 202700.389 - 7165.082407T + 63.32577145T^2 \quad (25)$$

για $56.3^\circ C < T \leq 57.6^\circ C$

$$C_{p,eff}(T) = 157105.6193 - 5360.640404T + 45.73510252T^2 \quad (26)$$

για $57.6^\circ C < T \leq 58.5^\circ C$

$$C_{p,eff}(T) = 719366.1788 - 45914.34448T + 1099.127713T^2 - 11.69559203T^3 + 0.04667380471T^4 \quad (27)$$

για $58.5^\circ C < T \leq 62^\circ C$

e) Για το SP25A8:

$$C_{p,eff}(T) = -5822.7083 + 1559.960873T - 166.178906T^2 + 8.806172538T^3 - 0.2322802438T^4 + 0.002441877714T^5 \quad (28)$$

για $22^\circ C \leq T \leq 23.8^\circ C$

$$C_{p,eff}(T) = 30643.84674 - 2584.495777T + 54.51400097T^2 \quad (29)$$

για $23.8^\circ C < T \leq 24.5^\circ C$

$$C_{p,eff}(T) = 2456.776607 - 177.5933256T + 3.228251256T^2 \quad (30)$$

για $24.5^\circ C < T \leq 27.2^\circ C$

$$C_{p,eff}(T) = -3900.417315 + 553.0906948T - 28.64445051T^2 + 0.6468310842T^3 - 0.005396817351T^4 \quad (31)$$

για $27.2^\circ C < T \leq 32^\circ C$

8.3 Ιδιότητες των προς μελέτη υλικών αλλαγής φάσης

Κατά τη μελέτη των προσεγγιστικών σχέσεων της ενεργού θερμοχωρητικότητας $C_{p,eff}(T)$, θα χρησιμοποιηθούν πέντε διαφορετικά PCM. Αυτά θα είναι η ελληνική παραφίνη Gr. Paraffin και οι παραφίνες με εμπορικές ονομασίες RT20, RT27, RT58 και SP25A8.

Η ελληνική παραφίνη Gr. Paraffin δεν έχει απολύτως σταθερή σύνθεση και χρησιμοποιείται κυρίως στην παραγωγή κεριών. Όπως προκύπτει από τη βιβλιογραφία οι τιμές των ιδιοτήτων της, οι οποίες είναι απαραίτητες για τον υπολογισμό της $C_{p,eff}(T)$ που θα γίνει στη συνέχεια, φαίνονται στον παρακάτω πίνακα:

Πίνακας 1: Ιδιότητες της ελληνικής παραφίνης[23]

	$H(kJ/kg)$	$T_s(^{\circ}C)$	$T_l(^{\circ}C)$	$c_{ps}(kJ/kg \cdot K)$	$c_{pl}(kJ/kg \cdot K)$
Gr. Paraffin	136.5	50	58	2.7	4.4

Τα υλικά αλλαγής φάσης της εταιρίας RUBITHERM[®] των οποίων η εμπορική ονομασία αρχίζει με RT λόγω της υψηλής καθαρότητας και της ειδικής σύστασής τους παρουσιάζουν εξαιρετική ικανότητα αποθήκευσης ενέργειας σε ένα αρκετά μικρό εύρος θερμοκρασιών. Εκτός από τις υψηλές τιμές της θερμοχωρητικότητας, αυτά τα PCM έχουν μεγάλη διάρκεια ζωής και σταθερή απόδοση κατά τη διάρκεια αρκετών δεκάδων χιλιάδων κύκλων φόρτισής τους. Επίσης, είναι χημικά αδρανή και φιλικά προς το περιβάλλον, μη τοξικά και 100% ανακυκλώσιμα[24]. Οι τιμές των ιδιοτήτων καθενός από αυτά που θα

χρησιμοποιηθούν κατά τον προσδιορισμό της $C_{p,eff}(T)$ υπάρχουν στον πίνακα που ακολουθεί:

Πίνακας 2: Ιδιότητες των RT20, RT27 και RT58 [23]

	$H(kJ/kg)$	$T_s(^{\circ}C)$	$T_l(^{\circ}C)$	$c_{ps}(kJ/kg \cdot K)$	$c_{pl}(kJ/kg \cdot K)$
RT20	132.1	15	26	1.9	2.5
RT27	167.4	22	31	2.0	2.3
RT58	166.1	53	62	1.9	2.6

Τέλος, τα υλικά αλλαγής φάσης με εμπορική ονομασία RUBITHERM[®] SP χρησιμοποιούνται κατά κύριο λόγο σε συστήματα ενεργητικής και παθητικής ψύξης και θέρμανσης, όπως για παράδειγμα σε κλιματιστικές συσκευές, σε οροφές και τοίχους κτιρίων. Μερικά από τα πλεονεκτήματα που παρουσιάζουν είναι η υψηλή θερμοαποθηκευτική ικανότητα, η σταθερότητα των ιδιοτήτων τους κατά τη διάρκεια των κύκλων αλλαγής φάσης, η περιορισμένη εμφάνιση του φαινομένου της υπέρψυξης, η χαμηλή αναφλεξιμότητά τους και η μη τοξικότητά τους[24]. Για το SP25A8 ο παρακάτω πίνακας δίνει την θερμότητα αλλαγής φάσης, τις θερμοκρασίες στο τέλος της στερεής και της υγρής κατάστασης όπως επίσης και τις τιμές της θερμοχωρητικότητας όταν το PCM είναι στερεό ή υγρό.

Πίνακας 3: Ιδιότητες του SP25A8 [23]

	$H(kJ/kg)$	$T_s(^{\circ}C)$	$T_l(^{\circ}C)$	$c_{ps}(kJ/kg \cdot K)$	$c_{pl}(kJ/kg \cdot K)$
SP25A8	141.5	22	32	2.6	2.7

8.4 Μελέτη της αλλαγής φάσης

Στην μελέτη που θα ακολουθήσει, θα παρουσιάσουμε την μεταβολή η οποία παρατηρείται στην θερμοκρασία των υλικών αλλαγής φάσης συναρτήσει του χρόνου κατά τη διάρκεια της θέρμανσης και ψύξης τους. Για τον υπολογισμό των θερμοκρασιών θα χρησιμοποιηθούν οι οχτώ συναρτήσεις $C_{p,eff}(T)$ που αναφέρθηκαν νωρίτερα.

Αρχικά θεωρούμε μια ποσότητα PCM με μάζα m και θερμοκρασία $T_{αρχ}$. Η θερμοκρασία αυτή ορίζεται κάθε φορά ανάλογα με το PCM, για το οποίο πραγματοποιούνται οι υπολογισμοί, έτσι ώστε να έχει μια τιμή κοντά στο θερμοκρασιακό εύρος αλλαγής φάσης του υλικού. Κατά τη διαδικασία της θέρμανσης του PCM, υποθέτουμε ότι αρχικά αυτό βρίσκεται σε στερεή κατάσταση, ενώ κατά την έναρξη της ψύξης θεωρούμε ότι το υλικό βρίσκεται στην υγρή φάση. Ως εκ τούτου, με την παροχή ή απορρόφηση ενέργειας κατά τη θέρμανση ή την ψύξη αντίστοιχα, θα είναι δυνατό να παρατηρήσουμε ανάλογα με τη συνάρτηση $C_{p,eff}(T)$ που θα χρησιμοποιούμε τον τρόπο με τον οποίο μεταβάλλεται η θερμοκρασία συναρτήσει του χρόνου κυρίως κατά το διάστημα της αλλαγής φάσης. Το ποσό της θερμότητας που παρέχεται ή αντλείται στη μονάδα του χρόνου, δηλαδή το ποσό της

ισχύος, υποτίθεται ότι παραμένει σταθερό. Αυτό σημαίνει ότι η τιμή της ισχύος P , ή αλλιώς η τιμή της θερμότητας Q ανά χρονικό διάστημα Δt , είναι καθορισμένη, και μάλιστα με τέτοιο τρόπο ώστε η αλλαγή φάσης κάθε φορά να πραγματοποιείται σε διάστημα λίγων ωρών. Θα πρέπει να σημειώσουμε ότι στην παρούσα μελέτη δεν θα ληφθεί υπόψη ούτε θα εξετασθεί ο τρόπος με τον οποίο λαμβάνει χώρα η μεταφορά θερμότητας.

8.4.1 Θέρμανση και ψύξη της ελληνικής παραφίνης

a) Θέρμανση της ελληνικής παραφίνης

Έστω μάζα ελληνικής παραφίνης $m = 1\text{kg}$. Η ελληνική παραφίνη σύμφωνα με τον πίνακα 1 αλλάζει φάση μεταξύ των θερμοκρασιών 50°C και 58°C . Έτσι λοιπόν για την περίπτωση της θέρμανσης υποθέτουμε ότι το PCM την αρχική χρονική στιγμή $t=0$ είναι στερεό με αρχική θερμοκρασία $T_{\text{αρχ.}} = 45^\circ\text{C}$. Επίσης, υποθέτουμε ότι στην ελληνική παραφίνη παρέχεται κάθε 10 λεπτά, δηλαδή $\Delta t=10\text{min}$, σταθερό ποσό θερμότητας $Q=6000\text{J}$, ή με άλλα λόγια ισχύς $P = \frac{6000\text{J}}{10\text{min} \cdot 60\text{sec}/\text{min}} = 10\text{W}$. Ως εκ τούτου χρησιμοποιώντας κάποια από τις συναρτήσεις που έχουν προταθεί για τη θερμοχωρητικότητα και τη σχέση:

$$Q = m \cdot c_p (T_{\text{πιν}}) \cdot (T_{\text{μετ}} - T_{\text{πιν}}) \quad (32)$$

μπορούμε να υπολογίσουμε τη θερμοκρασία του PCM οποιαδήποτε χρονική στιγμή.

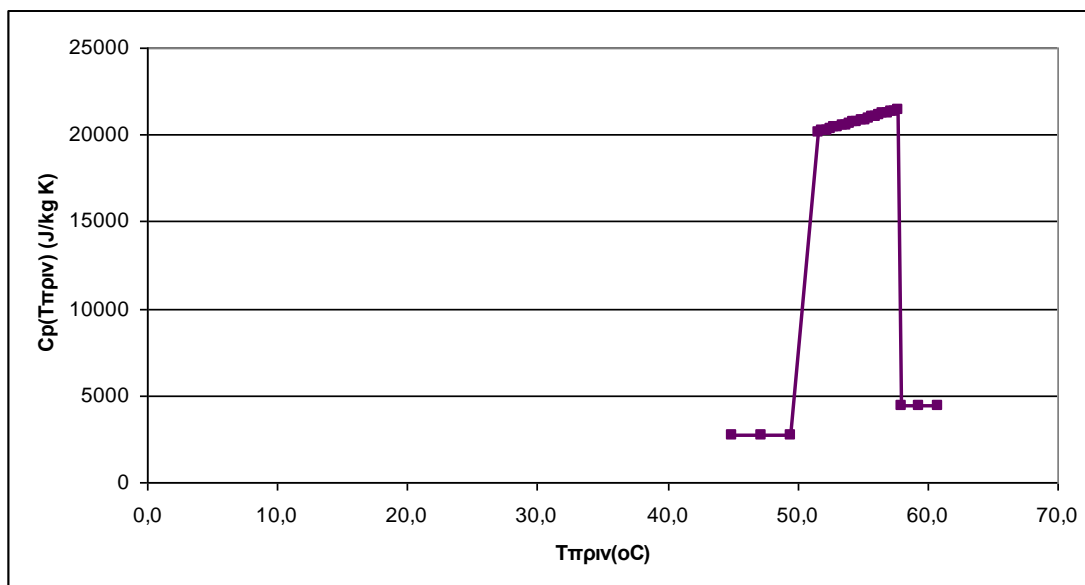
- Υπολογισμός της θερμοχωρητικότητας με χρήση της συνάρτησης βηματικής μορφής

Στην περίπτωση αυτή για κάθε τιμή της θερμοκρασίας την προηγούμενη χρονική στιγμή υπολογίζουμε τη θερμοχωρητικότητα από τη σχέση (1) και στη συνέχεια από την εξίσωση (32) προσδιορίζεται η θερμοκρασία της ελληνικής παραφίνης την επόμενη χρονική στιγμή. Όσον αφορά τον υπολογισμό της θερμοχωρητικότητας, η αντιστοιχία των συμβόλων της σχέσης και του πίνακα 1 έχει ως εξής: $c_s = c_{ps}$, $c_l = c_{pl}$, $L = H$, $T_{sol} = T_s$ και $T_{liq} = T_l$. Στον πίνακα που ακολουθεί παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των υπολογισμών:

P=10W		
$T_{\pi\pi\nu} (^{\circ}C)$	$c_p(T_{\pi\pi\nu})(J/kg\cdot^{\circ}C)$	$T_{\mu\epsilon\alpha\iota} (^{\circ}C)$
45,0	2700	47,2
47,2	2700	49,4
49,4	2700	51,7
51,7	20117	52,0
52,0	20180	52,3
52,3	20243	52,6
52,6	20306	52,9
52,9	20369	53,1
53,1	20432	53,4
53,4	20494	53,7
53,7	20556	54,0
54,0	20618	54,3
54,3	20680	54,6
54,6	20742	54,9
54,9	20803	55,2
55,2	20864	55,5
55,5	20926	55,8
55,8	20987	56,0
56,0	21047	56,3
56,3	21108	56,6
56,6	21168	56,9
56,9	21228	57,2
57,2	21289	57,5
57,5	21348	57,7
57,7	21408	58,0
58,0	4400	59,4
59,4	4400	60,8
60,8	4400	62,1

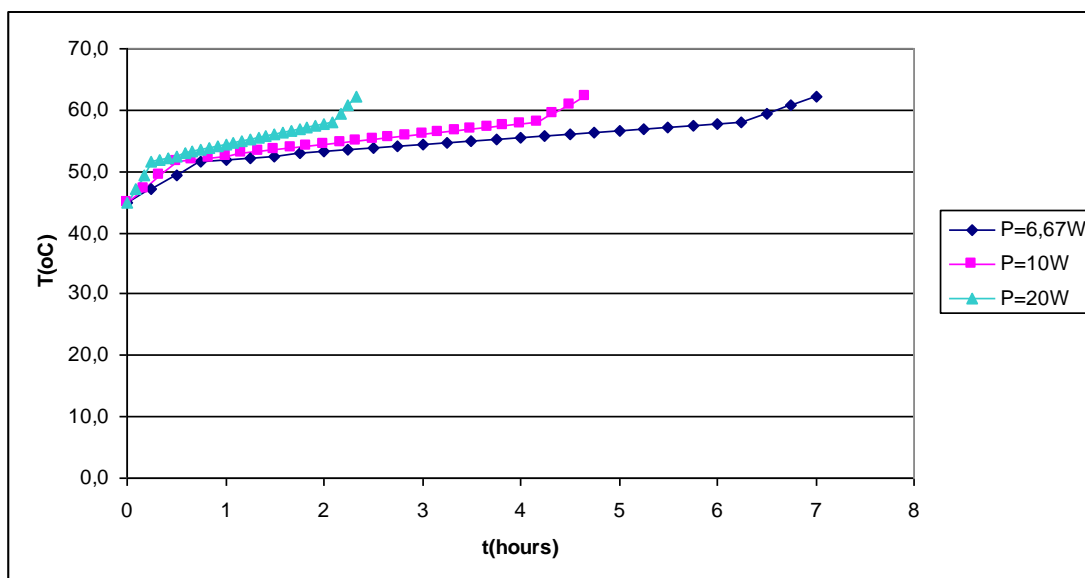
P=10W	
t(min)	$T(^{\circ}C)$
0	45,0
10	47,2
20	49,4
30	51,7
40	52,0
50	52,3
60	52,6
70	52,9
80	53,1
90	53,4
100	53,7
110	54,0
120	54,3
130	54,6
140	54,9
150	55,2
160	55,5
170	55,8
180	56,0
190	56,3
200	56,6
210	56,9
220	57,2
230	57,5
240	57,7
250	58,0
260	59,4
270	60,8
280	62,1

Λόγω της μορφής της συνάρτησης (1) με την οποία υπολογίστηκε η θερμοχωρητικότητα, είναι φανερό ότι στις θερμοκρασίες $T_s = 50^{\circ}C$ και $T_l = 58^{\circ}C$ η καμπύλη $C_{p,eff}(T)$ θα παρουσιάζει ασυνέχεια:



Εικόνα 2: Γραφική παράσταση της συνάρτησης βηματικής μορφής της θερμοχωρητικότητας $C_p(T)$ του PCM

Το επόμενο διάγραμμα παρουσιάζει τη μεταβολή της θερμοκρασίας της ελληνικής παραφίνης με το χρόνο τόσο όταν η τιμή της ισχύος είναι $P = 10W$ (ισχύ με την οποία έγιναν και οι αμέσως προηγούμενοι υπολογισμοί), όσο και όταν η ισχύ έχει διπλάσια τιμή $P = 20W$ και ως εκ τούτου το χρονικό διάστημα που είναι απαραίτητο για τη διεξαγωγή της αλλαγής φάσης είναι το μισό του προηγούμενου. Επίσης στην περίπτωση που μειώσουμε τον ρυθμό παροχής θερμότητας, η κλίση της καμπύλης παίρνει μικρότερες τιμές σε σύγκριση με τις δύο προηγούμενες περιπτώσεις.



Εικόνα 3: Γραφική παράσταση της θερμοκρασίας της ελληνικής παραφίνης συναρτήσει του χρόνου για διαφορετικές τιμές της παροχής ισχύος υπολογίζοντας τη θερμοχωρητικότητα με την εξίσωση βηματικής μορφής

- Υπολογισμός της θερμοχωρητικότητας με χρήση της συνεχούς συνάρτησης

Η συνεχής εξίσωση (2) εφαρμόζεται για όλες τις θερμοκρασίες, συμπεριλαμβανόμενων και εκείνων που βρίσκονται εκτός του θερμοκρασιακού εύρους αλλαγής φάσης, προκειμένου να υπολογιστεί η ενεργός θερμοχωρητικότητα. Η αντιστοιχία των συμβόλων ανάμεσα στη σχέση (2) και τον πίνακα (1) είναι η εξής: $c_s = c_{ps}$, $c_l = c_{pl}$, $L = H$ και $T_f = T_s$. Επίσης, θεωρούμε ότι η παράμετρος της σιμοειδούς συνάρτησης ισούται με $\alpha=5$. Κατόπιν, οι τιμές των θερμοκρασιών του PCM κάθε χρονική στιγμή προκύπτουν από την εξίσωση (32). Οι υπολογισμοί δίνονται στη συνέχεια:

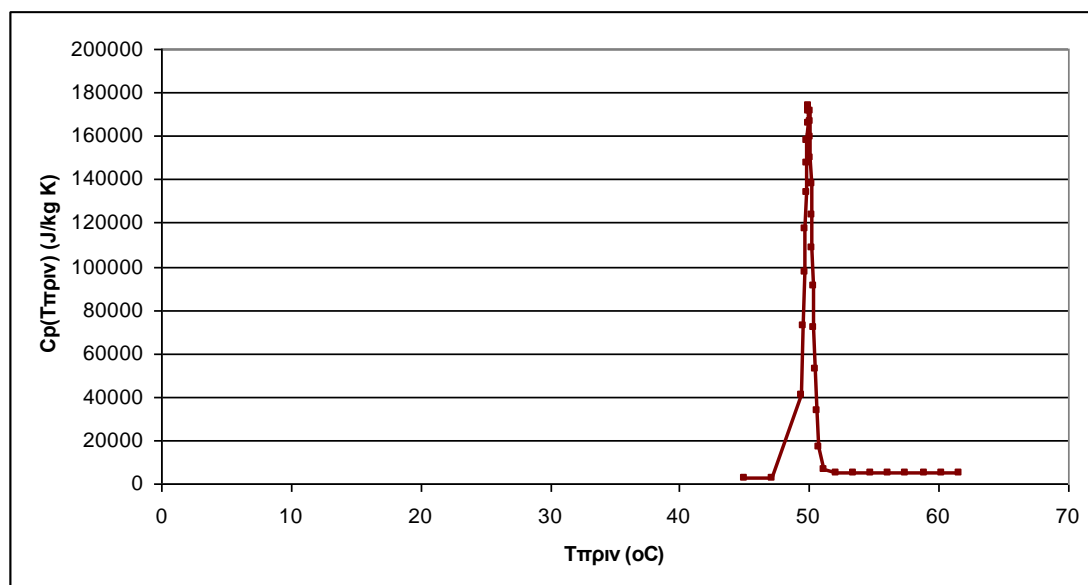
Πίνακας 5: Αποτελέσματα θέρμανσης με χρήση της συνεχούς συνάρτησης

P=10W			P=10W	
$T_{\pi\lambda\nu}$ ($^{\circ}C$)	$c_p(T_{\pi\lambda\nu})(J/kg\cdot^{\circ}C)$	$T_{\mu\epsilon\tau\iota}$ ($^{\circ}C$)	t(min)	$T(^{\circ}C)$
45,0	2700	47,2	0	45,0
47,2	2701	49,4	10	47,2
49,4	40325	49,6	20	49,4
49,6	72583	49,7	30	49,6
49,7	96908	49,7	40	49,7
49,7	117034	49,8	50	49,7
49,8	133741	49,8	60	49,8
49,8	147361	49,9	70	49,8
49,9	158078	49,9	80	49,9
49,9	166008	49,9	90	49,9
49,9	171240	50,0	100	49,9
50,0	173841	50,0	110	50,0
50,0	173876	50,1	120	50,0
50,1	171402	50,1	130	50,1
50,1	166482	50,1	140	50,1
50,1	159182	50,2	150	50,1
50,2	149581	50,2	160	50,2
50,2	137777	50,2	170	50,2
50,2	123894	50,3	180	50,2
50,3	108103	50,3	190	50,3
50,3	90647	50,4	200	50,3
50,4	71899	50,5	210	50,4
50,5	52469	50,6	220	50,5
50,6	33441	50,8	230	50,6
50,8	16894	51,1	240	50,8

51,1	6583	52,1
52,1	4423	53,4
53,4	4400	54,8
54,8	4400	56,1
56,1	4400	57,5
57,5	4400	58,9
58,9	4400	60,2
60,2	4400	61,6
61,6	4400	63,0

250	51,1
260	52,1
270	53,4
280	54,8
290	56,1
300	57,5
310	58,9
320	60,2
330	61,6
340	63,0

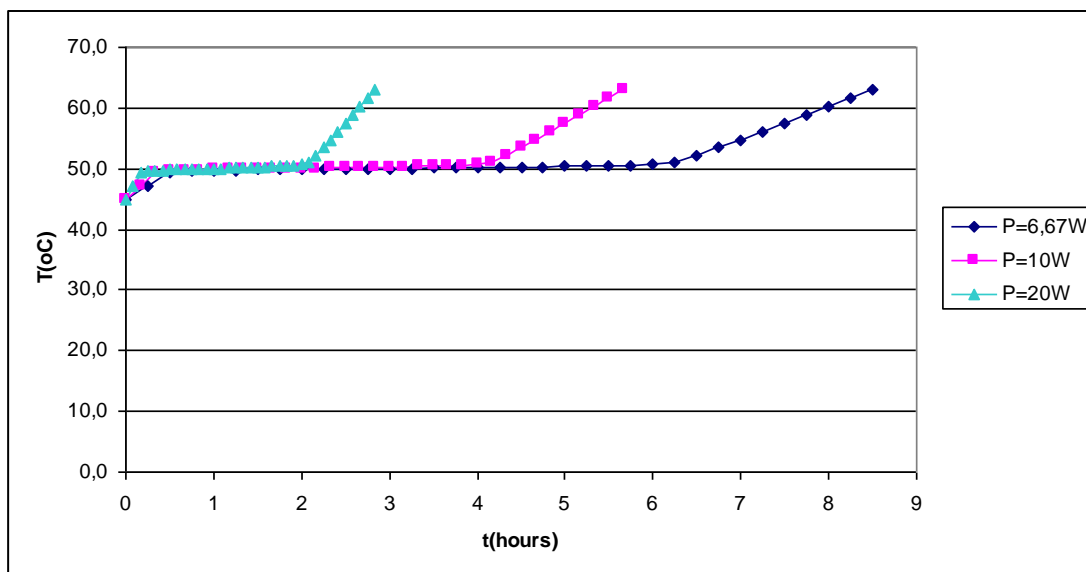
Η γραφική παράσταση της συνεχούς συνάρτησης της ενεργού θερμοχωρητικότητας, έτσι όπως προκύπτει από τους υπολογισμούς είναι:



Εικόνα 4: Γραφική παράσταση της συνεχούς συνάρτησης της θερμοχωρητικότητας $C_p(T)$ του PCM

Παρατηρούμε ότι ενώ το διάστημα αλλαγής φάσης για την ελληνική παραφίνη είναι μεταξύ των 50°C και 58°C, με τον υπολογισμό της θερμοχωρητικότητας μέσω της συνεχούς σχέσης φαίνεται σαν η ελληνική παραφίνη να μεταπίπτει από τη στερεή στην υγρή κατάσταση κατά τη μεταβολή της θερμοκρασίας από τους 49,4°C στους 51,1°C. Δυστυχώς οι Haitian Yang και Yiqian He στο σχετικό άρθρο δεν εξηγούν λεπτομερώς τον τρόπο με τον οποίο προκύπτει αυτή η σχέση, ούτε και το λόγο για τον οποίο η παράμετρος της σιγμοειδούς συνάρτησης α παίρνει τιμές κοντά στο 4 ή 5 στην περίπτωση της αλλαγής φάσης σε ένα εύρος θερμοκρασιών. Ακόμη, αν αυξήσουμε και στη συνέχεια μειώσουμε το ποσό της ισχύος, από τη μία όπως είναι φυσικό ελαττώνεται και αυξάνεται αντίστοιχα το χρονικό διάστημα στο οποίο η ελληνική παραφίνη αλλάζει φάση. Αλλά από την άλλη, παρατηρούμε ότι και για τους

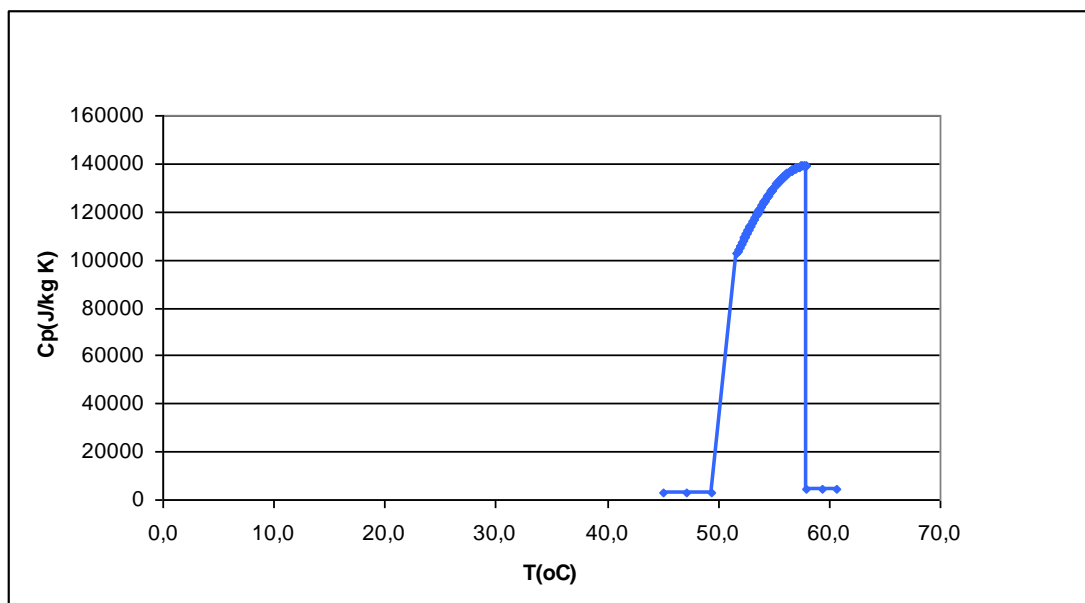
τρεις διαφορετικούς ρυθμούς παροχής θερμότητας (εικόνα 5) υπάρχει ένα μεγάλο χρονικό διάστημα κατά το οποίο η θερμοκρασία του PCM παραμένει σταθερή.



Εικόνα 5: Γραφική παράσταση της θερμοκρασίας της ελληνικής παραφίνης συναρτήσει του χρόνου για διαφορετικές τιμές της παροχής ισχύος υπολογίζοντας τη θερμοχωρητικότητα με τη συνεχή σχέση

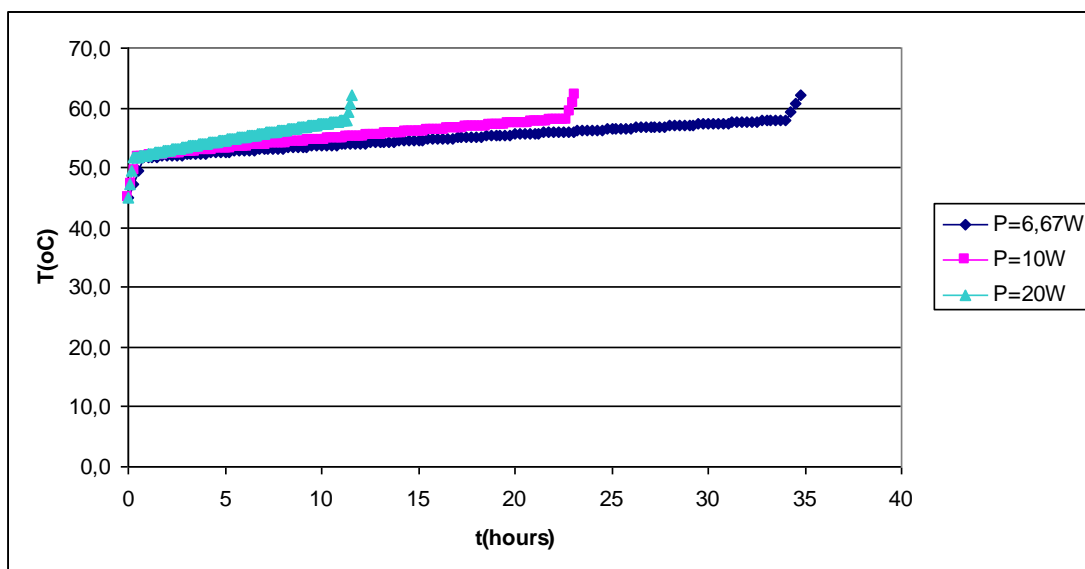
- Υπολογισμός της θερμοχωρητικότητας με χρήση της σχέσης Gaussian

Εφαρμόζοντας τη σχέση Gaussian (3) για τον υπολογισμό της ενεργού θερμοχωρητικότητας από τους 50°C έως τους 58°C με $C_s = c_{ps}$, $a = H$, $T_m = T_l$ και $b = T_l - T_s$, και δεδομένου ότι η θερμοχωρητικότητα στην στερεή φάση ($T \leq 50^{\circ}\text{C}$) είναι $c_{ps} = 2700\text{J/kg}\cdot\text{K}$ και στην υγρή φάση ($T \geq 58^{\circ}\text{C}$) $c_{pl} = 4400\text{J/kg}\cdot\text{K}$, οι τιμές της θερμοκρασίας της ελληνικής παραφίνης οποιαδήποτε χρονική στιγμή προσδιορίζονται μέσω της εξίσωσης (32). Οι πίνακες των αποτελεσμάτων λόγω της μεγάλης τους έκτασης δεν περιλαμβάνονται. Παρακάτω φαίνεται η γραφική παράσταση της θερμοχωρητικότητας με το χρόνο:



Εικόνα 6: Γραφική παράσταση της σχέσης Gaussian της θερμοχωρητικότητας $C_p(T)$ του PCM

Στη συνέχεια ακολουθεί το διάγραμμα θερμοκρασίας-χρόνου για διάφορους ρυθμούς παροχής θερμότητας. Παρατηρούμε ότι κατά την προσομοίωση της αλλαγής φάσης με υπολογισμό της θερμοχωρητικότητας χρησιμοποιώντας τη σχέση Gaussian, η θερμοκρασία του PCM μεταβάλλεται με πολύ αργό ρυθμό με αποτέλεσμα η ελληνική παραφίνη για να αλλάξει φάση να φαίνεται ότι χρειάζεται πολύ περισσότερες ώρες.



Εικόνα 7: Γραφική παράσταση της θερμοκρασίας της ελληνικής παραφίνης συναρτήσει του χρόνου για διαφορετικές τιμές της παροχής ισχύος υπολογίζοντας τη θερμοχωρητικότητα με την εξίσωση Gaussian

- Υπολογισμός της θερμοχωρητικότητας με χρήση της τριγωνικής συνάρτησης

Η τιμή της θερμοχωρητικότητας για θερμοκρασίες μικρότερες των 50°C θα ισούται με $c_{ps} = 2.7 \text{ kJ/kg} \cdot \text{K}$ (πίνακας 1), και για θερμοκρασίες μεγαλύτερες των 58°C με $c_{pl} = 4.4 \text{ kJ/kg} \cdot \text{K}$ (πίνακας 1). Όταν η θερμοκρασία είναι $50^{\circ}\text{C} \leq T \leq 54^{\circ}\text{C}$ η ενεργός θερμοχωρητικότητα υπολογίζεται από τη σχέση (6), ενώ για $54^{\circ}\text{C} \leq T \leq 58^{\circ}\text{C}$ από την εξίσωση (7). Άρα ξεκινώντας τους υπολογισμούς για $T_{\text{πριν}} = T_{\text{αρχ.}} = 45^{\circ}\text{C}$, από τη σχέση (32) προκύπτουν τα αποτελέσματα του παρακάτω πίνακα:

Πίνακας 6: Αποτελέσματα θέρμανσης με χρήση της τριγωνικής συνάρτησης

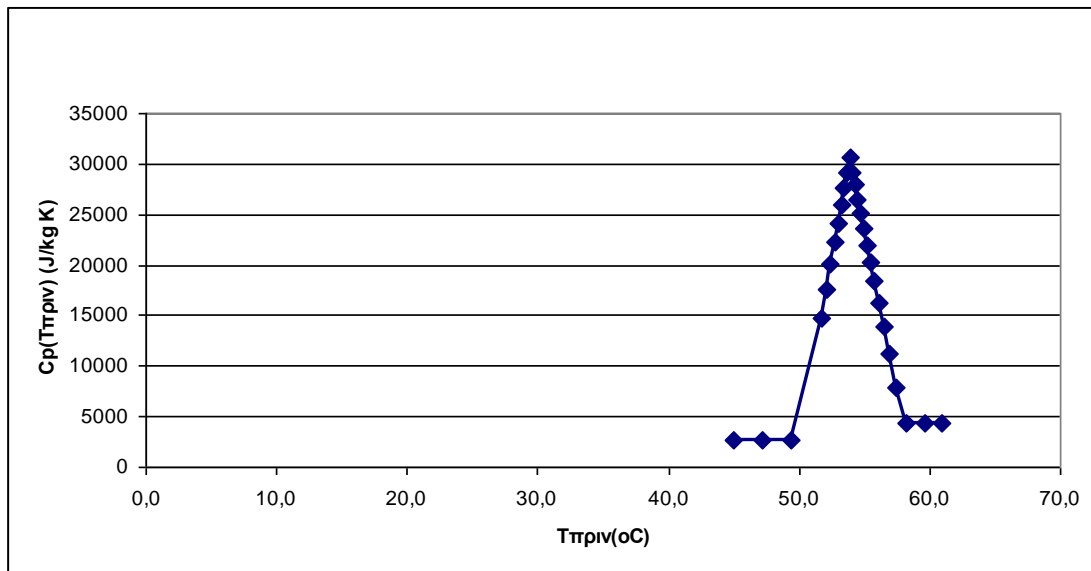
P=10W		
$T_{\text{πριν}} (^{\circ}\text{C})$	$c_p(T_{\text{πριν}}) (\text{J/kg} \cdot ^{\circ}\text{C})$	$T_{\text{μετέ}} (^{\circ}\text{C})$
45,0	2700	47,2
47,2	2700	49,4
49,4	2700	51,7
51,7	14669	52,1
52,1	17606	52,4
52,4	20053	52,7
52,7	22202	53,0
53,0	24143	53,2
53,2	25927	53,5
53,5	27589	53,7
53,7	29151	53,9
53,9	30629	54,1
54,1	29186	54,3
54,3	27885	54,5
54,5	26523	54,7
54,7	25090	55,0
55,0	23576	55,2
55,2	21965	55,5
55,5	20236	55,8
55,8	18358	56,1
56,1	16289	56,5
56,5	13957	56,9
56,9	11235	57,5
57,5	7854	58,2
58,2	4400	59,6

P=10W	
t(min)	$T(^{\circ}\text{C})$
0	45,0
10	47,2
20	49,4
30	51,7
40	52,1
50	52,4
60	52,7
70	53,0
80	53,2
90	53,5
100	53,7
110	53,9
120	54,1
130	54,3
140	54,5
150	54,7
160	55,0
170	55,2
180	55,5
190	55,8
200	56,1
210	56,5
220	56,9
230	57,5
240	58,2

59,6	4400	60,9
60,9	4400	62,3

250	59,6
260	60,9
270	62,3

Η μεταβολή της θερμοχωρητικότητας συναρτήσει του χρόνου φαίνεται στο επόμενο διάγραμμα:

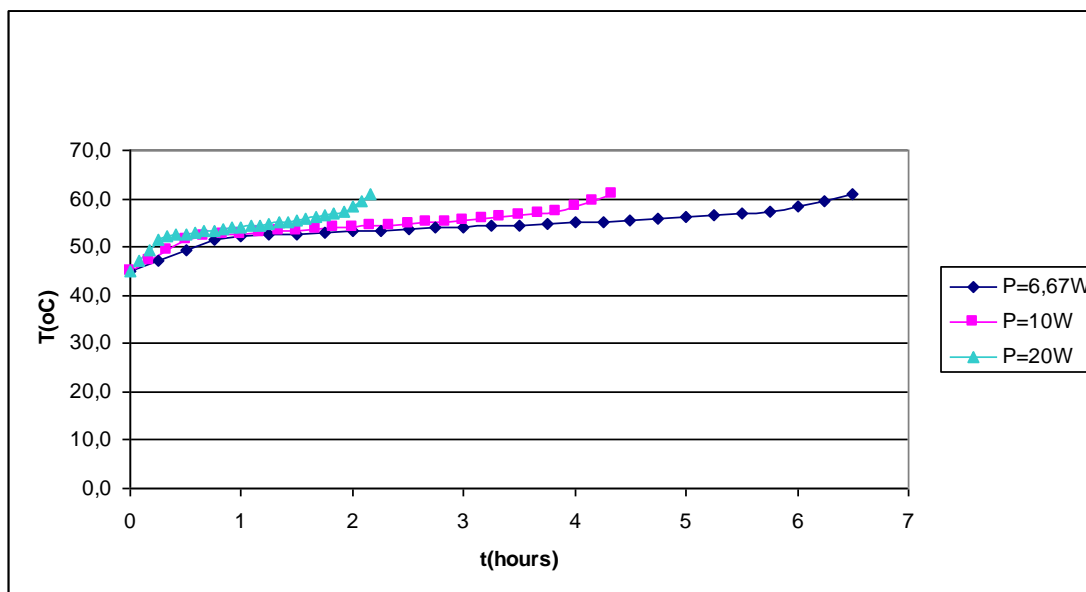


Εικόνα 8: Γραφική παράσταση της τριγωνικής συνάρτησης της θερμοχωρητικότητας $C_p(T)$ του PCM

Στη συνέχεια θα αυξήσουμε το ρυθμό πρόσδοσης θερμότητας στην ελληνική παραφίνη, δηλαδή παρέχοντας το ίδιο ποσό θερμότητας ανά μικρότερο χρονικό διάστημα $\Delta t=5\text{min}$ θα διπλασιάσουμε την ισχύ σε $P = \frac{6000J}{5\text{min} \cdot 60\text{sec/min}} = 20W$.

Ενώ μετά θα μειώσουμε την αρχική ισχύ από $P = 10W$ σε $P = \frac{6000J}{15\text{min} \cdot 60\text{sec/min}} \approx 6.67W$, δίνοντας στο PCM θερμότητα Q κάθε $\Delta t=15\text{min}$. Η

μεταβολή της θερμοκρασίας της ελληνικής παραφίνης σε σχέση με τον χρόνο για καθένα από τους τρεις διαφορετικούς ρυθμούς πρόσδοσης θερμότητας παρουσιάζεται στο διάγραμμα που ακολουθεί:



Εικόνα 9: Γραφική παράσταση της θερμοκρασίας της ελληνικής παραφίνης συναρτήσει του χρόνου για διαφορετικές τιμές της παροχής ισχύος υπολογίζοντας τη θερμοχωρητικότητα με την τριγωνική συνάρτηση

Είναι λογικό να περιμένουμε ότι όσο μεγαλύτερη είναι η ισχύς που απορροφά το PCM, τόσο η θερμοκρασία θα μεταβάλλεται γρηγορότερα και η αλλαγή φάσης θα επιτυγχάνεται σε μικρότερο χρονικό διάστημα. Πράγμα το οποίο επιβεβαιώνεται απόλυτα σύμφωνα και με την παραπάνω γραφική παράσταση θερμοκρασίας-χρόνου, όπου παρατηρούμε ότι η κλίση των καμπυλών αυξάνεται με την αύξηση της ισχύος.

- Υπολογισμός της θερμοχωρητικότητας με χρήση της συνάρτησης κεκλιμένου επιπέδου

Στην περίπτωση που χρησιμοποιούμε τη συνάρτηση κεκλιμένου επιπέδου η ενεργός θερμοχωρητικότητα εντός του θερμοκρασιακού εύρους αλλαγής φάσης προσδιορίζεται από την εξίσωση (9). Επομένως, οι τιμές τόσο της θερμοχωρητικότητας όσο και της θερμοκρασίας της ελληνικής παραφίνης που προκύπτουν φαίνονται στον επόμενο πίνακα:

Πίνακας 7: Αποτελέσματα θέρμανσης με χρήση της συνάρτησης κεκλιμένου επιπέδου

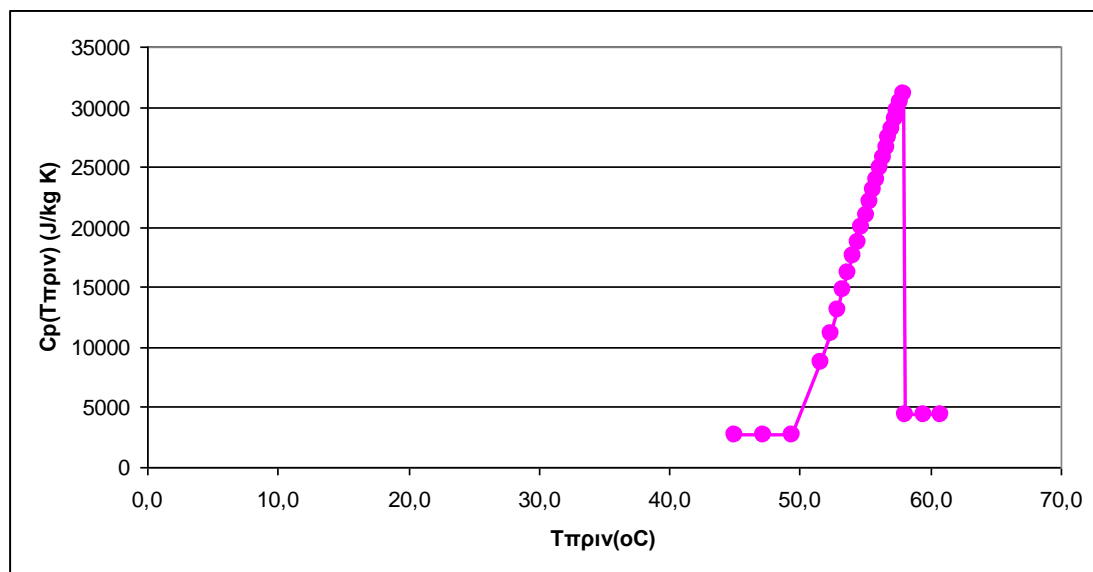
P=10W		
$T_{\pi\alpha\lambda\nu}$ (°C)	$c_p(T_{\pi\alpha\lambda\nu})$ (J/kg·°C)	$T_{\mu\epsilon\alpha\iota}$ (°C)
45,0	2700	47,2
47,2	2700	49,4
49,4	2700	51,7
51,7	8684	52,4
52,4	11165	52,9
52,9	13095	53,4
53,4	14740	53,8

P=10W	
t(min)	T(°C)
0	45,0
10	47,2
20	49,4
30	51,7
40	52,4
50	52,9
60	53,4

53,8	16202	54,1
54,1	17531	54,5
54,5	18760	54,8
54,8	19908	55,1
55,1	20991	55,4
55,4	22017	55,7
55,7	22995	55,9
55,9	23932	56,2
56,2	24833	56,4
56,4	25700	56,6
56,6	26538	56,9
56,9	27350	57,1
57,1	28138	57,3
57,3	28904	57,5
57,5	29649	57,7
57,7	30376	57,9
57,9	31085	58,1
58,1	4400	59,5
59,5	4400	60,8
60,8	4400	62,2

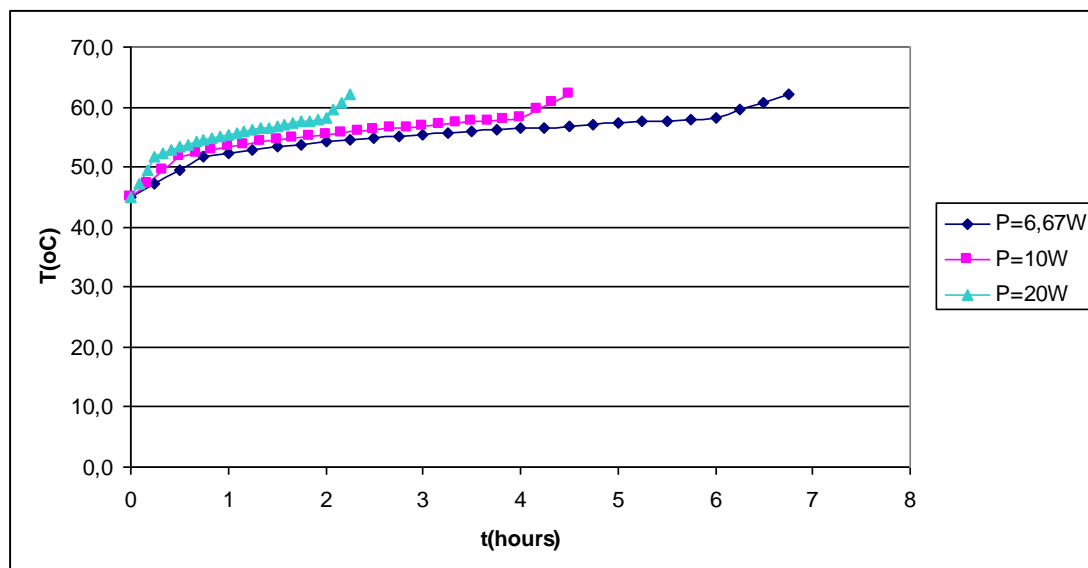
70	53,8
80	54,1
90	54,5
100	54,8
110	55,1
120	55,4
130	55,7
140	55,9
150	56,2
160	56,4
170	56,6
180	56,9
190	57,1
200	57,3
210	57,5
220	57,7
230	57,9
240	58,1
250	59,5
260	60,8
270	62,2

Η καμπύλη της συνάρτησης της θερμοχωρητικότητας σε σχέση με τη θερμοκρασία όπως υποδηλώνει και το όνομά της θα έχει την παρακάτω μορφή:



Εικόνα 10: Γραφική παράσταση της συνάρτησης κεκλιμένου επιπέδου της θερμοχωρητικότητας $C_p(T)$ του PCM

Συνεχίζοντας τους υπολογισμούς μας, όπως και προηγουμένως αυξάνουμε και μειώνουμε την ισχύ στις τιμές $P = 20W$ και $P \approx 6.67W$ αντίστοιχα. Η γραφική παράσταση που ακολουθεί δείχνει τον τρόπο με τον οποίο αλλάζει η θερμοκρασία σε συνάρτηση με το χρόνο για τους ρυθμούς παροχής θερμότητας που υπολογίστηκαν:



Εικόνα 11: Γραφική παράσταση της θερμοκρασίας της ελληνικής παραφίνης συναρτήσει του χρόνου για διαφορετικές τιμές της παροχής ισχύος υπολογίζοντας τη θερμοχωρητικότητα με την εξίσωση κεκλιμένου επιπέδου

Κατά την τιμή της ισχύος ίσης περίπου με $6,67W$ η θερμοκρασία της ελληνικής παραφίνης για να μεταβληθεί από τους $45^{\circ}C$ στους $62,2^{\circ}C$ και από στερεή να γίνει υγρή απαιτούνται περίπου 7 ώρες. Αντίθετα, αυξάνοντας την ισχύ δηλαδή αυξάνοντας τον ρυθμό παροχής θερμότητας η μεταβολή τόσο της θερμοκρασίας όσο η αλλαγή φάσης πραγματοποιούνται σε μικρότερο χρονικό διάστημα.

- Υπολογισμός της θερμοχωρητικότητας με χρήση της αντίστροφης συνάρτησης κεκλιμένου επιπέδου

Με τη βοήθεια της εξίσωσης (10) προκύπτουν οι υπολογισμοί της θερμοχωρητικότητας και ομοίως από τη σχέση (32) οι τιμές της θερμοκρασίας της ελληνικής παραφίνης:

Πίνακας 8: Αποτελέσματα θέρμανσης με χρήση της αντίστροφης συνάρτησης κεκλιμένου επιπέδου

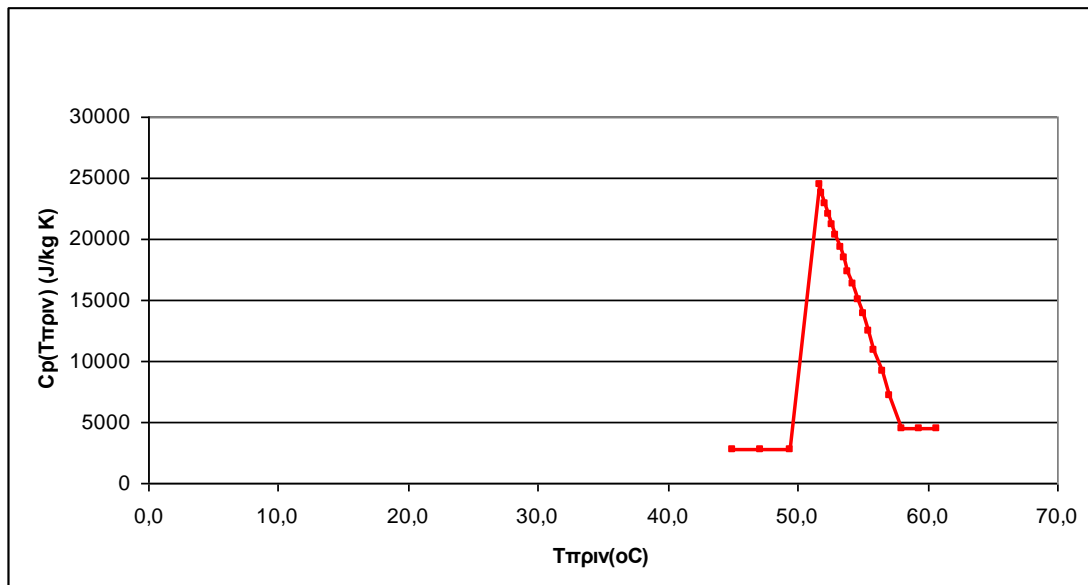
P=10W		
$T_{\pi\nu\nu}$ ($^{\circ}C$)	$c_p(T_{\pi\nu\nu})(J/kg^{\circ}C)$	$T_{\mu\epsilon\acute{\alpha}}$ ($^{\circ}C$)
45,0	2700	47,2
47,2	2700	49,4
49,4	2700	51,7
51,7	24449	51,9

P=10W	
t(min)	T($^{\circ}C$)
0	45,0
10	47,2
20	49,4
30	51,7

51,9	23672	52,2
52,2	22870	52,4
52,4	22039	52,7
52,7	21177	53,0
53,0	20280	53,3
53,3	19344	53,6
53,6	18362	53,9
53,9	17328	54,3
54,3	16231	54,6
54,6	15061	55,0
55,0	13800	55,5
55,5	12424	55,9
55,9	10895	56,5
56,5	9152	57,2
57,2	7076	58,0
58,0	4400	59,4
59,4	4400	60,7
60,7	4400	62,1

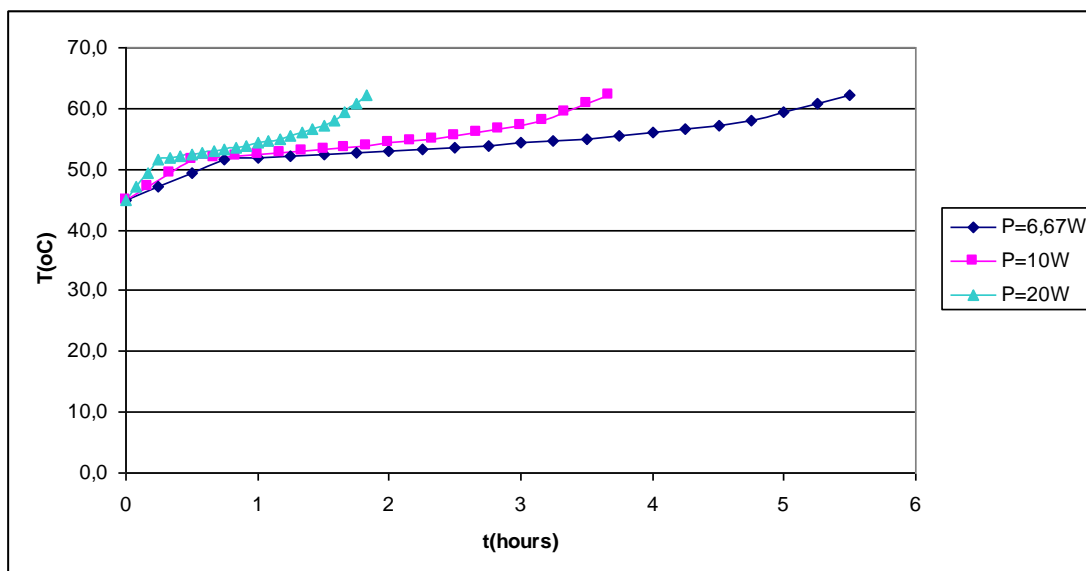
40	51,9
50	52,2
60	52,4
70	52,7
80	53,0
90	53,3
100	53,6
110	53,9
120	54,3
130	54,6
140	55,0
150	55,5
160	55,9
170	56,5
180	57,2
190	58,0
200	59,4
210	60,7
220	62,1

Η καμπύλη θερμοχωρητικότητας-θερμοκρασίας στην περίπτωση αυτή είναι:



Εικόνα 12: Γραφική παράσταση της αντίστροφης συνάρτησης κεκλιμένου επιπέδου της θερμοχωρητικότητας $C_p(T)$ του PCM

Όπως φαίνεται και στο παρακάτω διάγραμμα, αν μεταβάλλουμε το ρυθμό με τον οποίο δίνουμε θερμότητα στο PCM, μεταβάλλεται και ο ρυθμός με τον οποίο αλλάζει η θερμοκρασία του. Είναι λογικό μειώνοντας την ισχύ ο ρυθμός με τον οποίο μεταβάλλεται η θερμοκρασία να μικραίνει και η ελληνική παραφίνη από τη στερεή της κατάσταση να βρίσκεται στην υγρή φάση σε περισσότερο χρόνο. Τα αντίθετα θα συμβούν στην περίπτωση που αυξήσουμε την ισχύ, όπως είναι φανερό και από το διάγραμμα.



Εικόνα 13: Γραφική παράσταση της θερμοκρασίας της ελληνικής παραφίνης συναρτήσει του χρόνου για διαφορετικές τιμές της παροχής ισχύος υπολογίζοντας τη θερμοχωρητικότητα με την αντίστροφη συνάρτηση κεκλιμένου επιπέδου

- Υπολογισμός της θερμοχωρητικότητας με χρήση της βηματικής συνάρτησης

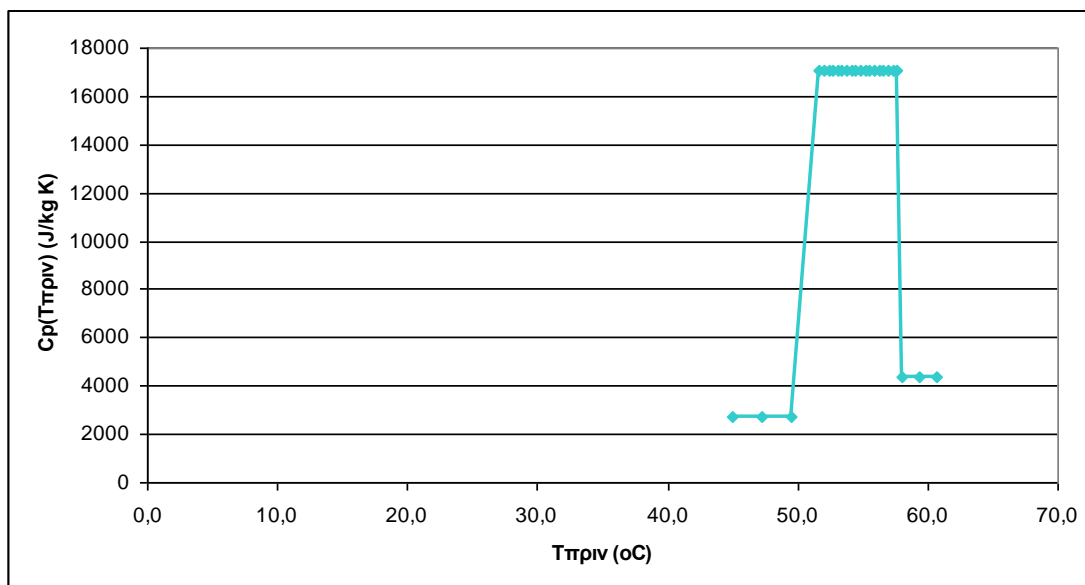
Η διαδικασία υπολογισμού ξεκινά με τον προσδιορισμό της θερμοχωρητικότητας, η οποία για την αρχική θερμοκρασία $T_{αρχ.} = 45^{\circ}C$ που η ελληνική παραφίνη είναι στη στερεή κατάσταση θα ισούται με $c_{ps} = 2700 J/kg \cdot K$. Με γνωστά τα μεγέθη Q, m, c_{ps} και $T_{αρχ.}$ προκύπτει από την εξίσωση (32) η θερμοκρασία $T_{μετέ.}$ του PCM την επόμενη χρονική στιγμή $t_{μετέ.} = t_{πριν} + \Delta t = 10 \text{ min}$. Αν η τιμή της θερμοκρασίας $T_{μετέ.}$ βρίσκεται έξω από το διάστημα θερμοκρασιών αλλαγής φάσης της παραφίνης, η τιμή της θερμοχωρητικότητάς της δεν θα έχει μεταβληθεί. Όταν όμως μετά από κάποιες επαναλήψεις ισχύει $50^{\circ}C \leq T_{μετέ.} \leq 58^{\circ}C$ τότε η ενεργός θερμοχωρητικότητα πλέον θα υπολογίζεται μέσω της βηματικής εξίσωσης (11). Τέλος, αν η θερμοκρασία ξεπεράσει τους $58^{\circ}C$, δηλαδή η παραφίνη αλλάξει φάση και γίνει υγρή, η θερμοχωρητικότητα θα είναι ίση με $c_{pl} = 4400 J/kg \cdot K$. Τα αποτελέσματα της διαδικασίας που μόλις περιγράψαμε φαίνονται παρακάτω:

Πίνακας 9: Αποτελέσματα θέρμανσης με χρήση της βηματικής συνάρτησης

P=10W		
$T_{\pi\alpha\nu}$ ($^{\circ}C$)	$c_p(T_{\pi\alpha\nu})$ ($J/kg\cdot^{\circ}C$)	$T_{\mu\epsilon\acute{\alpha}}$ ($^{\circ}C$)
45,0	2700	47,2
47,2	2700	49,4
49,4	2700	51,7
51,7	17063	52,0
52,0	17063	52,4
52,4	17063	52,7
52,7	17063	53,1
53,1	17063	53,4
53,4	17063	53,8
53,8	17063	54,1
54,1	17063	54,5
54,5	17063	54,8
54,8	17063	55,2
55,2	17063	55,5
55,5	17063	55,9
55,9	17063	56,2
56,2	17063	56,6
56,6	17063	56,9
56,9	17063	57,3
57,3	17063	57,6
57,6	17063	58,0
58,0	4400	59,4
59,4	4400	60,7
60,7	4400	62,1

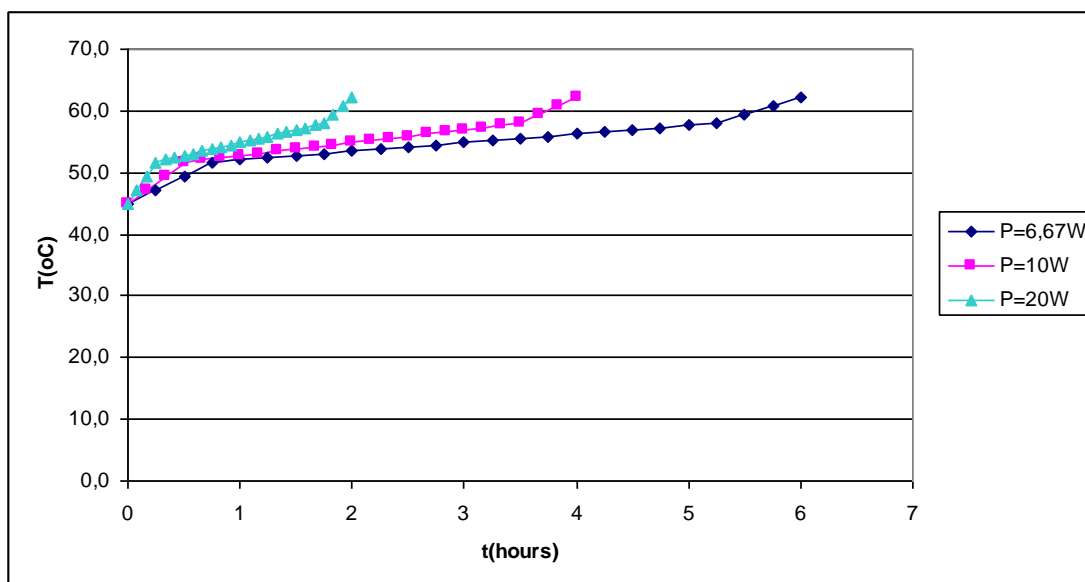
P=10W	
t(min)	$T(^{\circ}C)$
0	45,0
10	47,2
20	49,4
30	51,7
40	52,0
50	52,4
60	52,7
70	53,1
80	53,4
90	53,8
100	54,1
110	54,5
120	54,8
130	55,2
140	55,5
150	55,9
160	56,2
170	56,6
180	56,9
190	57,3
200	57,6
210	58,0
220	59,4
230	51,7
240	62,1

Η βηματική συνάρτηση $C_{p,eff}(T)$ γραφικά παρουσιάζεται παρακάτω. Όπως υποδεικνύει και η ονομασία της στις θερμοκρασίες $T_s = 50^{\circ}C$ και $T_l = 58^{\circ}C$, η καμπύλη θα παρουσιάζει ασυνέχεια.



Εικόνα 14: Γραφική παράσταση της βηματικής συνάρτησης της θερμοχωρητικότητας $C_p(T)$ του PCM

Οι υπολογισμοί που έγιναν παραπάνω είναι όταν το ποσό της θερμότητας $Q=6000J$ παρέχεται στην ελληνική παραφίνη κάθε $\Delta t=10min$, δηλαδή όταν $P=10W$. Αν ο ρυθμός παροχής θερμότητας αυξηθεί, η θερμοκρασία των $62,1^{\circ}C$, στην οποία φθάνει το PCM την τελική χρονική στιγμή, καθώς και η αλλαγή φάσης επιτυγχάνεται σε μικρότερο χρόνο. Το αντίθετο συμβαίνει όταν η θερμότητα Q παρέχεται κάθε $\Delta t=15min$.



Εικόνα 15: Γραφική παράσταση της θερμοκρασίας της ελληνικής παραφίνης συναρτήσει του χρόνου για διαφορετικές τιμές της παροχής ισχύος υπολογίζοντας τη θερμοχωρητικότητα με τη βηματική συνάρτηση

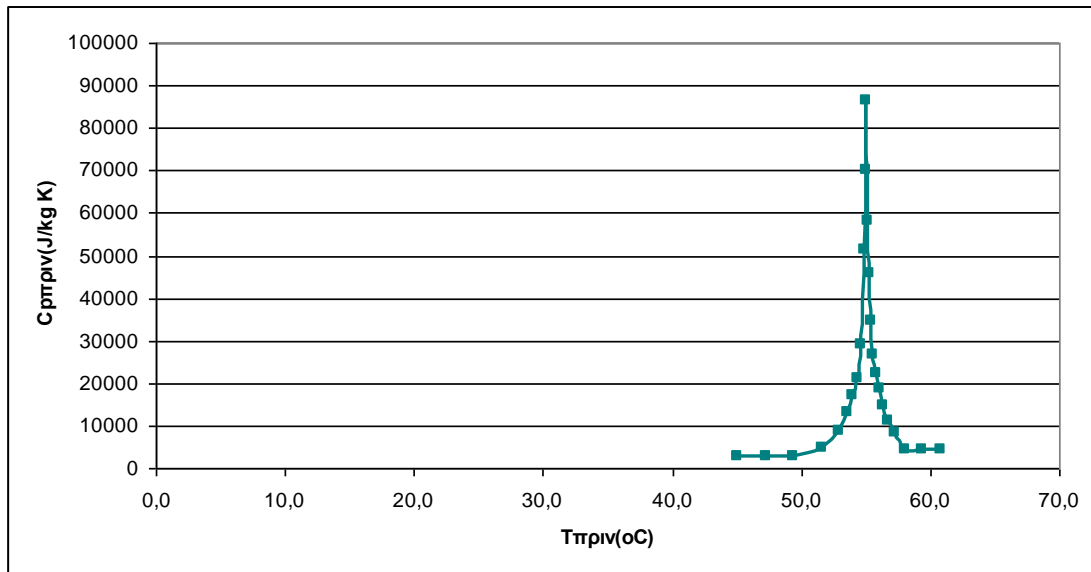
- Υπολογισμός της θερμοχωρητικότητας με χρήση των αναλυτικών πολυωνυμικών συναρτήσεων

Χρησιμοποιώντας τις εξισώσεις (12) έως (15) για τα θερμοκρασιακά διαστήματα $50^{\circ}C \leq T \leq 54.5^{\circ}C$, $54.5^{\circ}C < T \leq 55.1^{\circ}C$, $55.1^{\circ}C < T \leq 55.7^{\circ}C$ και $55.7^{\circ}C < T \leq 58^{\circ}C$ αντίστοιχα υπολογίζουμε την ενεργό θερμοχωρητικότητα της ελληνικής παραφίνης στο θερμοκρασιακό εύρος αλλαγής φάσης της. Εκτός των διαστημάτων των θερμοκρασιών αυτών, η θερμοχωρητικότητα ισούται με $c_{ps} = 2700 J/kg \cdot K$ όταν είναι στη στερεή φάση το PCM και με $c_{pl} = 4400 J/kg \cdot K$ όταν το PCM είναι υγρό. Από την εξίσωση (32) προσδιορίζονται οι θερμοκρασίες της ελληνικής παραφίνης για κάθε χρονική στιγμή. Τα αποτελέσματα φαίνονται παρακάτω:

Πίνακας 10: Αποτελέσματα θέρμανσης με χρήση των αναλυτικών πολυωνυμικών συναρτήσεων

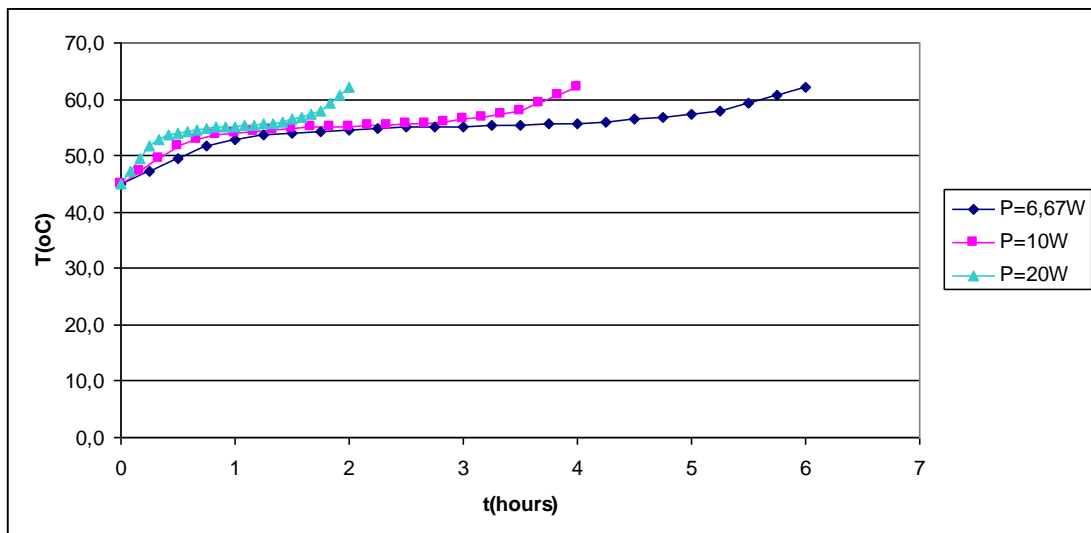
P=10W			P=10W	
$T_{\pi\nu\nu} (^{\circ}C)$	$c_p(T_{\pi\nu\nu})(J/kg \cdot ^{\circ}C)$	$T_{\mu\epsilon\acute{\alpha}} (^{\circ}C)$	t(min)	$T (^{\circ}C)$
45,0	2700	47,2	0	45,0
47,2	2700	49,4	10	47,2
49,4	2700	51,7	20	49,4
51,7	4896	52,9	30	51,7
52,9	8811	53,6	40	52,9
53,6	12992	54,0	50	53,6
54,0	17044	54,4	60	54,0
54,4	20967	54,7	70	54,4
54,7	29209	54,9	80	54,7
54,9	51409	55,0	90	54,9
55,0	70046	55,1	100	55,0
55,1	86501	55,2	110	55,1
55,2	58319	55,3	120	55,2
55,3	45988	55,4	130	55,3
55,4	34566	55,6	140	55,4
55,6	26677	55,8	150	55,6
55,8	22432	56,0	160	55,8
56,0	18534	56,4	170	56,0
56,4	14750	56,8	180	56,4
56,8	11219	57,3	190	56,8
57,3	8211	58,0	200	57,3
58,0	4400	59,4	210	58,0
59,4	4400	60,8	220	59,4
60,8	4400	62,1	230	60,8
			240	62,1

Η ενεργός θερμοχωρητικότητα σε συνάρτηση με το χρόνο παρουσιάζεται γραφικά στη συνέχεια:



Εικόνα 16: Γραφική παράσταση των αναλυτικών πολυωνυμικών εξισώσεων της θερμοχωρητικότητας $C_p(T)$ του PCM

Η μεταβολή της θερμοκρασίας της ελληνικής παραφίνης με το χρόνο έτσι όπως υπολογίστηκε παραπάνω για $P = 10W$, καθώς επίσης και όταν ελαττώσουμε ή αυξήσουμε την τιμή της ισχύος δίνοντας θερμότητα Q ανά $\Delta t = 15\text{min}$ ή ανά $\Delta t = 5\text{min}$ αντίστοιχα, δίνεται γραφικά στο επόμενο διάγραμμα:



Εικόνα 17: Γραφική παράσταση της θερμοκρασίας της ελληνικής παραφίνης συναρτήσει του χρόνου για διαφορετικές τιμές της παροχής ισχύος υπολογίζοντας τη θερμοχωρητικότητα με τις αναλυτικές πολυωνυμικές εξισώσεις

Στην όγδοη αυτή περίπτωση όπου υπολογίζουμε τη θερμοχωρητικότητα από τις αναλυτικές εξισώσεις λαμβάνουμε υπόψη μας μόνο τη τιμή της θερμοκρασίας.

Στην συνέχεια θα υπολογίσουμε το ποσό της λανθάνουσας θερμότητας που αποθηκεύεται στην ελληνική παραφίνη κατά την αλλαγή φάσης ως εξής:

$$H_1 = \int_{50}^{54.5} C_{p,eff}(T) dT = \int_{50}^{54.5} (-238826.7515 + 25234.88721T - 1066.214192T^2 + 22.51889622T^3 - 0.2377544057T^4 + 0.001003917218T^5) dT$$

$$H_2 = \int_{54.5}^{55.1} C_{p,eff}(T) dT = \int_{54.5}^{55.1} (474815.4706 - 17443.30321T + 160.2106051T^2) dT$$

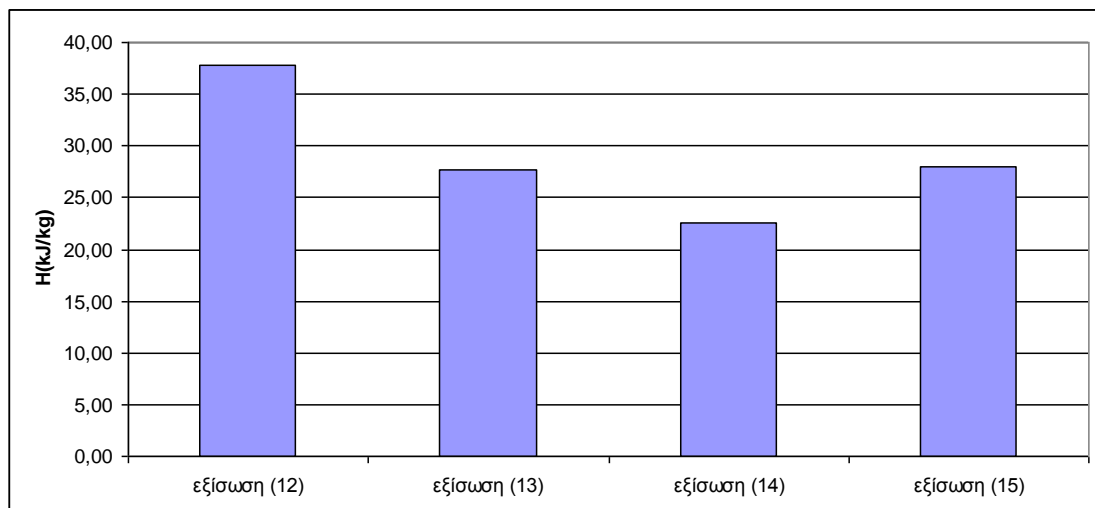
$$H_3 = \int_{55.1}^{55.7} C_{p,eff}(T) dT = \int_{55.1}^{55.7} (428651.7876 - 15408.60663T + 138.4803961T^2) dT$$

$$H_4 = \int_{55.7}^{58} C_{p,eff}(T) dT = \int_{55.7}^{58} (613200.0901 - 40671.49665T + 1011.420754T^2 - 11.17652292T^3 + 0.04630473077T^4) dT$$

Επομένως το συνολικό ποσό θερμότητας αλλαγής φάσης προκύπτει:

$$H = H_1 + H_2 + H_3 + H_4 \approx 116 \text{ kJ/kg}$$

Το ποσό της θερμότητας αλλαγής φάσης ανά μονάδα μάζας της ελληνικής παραφίνης περιμέναμε να προκύψει ίσο με την τιμή που δίνεται στον πίνακα, εντούτοις παρατηρούμε ότι η υπολογιζόμενη τιμή είναι μικρότερη. Παρατηρώντας πιο προσεκτικά τις εξισώσεις καθώς και τη γραφική παράσταση $C_{p,eff}(T)$, συμπεραίνουμε ότι το μεγαλύτερο ποσό λανθάνουσας θερμότητας αποθηκεύεται μεταξύ των θερμοκρασιών $50^\circ C \leq T \leq 54.5^\circ C$, αφού το εμβαδόν της περιοχής κάτω από το τμήμα της καμπύλης που περιγράφεται από την εξίσωση είναι μεγαλύτερο. Αναλυτικότερα, τα ποσά λανθάνουσας θερμότητας που αποθηκεύονται στο PCM σε καθένα θερμοκρασιακό διάστημα όπου ισχύουν οι εξισώσεις φαίνονται στο ακόλουθο ραβδόγραμμα:

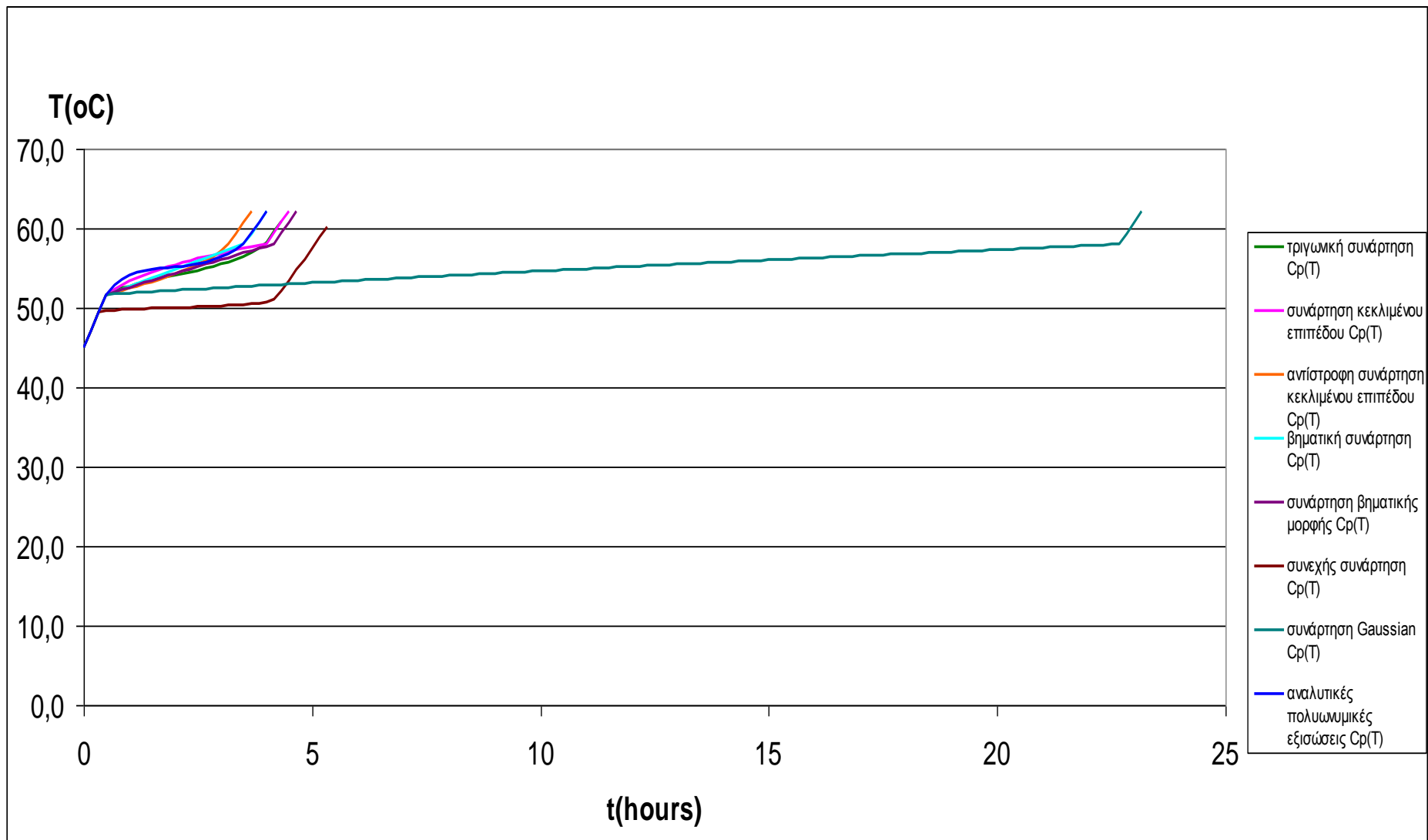


Εικόνα 18: Ραβδόγραμμα της θερμότητας που αποθηκεύεται κατά την αλλαγή φάσης ανά μονάδα μάζας της ελληνικής παραφίνης

Μέχρι τώρα προσπαθήσαμε να προσομοιώσουμε την αλλαγή φάσης της ελληνικής παραφίνης από τη στερεή στην υγρή κατάσταση με πολύ απλό τρόπο χρησιμοποιώντας διαφορετικές σχέσεις υπολογισμού της ενεργού θερμοχωρητικότητας. Παρά το γεγονός όμως ότι οι συναρτήσεις αυτές δεν μοιάζουν μεταξύ τους, η μεταβολή της θερμοκρασίας του PCM με το χρόνο που υπολογίζεται τελικά δεν διαφέρει σημαντικά. Αυτό γίνεται φανερό από το διάγραμμα της επόμενης σελίδας, στο οποίο υπάρχουν οι γραφικές παραστάσεις $T-t$ και για τις οχτώ περιπτώσεις.

Καταρχήν από αυτό το διάγραμμα, παρατηρούμε ότι οι θερμοκρασίες που υπολογίστηκαν χρησιμοποιώντας τη συνεχή συνάρτηση και τη σχέση Gaussian αποκλίνουν κατά πολύ από τα υπόλοιπα διαγράμματα. Από τη μία, στην περίπτωση της συνεχούς συνάρτησης παρατηρούμε ότι η θερμοκρασία της ελληνικής παραφίνης για μεγάλο χρονικό διάστημα παραμένει σταθερή, ενώ από την άλλη στην περίπτωση της σχέσης Gaussian η διαδικασία αλλαγής φάσης του PCM διαρκεί πολύ περισσότερο χρόνο.

Όσον αφορά στις υπόλοιπες έξι περιπτώσεις συμπεραίνουμε ότι οποιαδήποτε σχέση υπολογισμού της ενεργού θερμοχωρητικότητας κι αν επιλεγεί, το αποτέλεσμα δεν θα επηρεαστεί σημαντικά. Όπως φαίνεται και στη συνέχεια, κατά τη διάρκεια της αλλαγής φάσης όλες οι καμπύλες θερμοκρασίας - χρόνου αποκλίνουν ελάχιστα, ενώ υπάρχουν διαστήματα όπου ταυτίζονται.



Εικόνα 19: Γραφική παράσταση θερμοκρασίας χρόνου κατά τη θέρμανση της ελληνικής παραφίνης όταν $P=10W$

b) Ψύξη της ελληνικής παραφίνης

Κατά τη μελέτη της ψύξης της ελληνικής παραφίνης μάζας $m=1\text{kg}$, θα θεωρήσουμε ότι την αρχική χρονική στιγμή $t=0$ το PCM είναι υγρό με αρχική θερμοκρασία $T_{αρχ.} = 63^{\circ}\text{C}$. Στην συνέχεια θα ακολουθήσουμε την ακριβώς αντίστροφη διαδικασία. Δηλαδή, υποθέτουμε ότι ανά $\Delta t=10\text{min}$ αντλείται από την ελληνική παραφίνη σταθερό ποσό θερμότητας $Q=-6000\text{J}$ ή αλλιώς ισχύς $P = \frac{-6000\text{J}}{10\text{min} \cdot 60\text{sec}/\text{min}} = -10\text{W}$. Το πρόσημο «-» δηλώνει ότι ενέργεια

απελευθερώνεται από το PCM. Έτσι, από τις σχέσεις υπολογισμού της θερμοχωρητικότητας και μέσω της εξίσωσης (32), προσδιορίζεται η θερμοκρασία της ελληνικής παραφίνης κάθε χρονική στιγμή μέχρι να στερεοποιηθεί πλήρως.

- Υπολογισμός της θερμοχωρητικότητας με χρήση της συνάρτησης βηματικής μορφής

Χρησιμοποιώντας την σχέση οι τιμές της ενεργού θερμοχωρητικότητας που προκύπτουν για κάθε θερμοκρασία που υπολογίζεται από την εξίσωση φαίνονται παρακάτω:

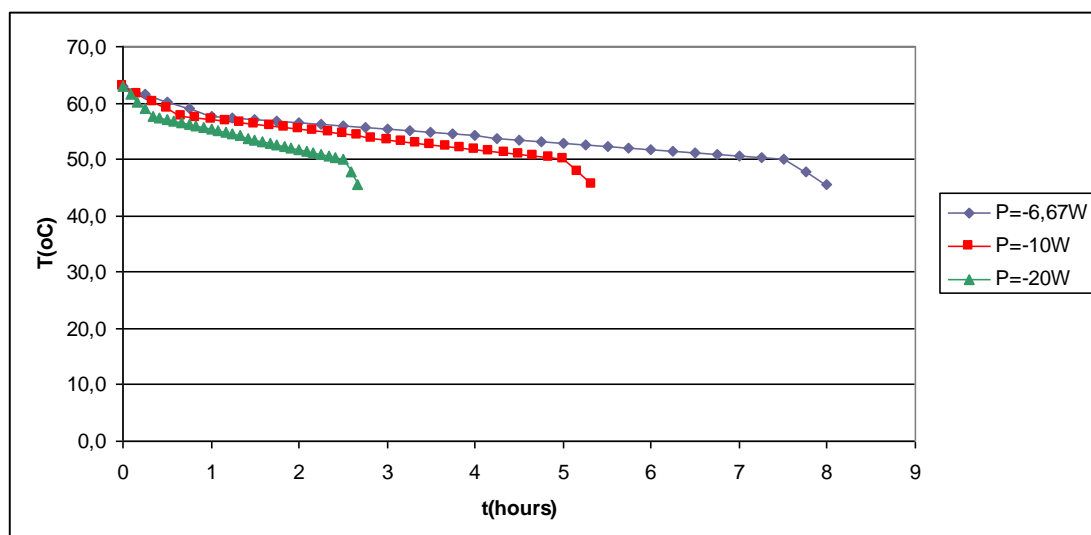
Πίνακας 11: Αποτελέσματα ψύξης με χρήση της συνάρτησης βηματικής μορφής

P=-10W			P=-10W	
$T_{\pi\alpha\nu} (^{\circ}\text{C})$	$c_p(T_{\pi\alpha\nu})(\text{J}/\text{kg}\cdot^{\circ}\text{C})$	$T_{\mu\epsilon\acute{\alpha}} (^{\circ}\text{C})$	t(min)	$T(^{\circ}\text{C})$
63,0	4400	61,6	0	63,0
61,6	4400	60,3	10	61,6
60,3	4400	58,9	20	60,3
58,9	4400	57,5	30	58,9
57,5	21366	57,3	40	57,5
57,3	21306	57,0	50	57,3
57,0	21246	56,7	60	57,0
56,7	21186	56,4	70	56,7
56,4	21126	56,1	80	56,4
56,1	21066	55,8	90	56,1
55,8	21005	55,6	100	55,8
55,6	20945	55,3	110	55,6
55,3	20884	55,0	120	55,3
55,0	20823	54,7	130	55,0
54,7	20761	54,4	140	54,7
54,4	20700	54,1	150	54,4
54,1	20638	53,8	160	54,1
53,8	20577	53,5	170	53,8
			180	53,5

53,5	20515	53,2
53,2	20453	53,0
53,0	20390	52,7
52,7	20328	52,4
52,4	20265	52,1
52,1	20202	51,8
51,8	20139	51,5
51,5	20076	51,2
51,2	20012	50,9
50,9	19948	50,6
50,6	19885	50,3
50,3	19820	50,0
50,0	2700	47,7
47,7	2700	45,5

190	53,2
200	53,0
210	52,7
220	52,4
230	52,1
240	51,8
250	51,5
260	51,2
270	50,9
280	50,6
290	50,3
300	50,0
310	47,7
320	45,5

Αυξάνοντας στη συνέχεια και μειώνοντας την ισχύ μεταβάλλουμε τον ρυθμό με τον οποίο πέφτει η θερμοκρασία της ελληνικής παραφίνης. Να σημειώσουμε πάλι ότι το πρόσημο «-» της ισχύος υποδηλώνει ότι το PCM εκλύει ενέργεια.



Εικόνα 20: Γραφική παράσταση της θερμοκρασίας της ελληνικής παραφίνης συναρτήσει του χρόνου για διαφορετικές τιμές του ρυθμού έκλυσης θερμότητας υπολογίζοντας τη θερμοχωρητικότητα με την εξίσωση βηματικής μορφής

- Υπολογισμός της θερμοχωρητικότητας με χρήση της συνεχούς συνάρτησης

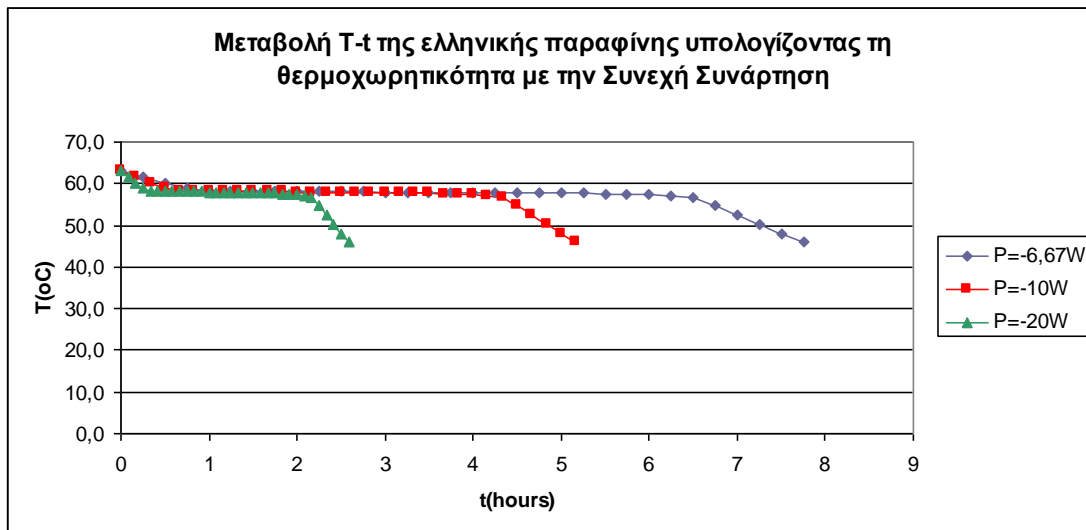
Κατά την ψύξη της ελληνικής παραφίνης εφαρμόζουμε την εξίσωση (2) για τον υπολογισμό της θερμοχωρητικότητας με τον ίδιο τρόπο όπως και στην περίπτωση της θέρμανσης.

Πίνακας 12: Αποτελέσματα ψύξης με χρήση της συνεχούς συνάρτησης

P=-10W		
$T_{\pi\nu\nu} (^{\circ}C)$	$c_p(T_{\pi\nu\nu})(J/kg^{\circ}C)$	$T_{\mu\epsilon\acute{\alpha}\iota} (^{\circ}C)$
63,0	4400	61,6
61,6	4400	60,2
60,2	4400	58,9
58,9	4400	57,5
57,5	4400	56,1
56,1	4400	54,8
54,8	4400	53,4
53,4	4400	52,1
52,1	4424	50,7
50,7	24211	50,4
50,4	63732	50,4
50,4	89256	50,3
50,3	110407	50,2
50,2	128113	50,2
50,2	142729	50,1
50,1	154442	50,1
50,1	163367	50,1
50,1	169586	50,0
50,0	173166	50,0
50,0	174161	50,0
50,0	172625	49,9
49,9	168611	49,9
49,9	162178	49,9
49,9	153393	49,8
49,8	142336	49,8
49,8	129113	49,7
49,7	113862	49,7
49,7	96781	49,6
49,6	78169	49,5
49,5	58508	49,4
49,4	38655	49,3
49,3	20285	49,0
49,0	6876	48,1
48,1	2754	45,9
45,9	2700	43,7

P=-10W	
t(min)	$T(^{\circ}C)$
0	63,0
10	61,6
20	60,2
30	58,9
40	57,5
50	56,1
60	54,8
70	53,4
80	52,1
90	50,7
100	50,4
110	50,4
120	50,3
130	50,2
140	50,2
150	50,1
160	50,1
170	50,1
180	50,0
190	50,0
200	50,0
210	49,9
220	49,9
230	49,9
240	49,8
250	49,8
260	49,7
270	49,7
280	49,6
290	49,5
300	49,4
310	49,3
320	49,0
330	48,1
340	45,9
350	43,7

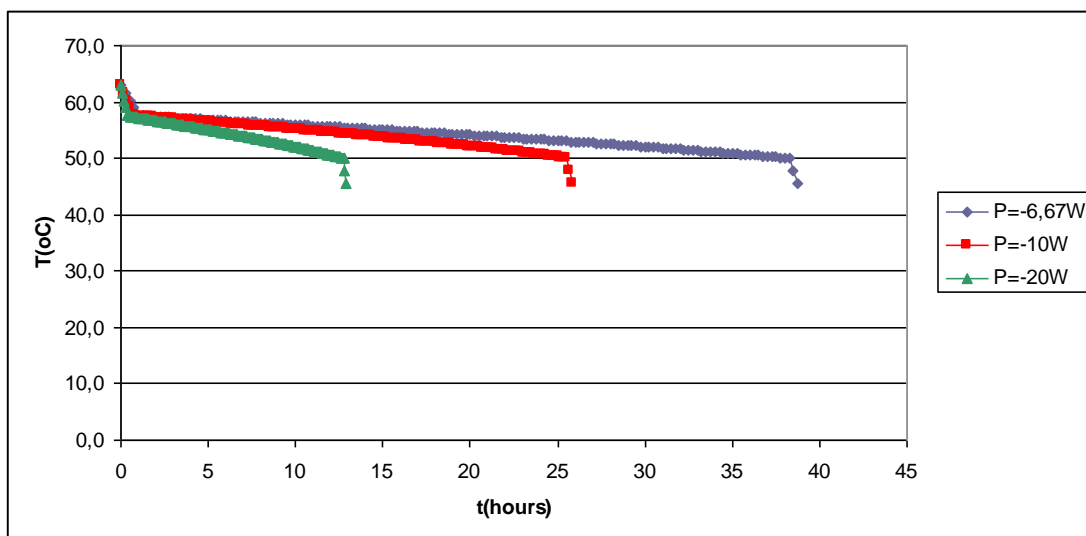
Σύμφωνα με τα αποτελέσματα του παραπάνω πίνακα, φαίνεται η αλλαγή φάσης του PCM να πραγματοποιείται σε μικρότερο θερμοκρασιακό εύρος από αυτό που ορίζεται από τον πίνακα 1. Πρέπει επίσης να προσθέσουμε ότι κατά τη γραφική απεικόνιση της μεταβολής της θερμοκρασίας με το χρόνο, η ελληνική παραφίνη παρουσιάζεται να έχει σταθερή θερμοκρασία το μεγαλύτερο χρονικό διάστημα.



Εικόνα 21: Γραφική παράσταση της θερμοκρασίας της ελληνικής παραφίνης συναρτήσει του χρόνου για διαφορετικές τιμές του ρυθμού έκλυσης θερμότητας υπολογίζοντας τη θερμοχωρητικότητα με τη συνεχή συνάρτηση

- Υπολογισμός της θερμοχωρητικότητας με χρήση της σχέσης Gaussian

Κατά την προσομοίωση της αλλαγής φάσης με υπολογισμό της θερμοχωρητικότητας χρησιμοποιώντας τη σχέση Gaussian (3), η θερμοκρασία του PCM μεταβάλλεται με πολύ αργό ρυθμό, γι' αυτό το λόγο οι πίνακες με τα αποτελέσματα δεν περιλαμβάνονται. Έτσι, στην περίπτωση αυτή η ελληνική παραφίνη για να αλλάξει φάση φαίνεται ότι χρειάζεται πολύ περισσότερες ώρες, όπως δείχνει και το επόμενο διάγραμμα:



Εικόνα 22: Γραφική παράσταση της θερμοκρασίας της ελληνικής παραφίνης συναρτήσει του χρόνου για διαφορετικές τιμές του ρυθμού έκλυσης θερμότητας υπολογίζοντας τη θερμοχωρητικότητα με τη σχέση Gaussian

- Υπολογισμός της θερμοχωρητικότητας με χρήση της τριγωνικής συνάρτησης

Κατά τα γνωστά υπολογίζοντας την ενεργό θερμοχωρητικότητα από την εξίσωση (6) για $50^{\circ}C \leq T \leq 54^{\circ}C$ και από την (7) όταν $54^{\circ}C \leq T \leq 58^{\circ}C$, και αντικαθιστώντας την στη σχέση (32), προκύπτουν τα αποτελέσματα του επόμενου πίνακα. Για θερμοκρασίες $T \geq 58^{\circ}C$ όπου η ελληνική παραφίνη είναι σε υγρή μορφή ισχύει $c_{pl} = 4400 J/kg \cdot K$, ενώ όταν $T \leq 50^{\circ}C$ η θερμοχωρητικότητα είναι $c_{ps} = 2700 J/kg \cdot K$.

Πίνακας 13: Αποτελέσματα ψύξης με χρήση της τριγωνικής συνάρτησης

P=-10W			P=-10W	
$T_{\pi\nu\nu} (^{\circ}C)$	$c_p(T_{\pi\nu\nu})(J/kg \cdot ^{\circ}C)$	$T_{\mu\epsilon\acute{\alpha}} (^{\circ}C)$	t(min)	$T (^{\circ}C)$
63,0	4400	61,6	0	63,0
61,6	4400	60,3	10	61,6
60,3	4400	58,9	20	60,3
58,9	4400	57,5	30	58,9
57,5	7278	56,7	40	57,5
56,7	12497	56,2	50	56,7
56,2	15537	55,9	60	56,2
55,9	17982	55,5	70	55,9
55,5	20095	55,2	80	55,5
55,2	21985	54,9	90	55,2
54,9	23713	54,7	100	54,9
54,7	25315	54,5	110	54,7
54,5	26815	54,2	120	54,5
54,2	28232	54,0	130	54,2
54,0	29578	53,8	140	54,0
53,8	30135	53,6	150	53,8
53,6	28706	53,4	160	53,6
53,4	27205	53,2	170	53,4
53,2	25621	53,0	180	53,2
53,0	23939	52,7	190	53,0
52,7	22139	52,4	200	52,7
52,4	20193	52,1	210	52,4
52,1	18059	51,8	220	52,1
51,8	15673	51,4	230	51,8
51,4	12924	51,0	240	51,4
51,0	9590	50,3	250	51,0
50,3	5097	49,2	260	50,3

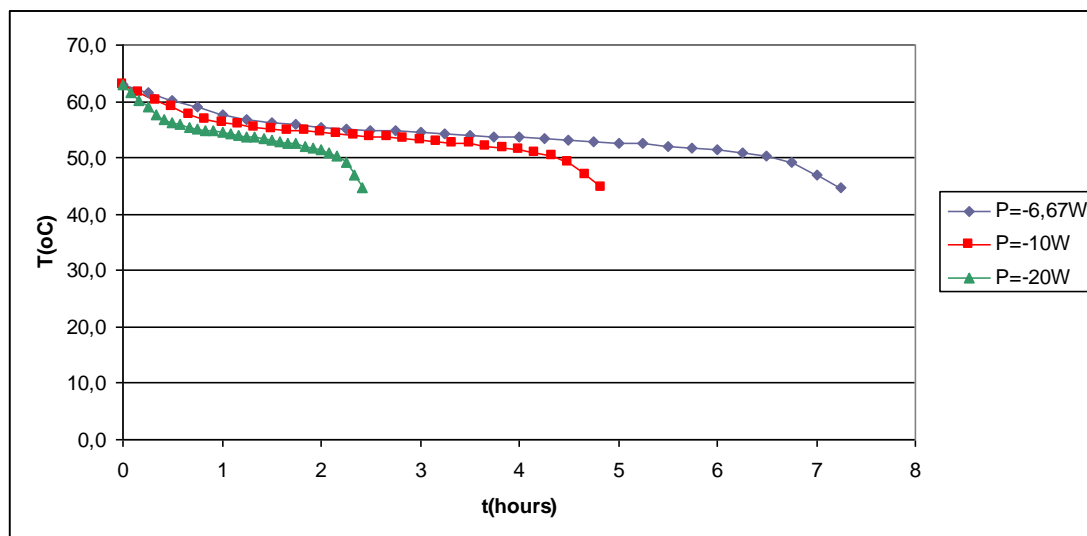
49,2	2700	46,9
46,9	2700	44,7

270	49,2
280	46,9
290	44,7

Παρακάτω θα αυξήσουμε το ρυθμό με τον οποίο εκλύεται θερμότητα από την ελληνική παραφίνη, δηλαδή θα υποθέσουμε ότι το ίδιο ποσό θερμότητας απελευθερώνεται σε πιο τακτά χρονικά διαστήματα, ανά $\Delta t=5\text{min}$. Με αυτό τον τρόπο θα διπλασιάσουμε την ισχύ σε $P = \frac{-6000J}{5\text{min} \cdot 60\text{sec}/\text{min}} = -20W$. Ενώ μετά θα

μειώσουμε την αρχική ισχύ από $P = -10W$ σε $P = \frac{-6000J}{15\text{min} \cdot 60\text{sec}/\text{min}} \approx -6.67W$,

αντλώντας από το PCM θερμότητα Q κάθε $\Delta t=15\text{min}$. Επαναλαμβάνουμε ότι το πρόσημο «-» δηλώνει ότι το PCM χάνει ενέργεια. Η μεταβολή της θερμοκρασίας της ελληνικής παραφίνης σε σχέση με τον χρόνο για καθένα από τους τρεις διαφορετικούς ρυθμούς έκλυσης θερμότητας παρουσιάζεται στο διάγραμμα που ακολουθεί:



Εικόνα 23: Γραφική παράσταση της θερμοκρασίας της ελληνικής παραφίνης συναρτήσει του χρόνου για διαφορετικές τιμές του ρυθμού έκλυσης θερμότητας υπολογίζοντας τη θερμοχωρητικότητα με τη τριγωνική συνάρτηση

Όπως είναι λογικό καθώς αυξάνουμε τον ρυθμό με τον οποίο η ελληνική παραφίνη αποβάλλει θερμότητα, η θερμοκρασία της μειώνεται ταχύτερα.

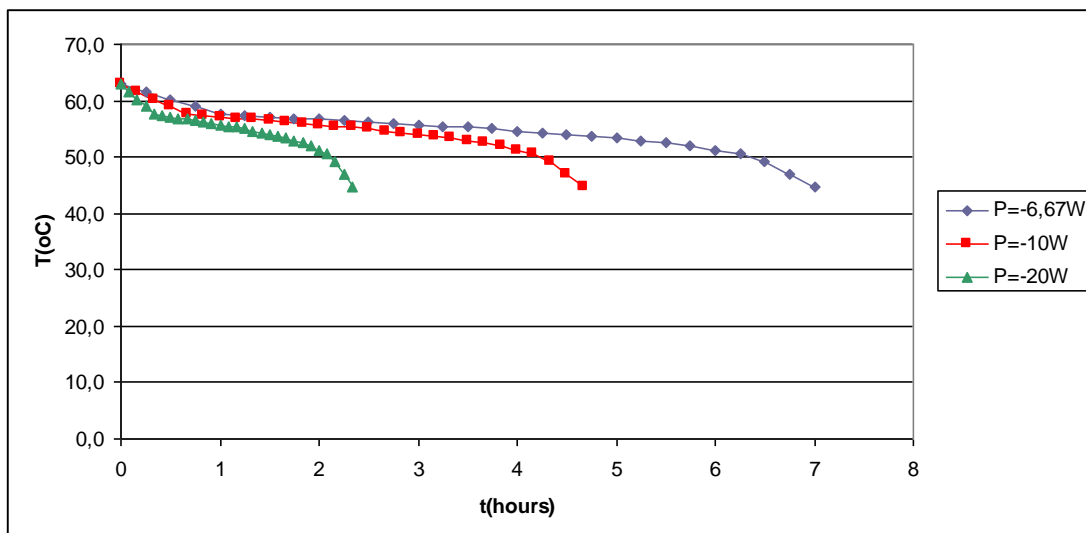
- Υπολογισμός της θερμοχωρητικότητας με χρήση της συνάρτησης κεκλιμένου επιπέδου

Όταν η ενεργός θερμοχωρητικότητα υπολογίζεται από την εξίσωση (9), οι θερμοκρασίες της ελληνικής παραφίνης που προκύπτουν είναι:

Πίνακας 14: Αποτελέσματα ψύξης με χρήση της συνάρτησης κεκλιμένου επιπέδου

P=-10W			P=-10W	
$T_{\pi\pi\nu}$ ($^{\circ}C$)	$c_p(T_{\pi\pi\nu})$ ($J/kg^{\circ}C$)	$T_{\mu\epsilon\acute{\alpha}\iota}$ ($^{\circ}C$)	t(min)	$T(^{\circ}C)$
63,0	4400	61,6	0	63,0
61,6	4400	60,3	10	61,6
60,3	4400	58,9	20	60,3
58,9	4400	57,5	30	58,9
57,5	29793	57,3	40	57,5
57,3	29070	57,1	50	57,3
57,1	28329	56,9	60	57,1
56,9	27568	56,7	70	56,9
56,7	26787	56,5	80	56,7
56,5	25982	56,3	90	56,5
56,3	25153	56,0	100	56,3
56,0	24297	55,8	110	56,0
55,8	23410	55,5	120	55,8
55,5	22490	55,2	130	55,5
55,2	21532	55,0	140	55,2
55,0	20531	54,7	150	55,0
54,7	19482	54,4	160	54,7
54,4	18376	54,0	170	54,4
54,0	17204	53,7	180	54,0
53,7	15952	53,3	190	53,7
53,3	14601	52,9	200	53,3
52,9	13125	52,4	210	52,9
52,4	11484	51,9	220	52,4
51,9	9608	51,3	230	51,9
51,3	7366	50,5	240	51,3
50,5	4441	49,1	250	50,5
49,1	2700	46,9	260	49,1
46,9	2700	44,7	270	46,9
			280	44,7

Συνεχίζοντας τους υπολογισμούς μας, όπως και προηγουμένως αυξάνουμε και μειώνουμε την ισχύ στις τιμές $P = -20W$ και $P \approx -6.67W$ αντίστοιχα:



Εικόνα 24: Γραφική παράσταση της θερμοκρασίας της ελληνικής παραφίνης συναρτήσει του χρόνου για διαφορετικές τιμές του ρυθμού έκλυσης θερμότητας υπολογίζοντας τη θερμοχωρητικότητα με τη συνάρτηση κεκλιμένου επιπέδου

Όπου και πάλι επαληθεύεται πάλι το γεγονός ότι μειώνοντας τον ρυθμό αποβολής θερμότητας από την ελληνική παραφίνη, αυξάνεται το χρονικό διάστημα διεξαγωγής της αλλαγής φάσης.

- Υπολογισμός της θερμοχωρητικότητας με χρήση της αντίστροφης συνάρτησης κεκλιμένου επιπέδου

Ακολουθώντας την ίδια διαδικασία χρησιμοποιώντας όμως αυτή τη φορά την σχέση (10) για τον υπολογισμό της θερμοχωρητικότητας, η μεταβολή της θερμοκρασίας με το χρόνο φαίνεται στον επόμενο πίνακα όταν ο ρυθμός έκλυσης θερμότητας είναι -10W.

Πίνακας 15: Αποτελέσματα ψύξης με χρήση της αντίστροφης συνάρτησης κεκλιμένου επιπέδου

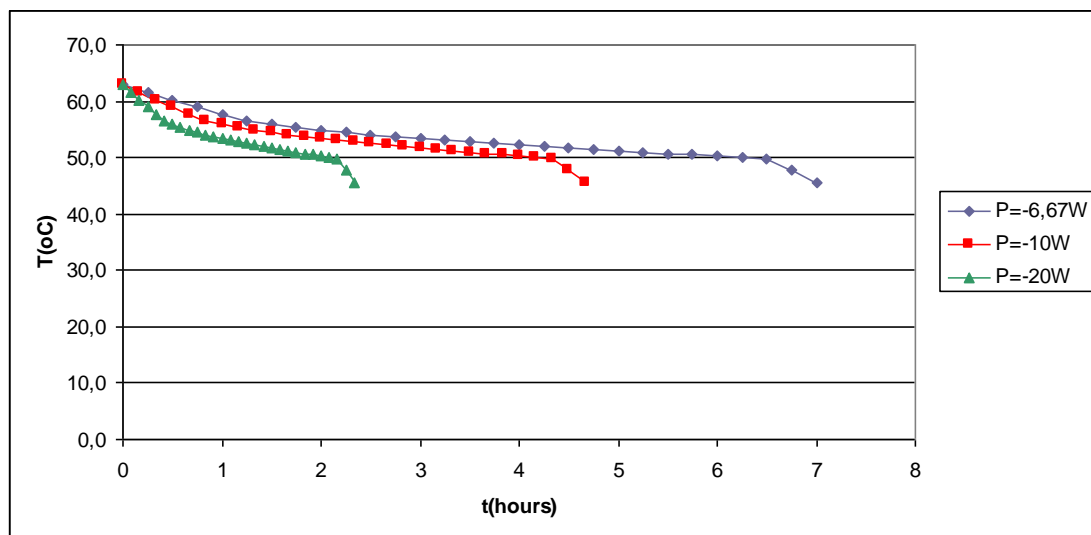
P=-10W		
$T_{\pi\eta\nu}$ (°C)	$c_p(T_{\pi\eta\nu})$ (J/kg·°C)	$T_{\mu\epsilon\acute{\alpha}\iota}$ (°C)
63,0	4400	61,6
61,6	4400	60,3
60,3	4400	58,9
58,9	4400	57,5
57,5	5839	56,5
56,5	9092	55,9
55,9	11181	55,3
55,3	12880	54,9
54,9	14354	54,4
54,4	15678	54,1
54,1	16889	53,7

P=-10W	
t (min)	T (°C)
0	63,0
10	61,6
20	60,3
30	58,9
40	57,5
50	56,5
60	55,9
70	55,3
80	54,9
90	54,4
100	54,1

53,7	18014	53,4
53,4	19068	53,1
53,1	20064	52,8
52,8	21011	52,5
52,5	21915	52,2
52,2	22782	51,9
51,9	23615	51,7
51,7	24420	51,4
51,4	25197	51,2
51,2	25951	51,0
51,0	26683	50,7
50,7	27395	50,5
50,5	28088	50,3
50,3	28765	50,1
50,1	29425	49,9
49,9	2700	47,7
47,7	2700	45,4

110	53,7
120	53,4
130	53,1
140	52,8
150	52,5
160	52,2
170	51,9
180	51,7
190	51,4
200	51,2
210	51,0
220	50,7
230	50,5
240	50,3
250	50,1
260	49,9
270	47,7
280	45,4

Επίσης, η μεταβολή της θερμοκρασίας με το χρόνο για διαφορετικές τιμές του ρυθμού με τον οποίο απελευθερώνεται η θερμότητα από το PCM παρουσιάζεται γραφικά παρακάτω:



Εικόνα 25: Γραφική παράσταση της θερμοκρασίας της ελληνικής παραφίνης συναρτήσει του χρόνου για διαφορετικές τιμές του ρυθμού έκλυσης θερμότητας υπολογίζοντας τη θερμοχωρητικότητα με την αντίστροφη συνάρτηση κεκλιμένου επιπέδου

- Υπολογισμός της θερμοχωρητικότητας με χρήση της βηματικής συνάρτησης

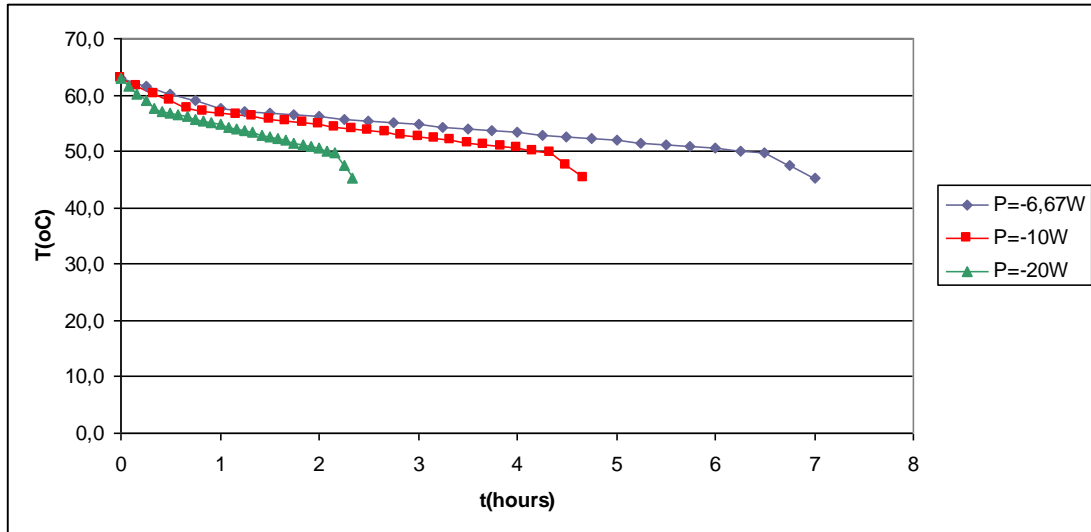
Στην περίπτωση της βηματικής συνάρτησης, η ενεργός θερμοχωρητικότητα της ελληνικής παραφίνης κατά τη διάρκεια της αλλαγής φάσης ισούται με $c_{p,eff} = 17063 J/kg \cdot K$ όπως προκύπτει από τη σχέση (11). Όταν το PCM βρίσκεται στην υγρή και στη στερεή φάση οι τιμές της θερμοχωρητικότητας είναι καθορισμένες από τον πίνακα 1, όπως και στις προηγούμενες περιπτώσεις. Η πτώση της θερμοκρασίας της ελληνικής παραφίνης καθώς απελευθερώνεται θερμότητα $Q = -6000 J$ κάθε $\Delta t = 10 \text{ min}$ φαίνεται στον παρακάτω πίνακα. Ενώ το διάγραμμα που ακολουθεί αμέσως μετά παρουσιάζει την πιο «απότομη» και την πιο «ομαλή» μεταβολή της θερμοκρασίας του PCM που σημειώνεται αυξάνοντας και μειώνοντας αντίστοιχα το ρυθμό έκλυσης θερμότητας.

Πίνακας 16: Αποτελέσματα ψύξης με χρήση της βηματικής συνάρτησης

P=-10W			P=-10W	
$T_{\pi\nu\nu} (^{\circ}C)$	$c_p(T_{\pi\nu\nu})(J/kg \cdot ^{\circ}C)$	$T_{\mu\epsilon\acute{\alpha}} (^{\circ}C)$	t(min)	$T(^{\circ}C)$
63,0	4400	61,6	0	63,0
61,6	4400	60,3	10	61,6
60,3	4400	58,9	20	60,3
58,9	4400	57,5	30	58,9
57,5	17063	57,2	40	57,5
57,2	17063	56,8	50	57,2
56,8	17063	56,5	60	56,8
56,5	17063	56,1	70	56,5
56,1	17063	55,8	80	56,1
55,8	17063	55,4	90	55,8
55,4	17063	55,1	100	55,4
55,1	17063	54,7	110	55,1
54,7	17063	54,4	120	54,7
54,4	17063	54,0	130	54,4
54,0	17063	53,7	140	54,0
53,7	17063	53,3	150	53,7
53,3	17063	53,0	160	53,3
53,0	17063	52,6	170	53,0
52,6	17063	52,3	180	52,6
52,3	17063	51,9	190	52,3
51,9	17063	51,6	200	51,9
51,6	17063	51,2	210	51,6
51,2	17063	50,9	220	51,2
50,9	17063	50,5	230	50,9

50,5	17063	50,2
50,2	17063	49,8
49,8	2700	47,6
47,6	2700	45,4

240	50,5
250	50,2
260	49,8
270	47,6
280	45,4



Εικόνα 26: Γραφική παράσταση της θερμοκρασίας της ελληνικής παραφίνης συναρτήσει του χρόνου για διαφορετικές τιμές του ρυθμού έκλυσης θερμότητας υπολογίζοντας τη θερμοχωρητικότητα με την βηματική συνάρτηση

- Υπολογισμός της θερμοχωρητικότητας με χρήση των αναλυτικών πολυωνυμικών συναρτήσεων

Κατά τη διάρκεια αλλαγής φάσης η θερμοχωρητικότητα υπολογίζεται από τις εξισώσεις, ενώ όταν η ελληνική παραφίνη είναι υγρή ή στερεή η θερμοχωρητικότητα παίρνει τις τιμές του πίνακα. Από την σχέση προκύπτουν οι θερμοκρασίες του PCM κάθε χρονική στιγμή:

Πίνακας 17: Αποτελέσματα ψύξης με χρήση των αναλυτικών πολυωνυμικών εξισώσεων

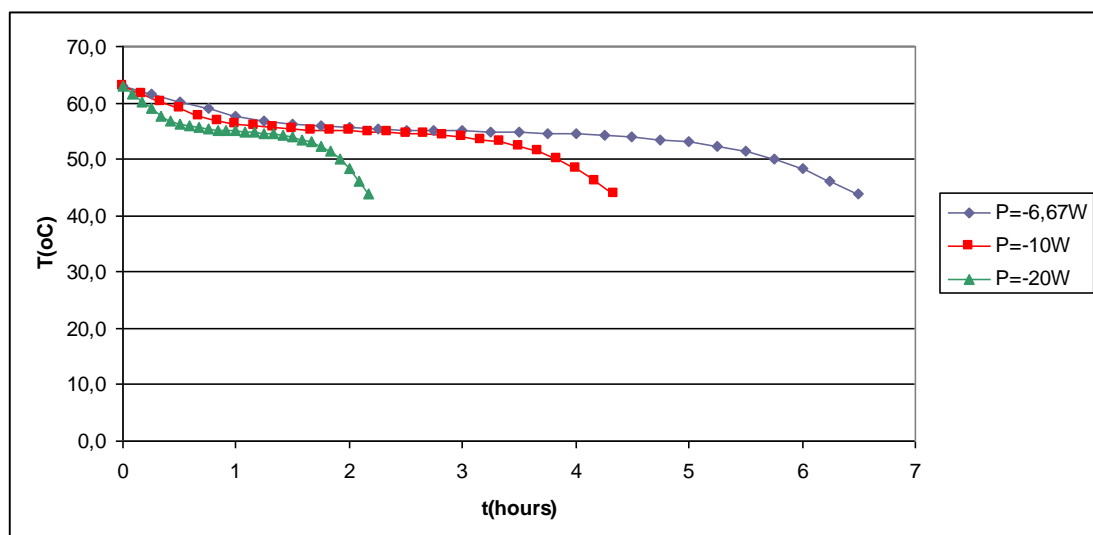
P=-10W		
$T_{\pi\eta\nu} (^{\circ}C)$	$c_p(T_{\pi\eta\nu})(J/kg\cdot^{\circ}C)$	$T_{\mu\epsilon\tau\acute{\iota}} (^{\circ}C)$
63,0	4400	61,6
61,6	4400	60,3
60,3	4400	58,9
58,9	4400	57,5
57,5	7361	56,7
56,7	11587	56,2
56,2	16513	55,8

P=-10W	
t(min)	$T(^{\circ}C)$
0	63,0
10	61,6
20	60,3
30	58,9
40	57,5
50	56,7
60	56,2
70	55,8

55,8	21386	55,6
55,6	26454	55,3
55,3	37726	55,2
55,2	54128	55,1
55,1	84631	55,0
55,0	71052	54,9
54,9	56979	54,8
54,8	42632	54,7
54,7	29004	54,5
54,5	21928	54,2
54,2	18674	53,9
53,9	15453	53,5
53,5	12308	53,0
53,0	9316	52,3
52,3	6627	51,4
51,4	4509	50,1
50,1	3299	48,3
48,3	2700	46,1
46,1	2700	43,8

80	55,6
90	55,3
100	55,2
110	55,1
120	55,0
130	54,9
140	54,8
150	54,7
160	54,5
170	54,2
180	53,9
190	53,5
200	53,0
210	52,3
220	51,4
230	50,1
240	48,3
250	46,1
260	43,8

Καθώς αλλάζουμε τον ρυθμό με τον οποίο η ελληνική παραφίνη εκλύει θερμική ενέργεια, η μεταβολή της θερμοκρασίας με το χρόνο είναι ως εξής:



Εικόνα 27: Γραφική παράσταση της θερμοκρασίας της ελληνικής παραφίνης συναρτήσει του χρόνου για διαφορετικές τιμές του ρυθμού έκλυσης θερμότητας υπολογίζοντας τη θερμοχωρητικότητα με τις αναλυτικές πολυωνυμικές

Αν τώρα υπολογίσουμε τα ποσά της λανθάνουσας θερμότητας ανά μονάδα μάζας που εκλύει η ελληνική παραφίνη κατά την αλλαγή φάσης σε καθένα από τα διαστήματα θερμοκρασιών όπου ισχύουν οι εξισώσεις (12) έως (15), θα παρατηρήσουμε, κατά αντιστοιχία με την περίπτωση της θέρμανσης, ότι το μεγαλύτερο μέρος της θερμότητας εκλύεται μεταξύ των θερμοκρασιών 54,5°C και 50°C (εξίσωση (12)). Οι υπολογισμοί γίνονται ως εξής:

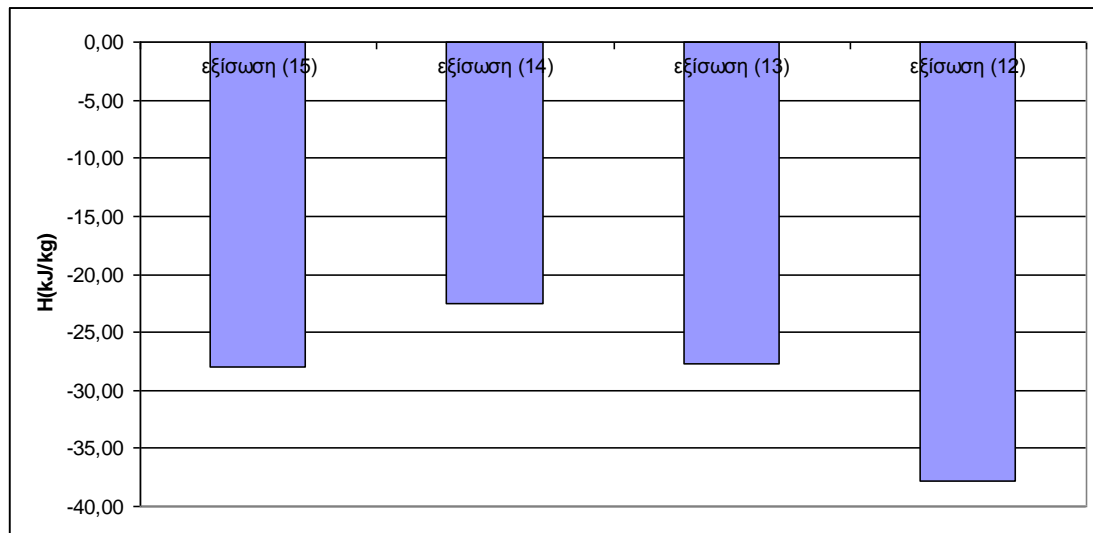
$$H_1 = \int_{58}^{55.7} C_{p,eff}(T)dT = \int_{58}^{55.7} (613200.0901 - 40671.49665T + 1011.420754T^2 - 11.17652292T^3 + 0.04630473077T^4) dT$$

$$H_2 = \int_{55.7}^{55.1} C_{p,eff}(T)dT = \int_{55.7}^{55.1} (428651.7876 - 15408.60663T + 138.4803961T^2) dT$$

$$H_3 = \int_{55.1}^{54.5} C_{p,eff}(T)dT = \int_{55.1}^{54.5} (474815.4706 - 17443.30321T + 160.2106051T^2) dT$$

$$H_4 = \int_{54.5}^{50} C_{p,eff}(T)dT = \int_{54.5}^{50} (-238826.7515 + 25234.88721T - 1066.214192T^2 + 22.51889622T^3 - 0.2377544057T^4 + 0.001003917218T^5) dT$$

Το ραβδόγραμμα που προκύπτει φαίνεται παρακάτω. Οι αρνητικές τιμές στον κατακόρυφο άξονα δηλώνουν ότι το PCM απελευθερώνει θερμική ενέργεια.



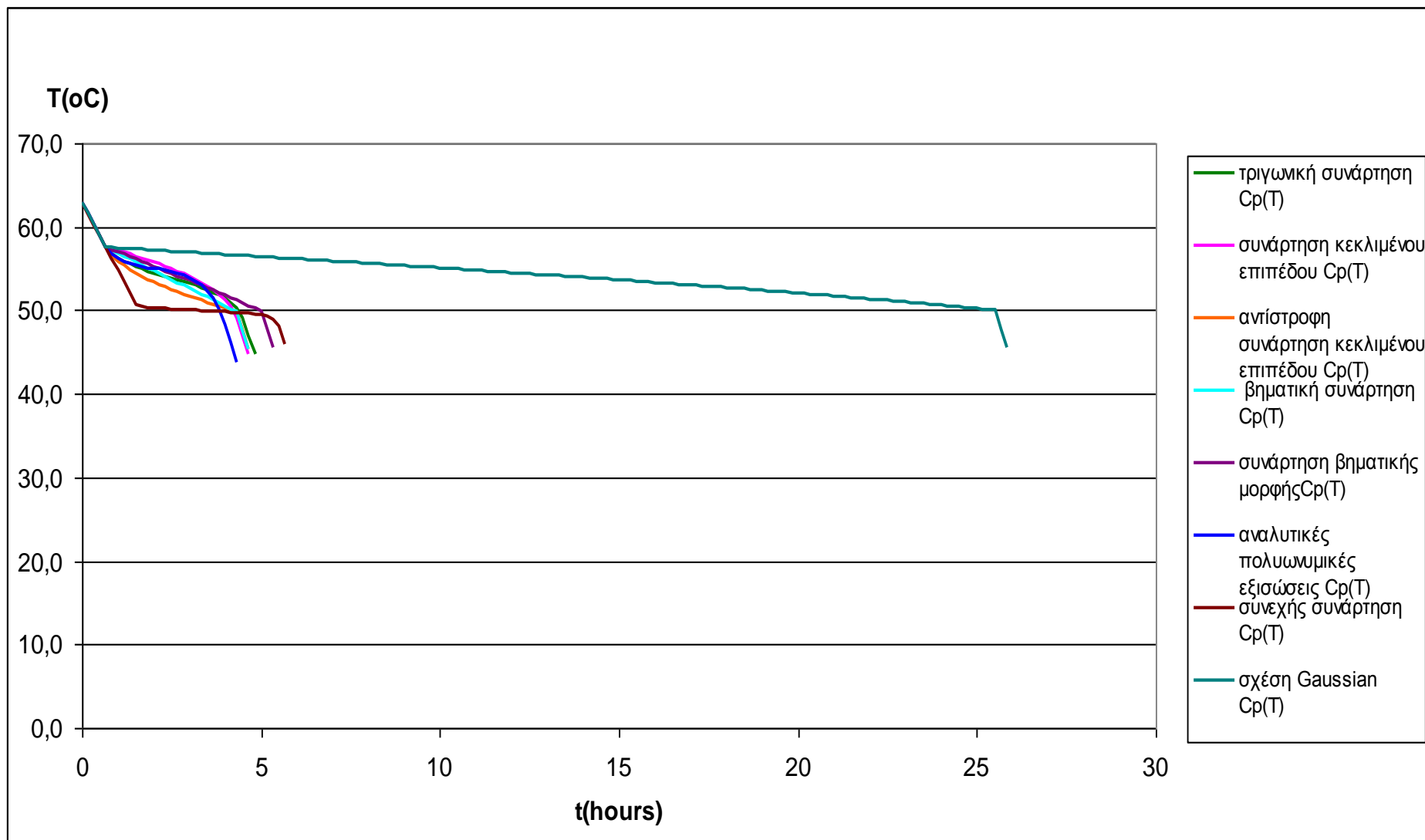
Εικόνα 28: Ραβδόγραμμα της θερμότητας που εκλύεται κατά την αλλαγή φάσης ανά μονάδα μάζας της ελληνικής παραφίνης

Αν τώρα προσθέσουμε τα ποσά θερμότητας που εκλύονται κατά την αλλαγή φάσης, θα έχουμε:

$$H = H_1 + H_2 + H_3 + H_4 \approx -116 \text{kJ/kg}$$

Δηλαδή το ποσό της θερμότητας αλλαγής φάσης ανά μονάδα μάζας της ελληνικής παραφίνης ενώ περιμέναμε να προκύψει ίσο με την τιμή που δίνεται στον πίνακα 1, εντούτοις παρατηρούμε ότι η υπολογιζόμενη τιμή είναι μικρότερη. Αποτέλεσμα αναμενόμενο αφού το ίδιο είχε προκύψει και κατά τη διαδικασία τήξης του PCM.

Στο διάγραμμα της επόμενης σελίδας έχουμε συμπεριλάβει όλες τις καμπύλες $T(t)$ που προέκυψαν κατά τη μελέτη της στερεοποίησης (καμπύλες ψύξης) της ελληνικής παραφίνης. Και στην περίπτωση της ψύξης παρατηρούμε ότι όλες οι καμπύλες, με εξαίρεση αυτών που προέκυψαν από τη συνεχή συνάρτηση και τη σχέση Gaussian, παρουσιάζουν μικρή απόκλιση μεταξύ τους.



Εικόνα 29: Γραφική παράσταση θερμοκρασίας χρόνου κατά τη ψύξη της ελληνικής παραφίνης με ρυθμό έκλυσης θερμότητας 10W

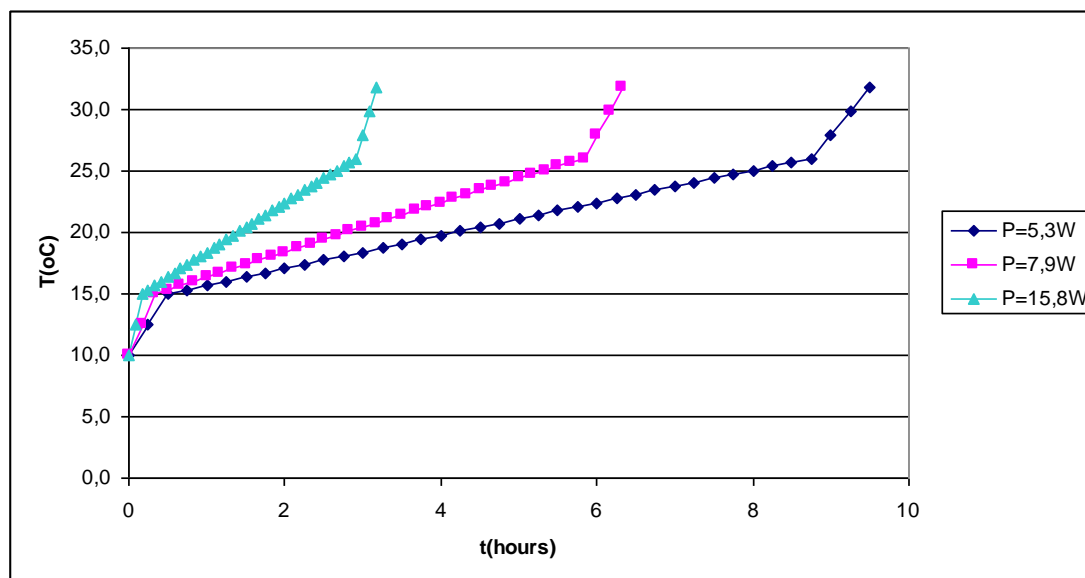
8.4.2 Θέρμανση και ψύξη του RT20

a) Θέρμανση του RT20

Υποθέτουμε ότι έχουμε ποσότητα υλικού αλλαγής φάσης RT20 $m = 1kg$. Από τον πίνακα 2 γνωρίζουμε ότι το PCM αλλάζει φάση μεταξύ των θερμοκρασιών $15^{\circ}C$ και $26^{\circ}C$. Ως εκ τούτου, για την χρονική στιγμή $t=0min$ επιλέγουμε $T_{αρχ.} = 10^{\circ}C$. Η θέρμανση πραγματοποιείται παρέχοντας στο RT20 κάθε $\Delta t=10min$ σταθερό ποσό θερμότητας $Q=4750J$, δηλαδή δίνοντάς του ισχύ ίση με $P = \frac{4750J}{10min \cdot 60sec/min} \approx 7.9W$. Από την εξίσωση (32) υπολογίζουμε τη

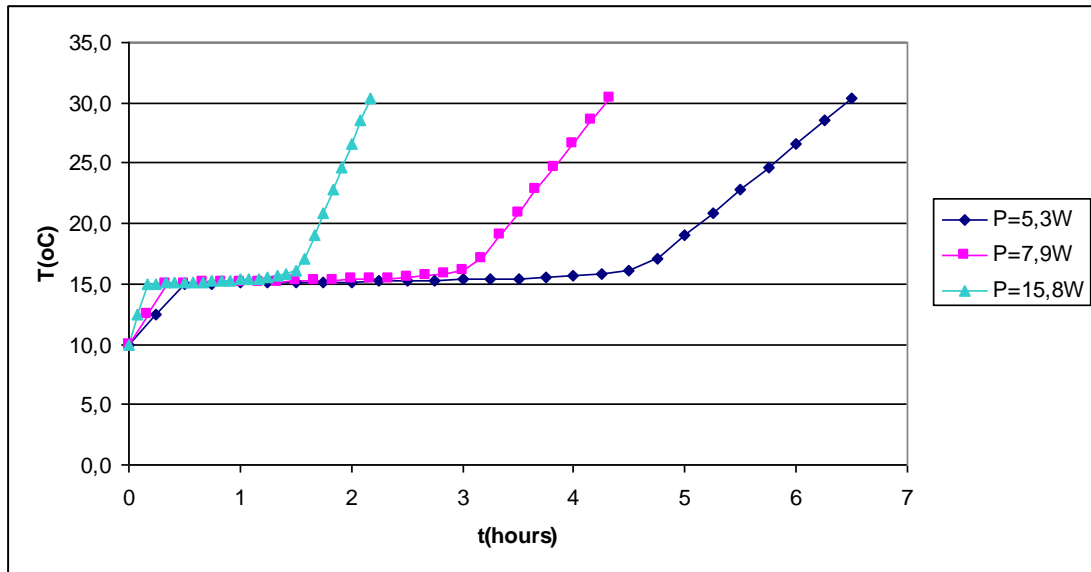
θερμοκρασία για κάθε επόμενη χρονική στιγμή. Για τον υπολογισμό της θερμοχωρητικότητας χρησιμοποιούνται οι σχέσεις που δόθηκαν στην ενότητα 8.2, ενώ οι τιμές των ιδιοτήτων του RT20, που είναι απαραίτητες, υπάρχουν στον πίνακα 2. Ο τρόπος υπολογισμού της ενεργού θερμοχωρητικότητας είναι όμοιος με αυτόν που ακολουθήθηκε στην ενότητα 8.4.1 και γι' αυτό δεν θα αναφερθεί αναλυτικά. Σε κάθε περίπτωση μεταβάλλουμε επίσης και τον ρυθμό πρόσδοσης θερμότητας. Δηλαδή εκτελούμε αντίστοιχους υπολογισμούς (α) παρέχοντας το ίδιο ποσό θερμότητας $Q=4750J$ ανά μικρότερο χρονικό διάστημα $\Delta t=5min$ και (β) ανά μεγαλύτερο χρονικό διάστημα $\Delta t=15min$ σε σύγκριση με το αρχικό. Τα διαγράμματα που προκύπτουν, ανάλογα με την εξίσωση υπολογισμού της ενεργού θερμοχωρητικότητας που χρησιμοποιείται, παρουσιάζονται στη συνέχεια:

- Υπολογισμός της θερμοχωρητικότητας με χρήση της συνάρτησης βηματικής μορφής



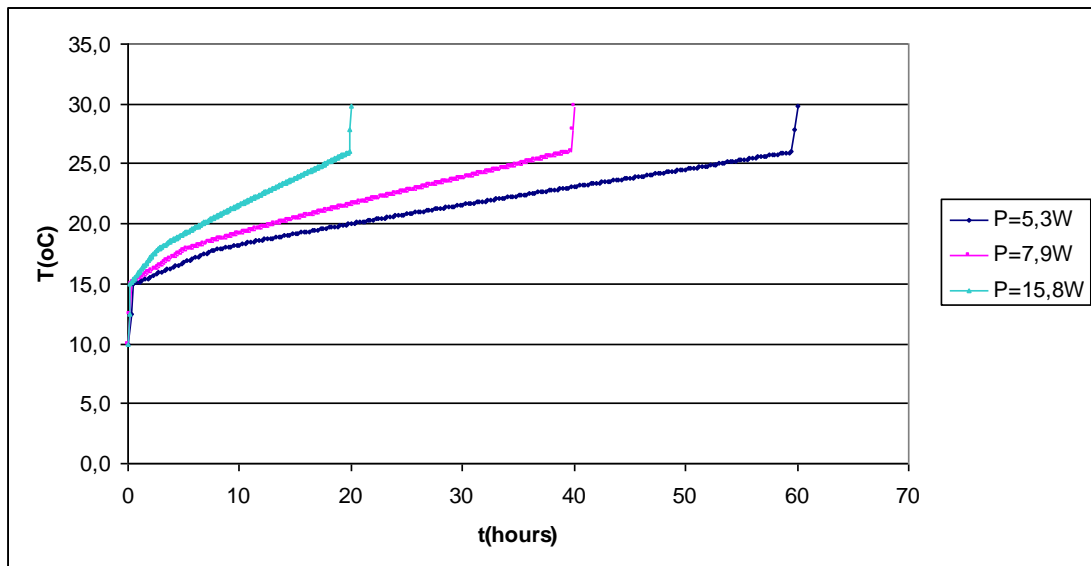
Εικόνα 30: Γραφική παράσταση της θερμοκρασίας του RT20 συναρτήσει του χρόνου για διαφορετικές τιμές της παρεχόμενης ισχύος υπολογίζοντας τη θερμοχωρητικότητα με τη συνάρτηση βηματικής μορφής

- Υπολογισμός της θερμοχωρητικότητας με χρήση της συνεχούς συνάρτησης



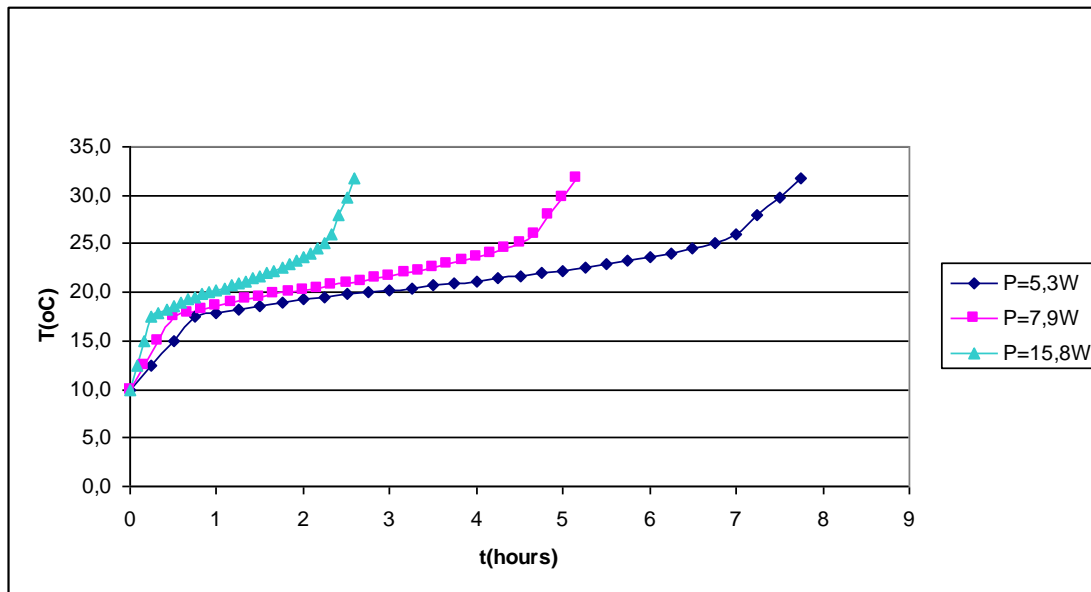
Εικόνα 30: Γραφική παράσταση της θερμοκρασίας του RT20 συναρτήσει του χρόνου για διαφορετικές τιμές της παρεχόμενης ισχύος υπολογίζοντας τη θερμοχωρητικότητα με τη συνεχή συνάρτηση

- Υπολογισμός της θερμοχωρητικότητας με χρήση της σχέσης Gaussian



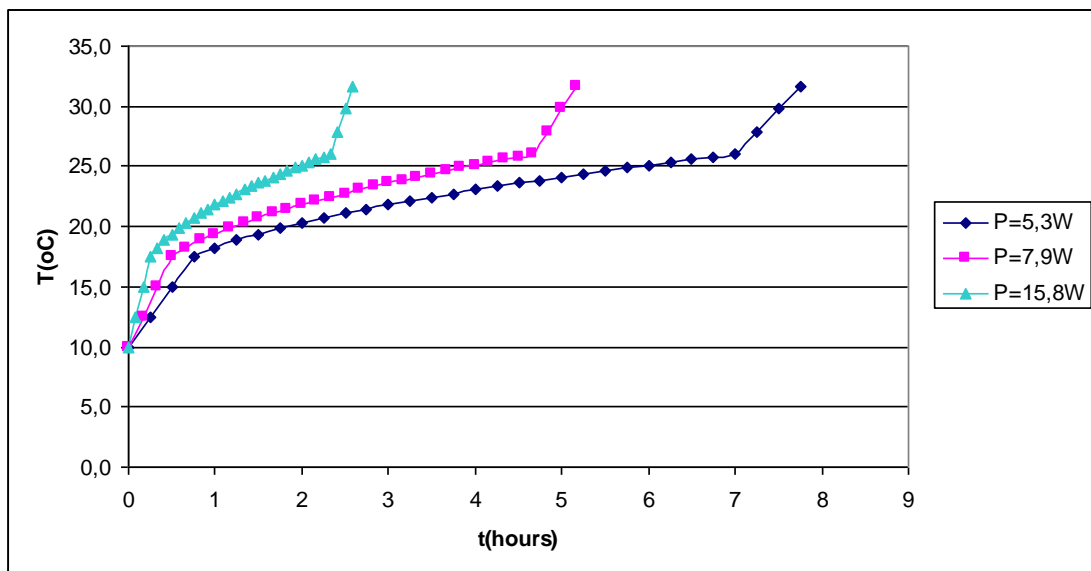
Εικόνα 31: Γραφική παράσταση της θερμοκρασίας του RT20 συναρτήσει του χρόνου για διαφορετικές τιμές της παρεχόμενης ισχύος υπολογίζοντας τη θερμοχωρητικότητα με τη σχέση Gaussian

- Υπολογισμός της θερμοχωρητικότητας με χρήση της τριγωνικής συνάρτησης



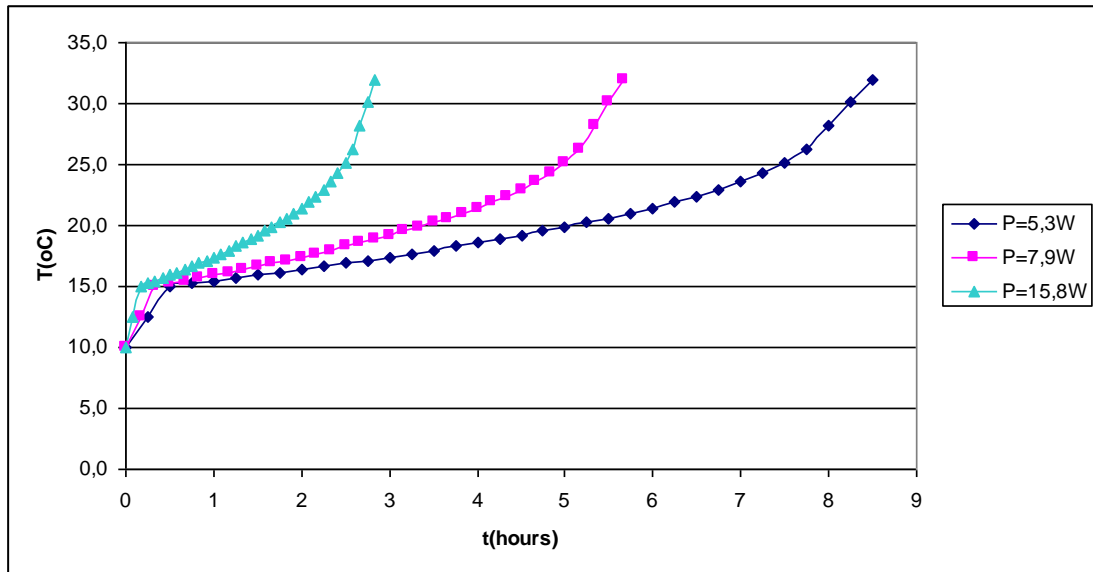
Εικόνα 32: Γραφική παράσταση της θερμοκρασίας του RT20 συναρτήσει του χρόνου για διαφορετικές τιμές της παρεχόμενης ισχύος υπολογίζοντας τη θερμοχωρητικότητα με τη τριγωνική συνάρτηση

- Υπολογισμός της θερμοχωρητικότητας με χρήση της συνάρτησης κεκλιμένου επιπέδου



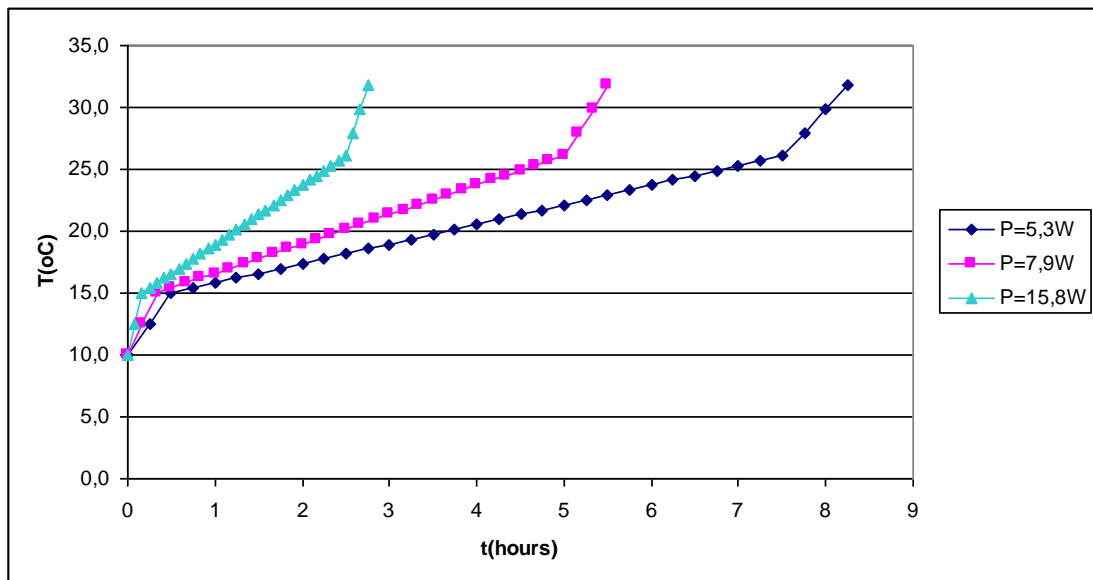
Εικόνα 33: Γραφική παράσταση της θερμοκρασίας του RT20 συναρτήσει του χρόνου για διαφορετικές τιμές της παρεχόμενης ισχύος υπολογίζοντας τη θερμοχωρητικότητα με τη συνάρτηση κεκλιμένου επιπέδου

- Υπολογισμός της θερμοχωρητικότητας με χρήση της αντίστροφης συνάρτησης κεκλιμένου επιπέδου



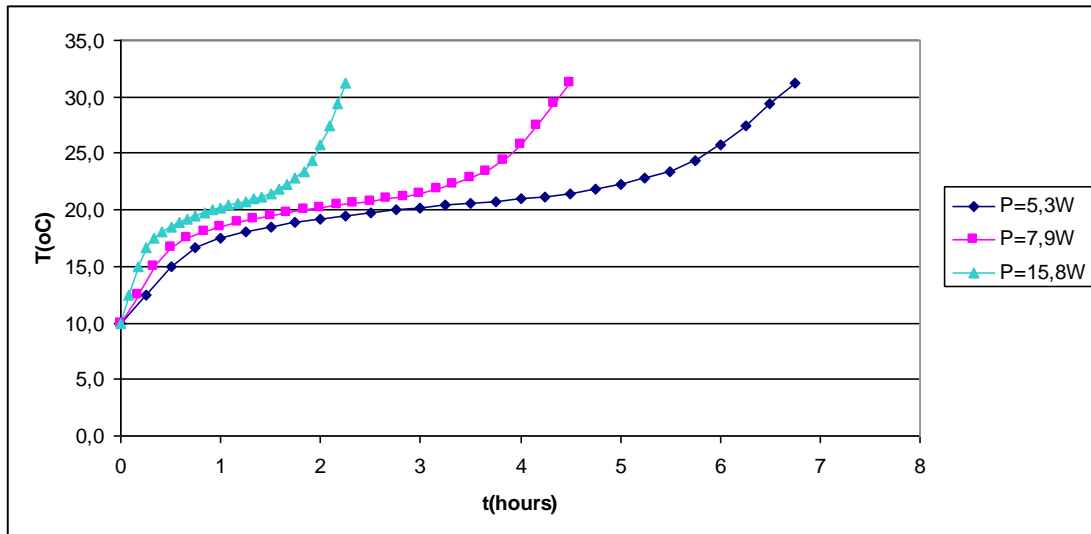
Εικόνα 34: Γραφική παράσταση της θερμοκρασίας του RT20 συναρτήσει του χρόνου για διαφορετικές τιμές της παρεχόμενης ισχύος υπολογίζοντας τη θερμοχωρητικότητα με την αντίστροφη συνάρτηση κεκλιμένου επιπέδου

- Υπολογισμός της θερμοχωρητικότητας με χρήση της βηματικής συνάρτησης



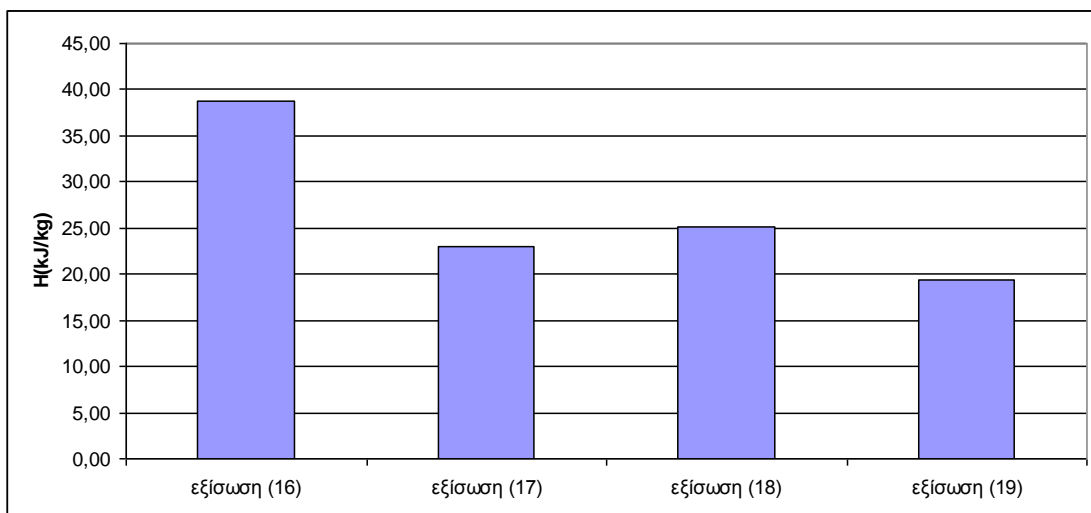
Εικόνα 35: Γραφική παράσταση της θερμοκρασίας του RT20 συναρτήσει του χρόνου για διαφορετικές τιμές της παρεχόμενης ισχύος υπολογίζοντας τη θερμοχωρητικότητα με τη βηματική συνάρτηση

- Υπολογισμός της θερμοχωρητικότητας με χρήση των αναλυτικών πολυωνυμικών συναρτήσεων



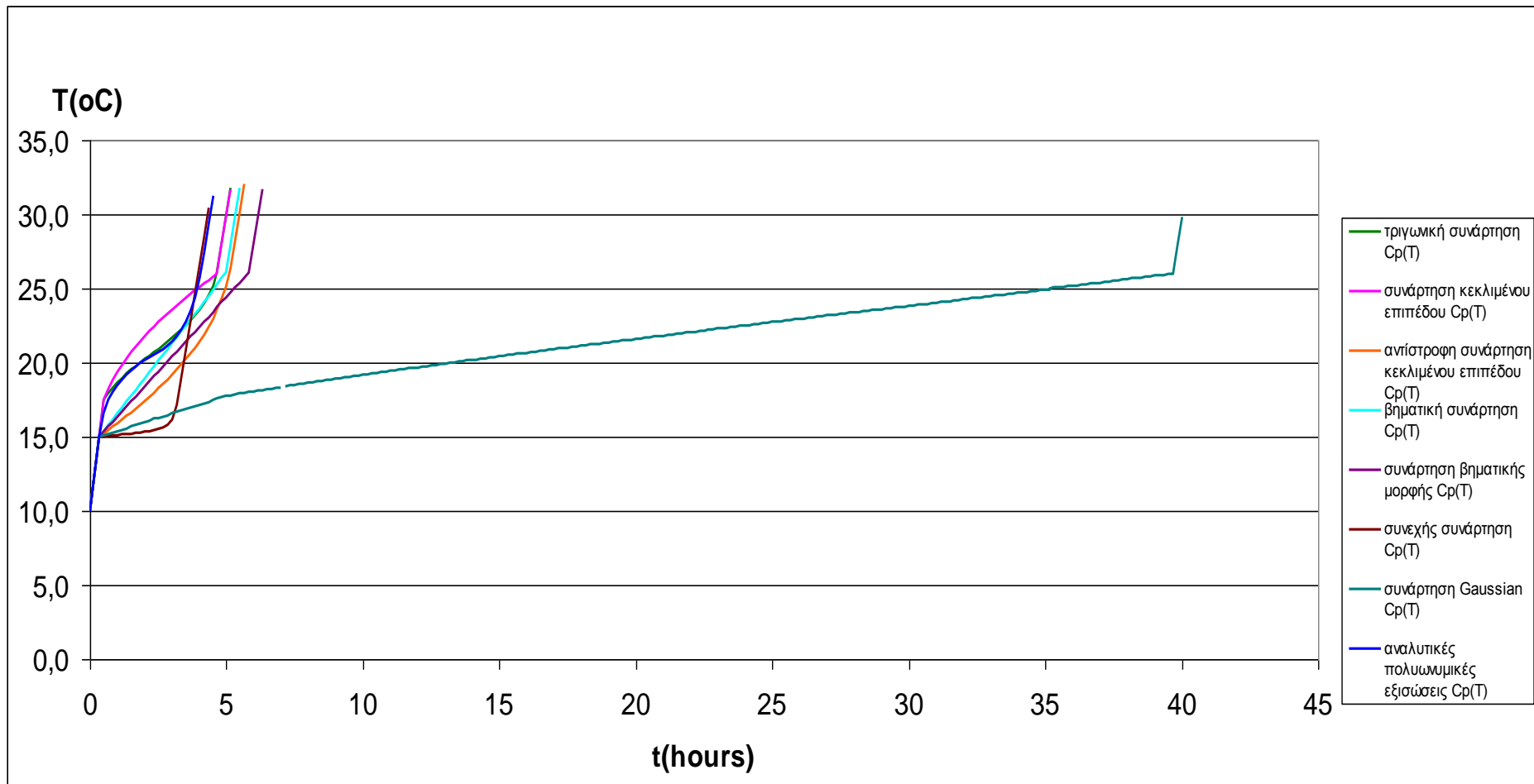
Εικόνα 36: Γραφική παράσταση της θερμοκρασίας του RT20 συναρτήσει του χρόνου για διαφορετικές τιμές της παρεχόμενης ισχύος υπολογίζοντας τη θερμοχωρητικότητα με τις αναλυτικές πολυωνυμικές εξισώσεις

Για να προσδιορίσουμε το πόσο της θερμότητας που αποθηκεύεται κατά την αλλαγή φάσης του RT20, αρκεί να ολοκληρώσουμε τις αναλυτικές εξισώσεις (16) έως (19) στα θερμοκρασιακά διαστήματα όπου ισχύουν. Το επόμενο διάγραμμα απεικονίζει το ποσό της θερμότητας που αποθηκεύεται στην περιοχή των θερμοκρασιών που ισχύει η εκάστοτε εξίσωση:



Εικόνα 37: Ραβδόγραμμα της θερμότητας που αποθηκεύεται κατά την αλλαγή φάσης ανά μονάδα μάζας του RT20

Το επόμενο διάγραμμα περιλαμβάνει όλες τις καμπύλες $T(t)$ που προέκυψαν από τους υπολογισμούς με τις διαφορετικές σχέσεις της ενεργού θερμοχωρητικότητας κατά τη τήξη του RT20.



Εικόνα 38: Γραφική παράσταση θερμοκρασίας χρόνου κατά τη θέρμανση του RT20 όταν $P=7.9\text{W}$

Οι παρατηρήσεις που έγιναν στην ενότητα 8.4.1 σχετικά με τη θέρμανση της ελληνικής παραφίνης ισχύουν και για το RT20, γι' αυτό και δεν επαναλαμβάνονται.

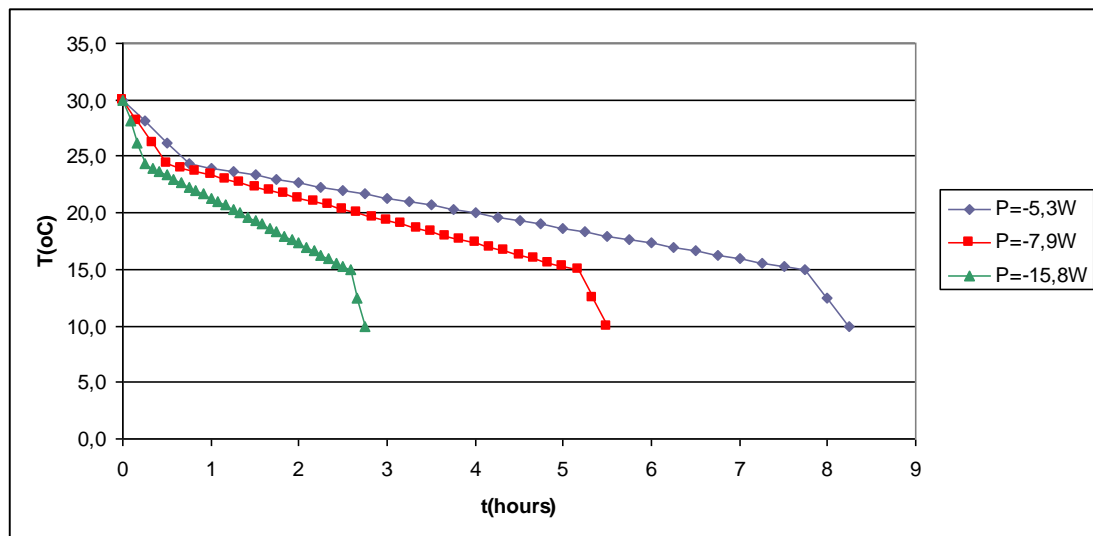
b) Ψύξη του RT20

Για τη μελέτη της ψύξης του RT20 μάζας $m = 1kg$, θεωρούμε ότι αρχικά ($t=0min$) το PCM είναι υγρό με θερμοκρασία $T_{αρχ.} = 30^{\circ}C$. Ακολουθώντας την αντίστροφη διαδικασία, υποθέτουμε ότι κάθε $\Delta t=10min$, εκλύεται από το PCM θερμότητα $Q=-4750J$, δηλαδή ισχύ $P = \frac{-4750J}{10\text{ min} \cdot 60\text{ sec/min}} \approx -7.9W$. Το «-» δηλώνει

ότι το RT20 αποβάλλει θερμότητα. Επομένως, όπως και προηγουμένως υπολογίζεται η μεταβολή της θερμοκρασία μέχρι να πραγματοποιηθεί η αλλαγή φάσης και το RT20 να στερεοποιηθεί πλήρως. Οι υπολογισμοί εκτελούνται και για τις περιπτώσεις που η ισχύς παίρνει τις τιμές $P = \frac{-4750J}{5\text{ min} \cdot 60\text{ sec/min}} \approx -15.8W$ και

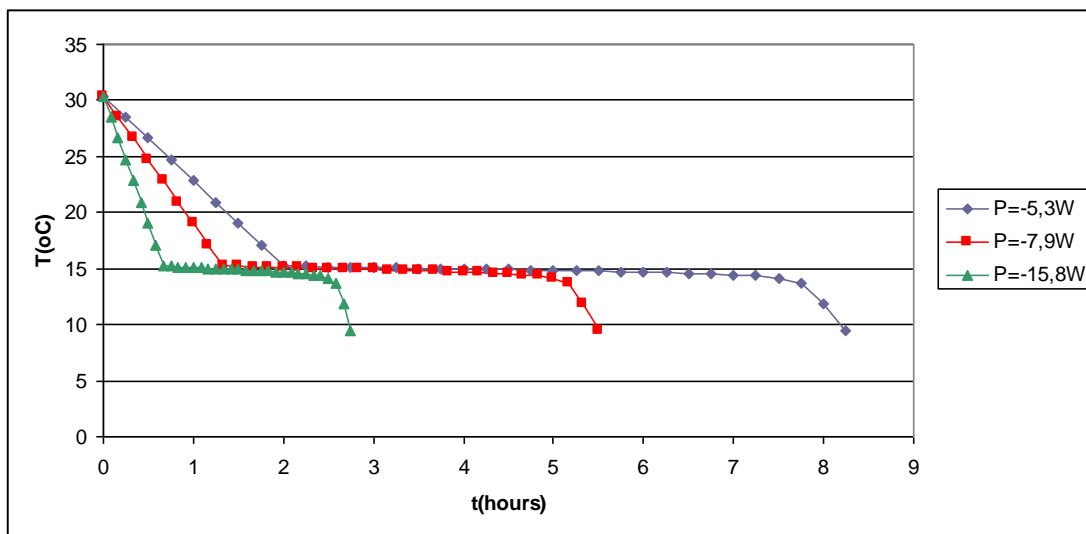
$P = \frac{-4750J}{15\text{ min} \cdot 60\text{ sec/min}} \approx -5.3W$. Για κάθε σχέση υπολογισμού της ενεργού θερμοχωρητικότητας, τα αποτελέσματα φαίνονται στα επόμενα διαγράμματα:

- Υπολογισμός της θερμοχωρητικότητας με χρήση της συνάρτησης βηματικής μορφής



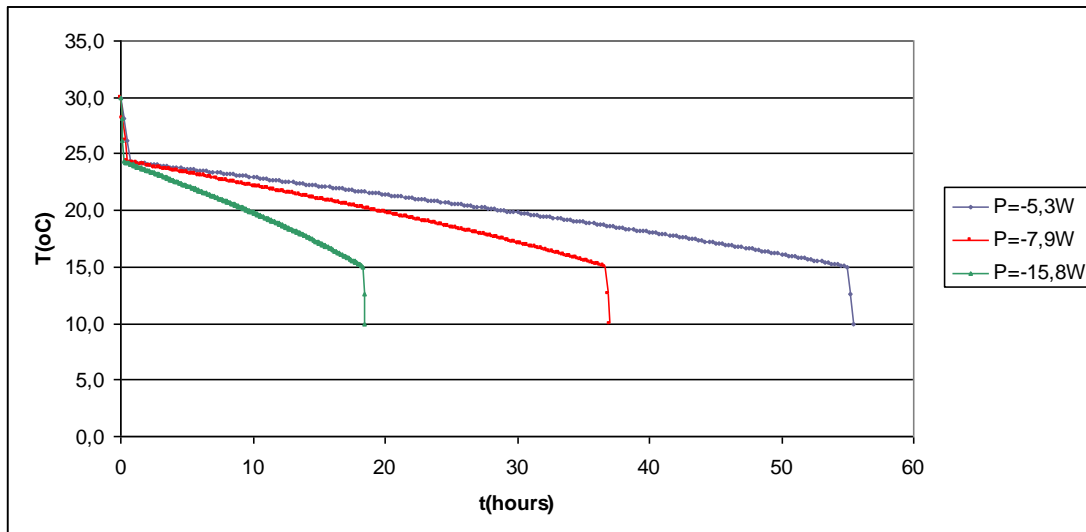
Εικόνα 39: Γραφική παράσταση της θερμοκρασίας του RT20 συναρτήσει του χρόνου για διαφορετικές τιμές του ρυθμού έκλυσης θερμότητας υπολογίζοντας τη θερμοχωρητικότητα με τη συνάρτηση βηματικής μορφής

- Υπολογισμός της θερμοχωρητικότητας με χρήση της συνεχούς συνάρτησης



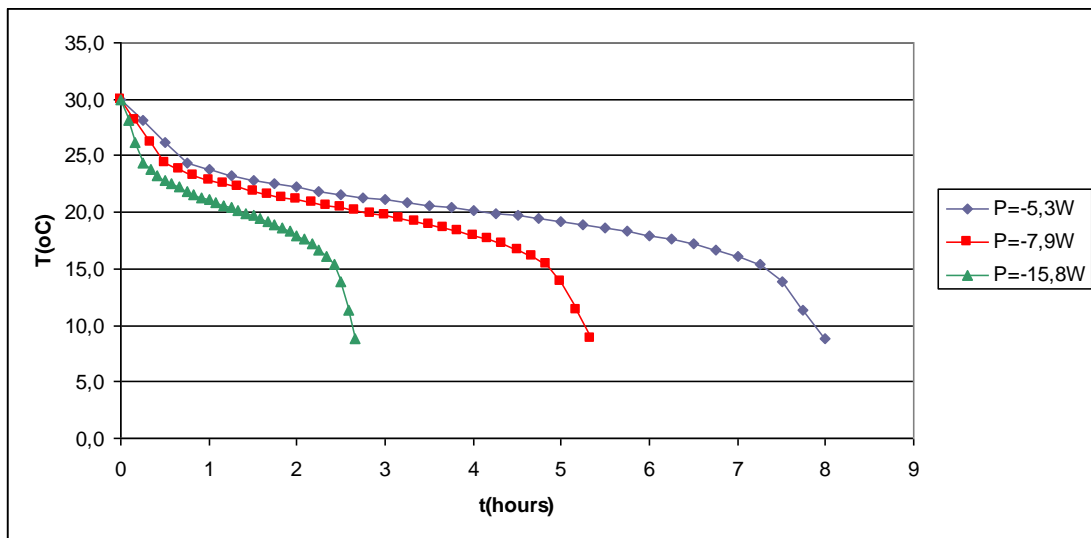
Εικόνα 40: Γραφική παράσταση της θερμοκρασίας του RT20 συναρτήσει του χρόνου για διαφορετικές τιμές του ρυθμού έκλυσης θερμότητας υπολογίζοντας τη θερμοχωρητικότητα με τη συνεχή συνάρτηση

- Υπολογισμός της θερμοχωρητικότητας με χρήση της σχέσης Gaussian



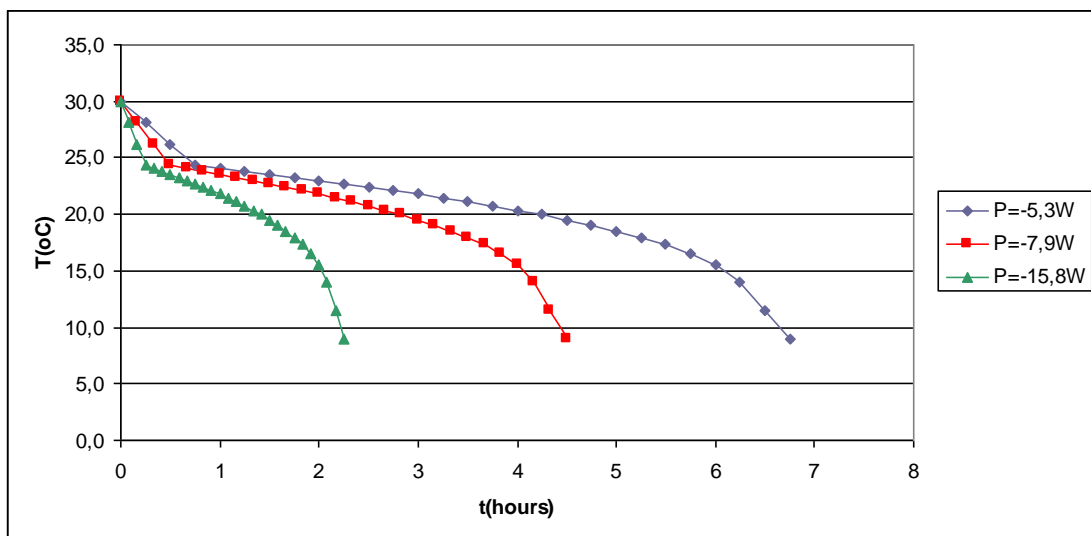
Εικόνα 41: Γραφική παράσταση της θερμοκρασίας του RT20 συναρτήσει του χρόνου για διαφορετικές τιμές του ρυθμού έκλυσης θερμότητας υπολογίζοντας τη θερμοχωρητικότητα με τη συνάρτηση Gaussian

- Υπολογισμός της θερμοχωρητικότητας με χρήση της τριγωνικής συνάρτησης



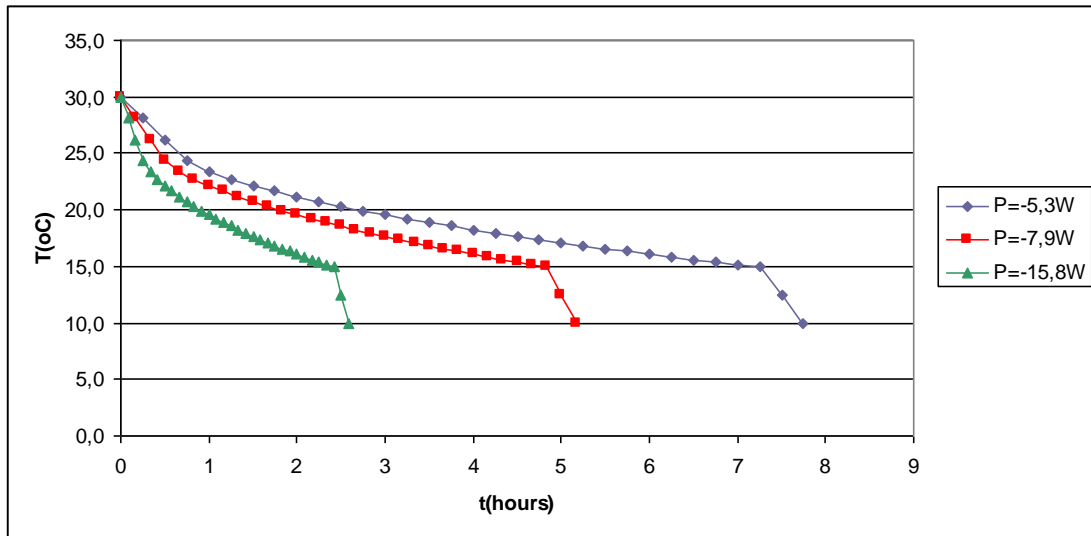
Εικόνα 42: Γραφική παράσταση της θερμοκρασίας του RT20 συναρτήσει του χρόνου για διαφορετικές τιμές του ρυθμού έκλυσης θερμότητας υπολογίζοντας τη θερμοχωρητικότητα με τη τριγωνική συνάρτηση

- Υπολογισμός της θερμοχωρητικότητας με χρήση της συνάρτησης κεκλιμένου επιπέδου



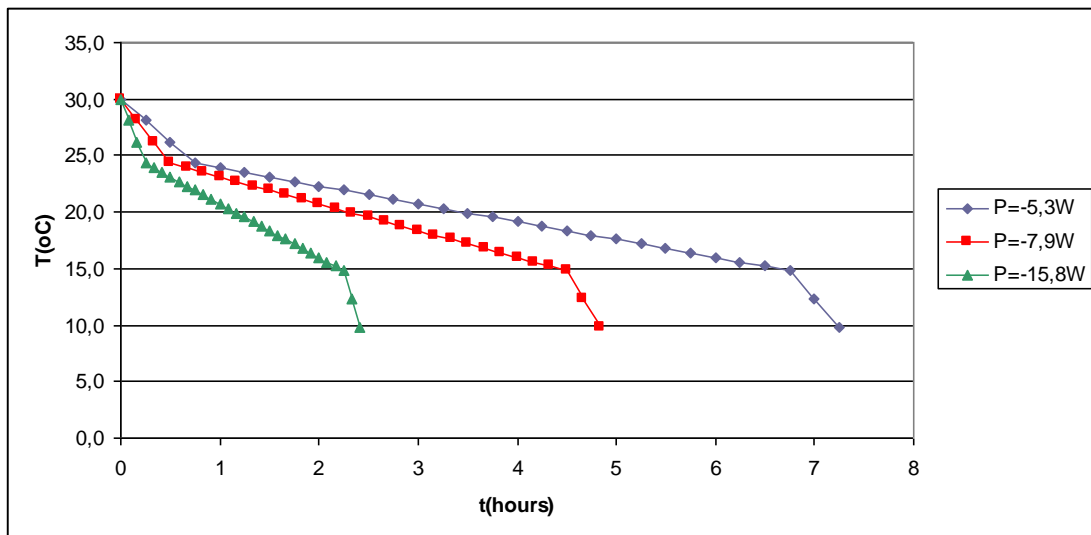
Εικόνα 43: Γραφική παράσταση της θερμοκρασίας του RT20 συναρτήσει του χρόνου για διαφορετικές τιμές του ρυθμού έκλυσης θερμότητας υπολογίζοντας τη θερμοχωρητικότητα με τη συνάρτηση κεκλιμένου επιπέδου

- Υπολογισμός της θερμοχωρητικότητας με χρήση της αντίστροφης συνάρτησης κεκλιμένου επιπέδου



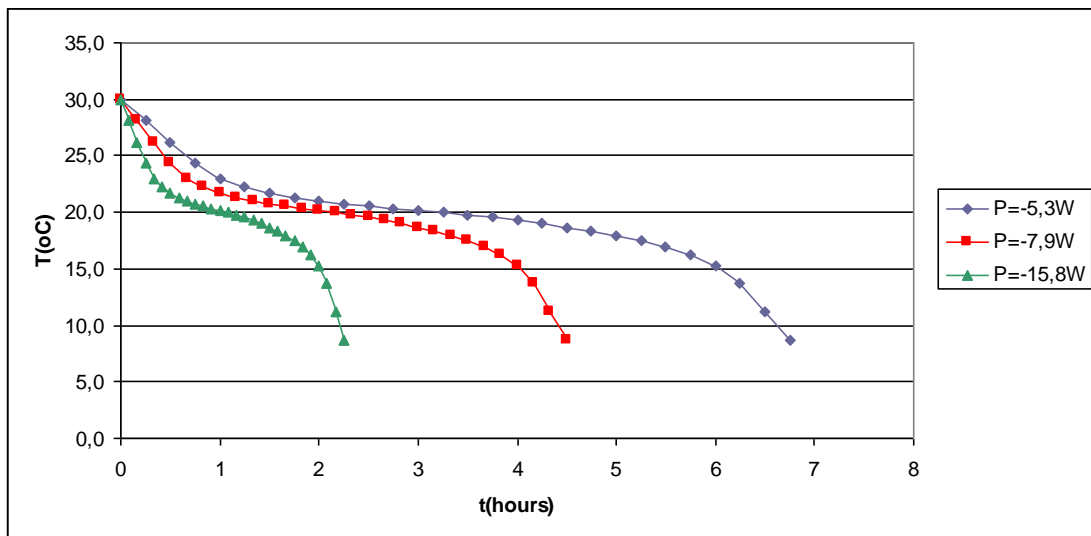
Εικόνα 44: Γραφική παράσταση της θερμοκρασίας του RT20 συναρτήσει του χρόνου για διαφορετικές τιμές του ρυθμού έκλυσης θερμότητας υπολογίζοντας τη θερμοχωρητικότητα με την αντίστροφη συνάρτηση κεκλιμένου επιπέδου

- Υπολογισμός της θερμοχωρητικότητας με χρήση της βηματικής συνάρτησης



Εικόνα 45: Γραφική παράσταση της θερμοκρασίας του RT20 συναρτήσει του χρόνου για διαφορετικές τιμές του ρυθμού έκλυσης θερμότητας υπολογίζοντας τη θερμοχωρητικότητα με τη βηματική συνάρτηση

- Υπολογισμός της θερμοχωρητικότητας με χρήση των αναλυτικών πολυωνυμικών συναρτήσεων

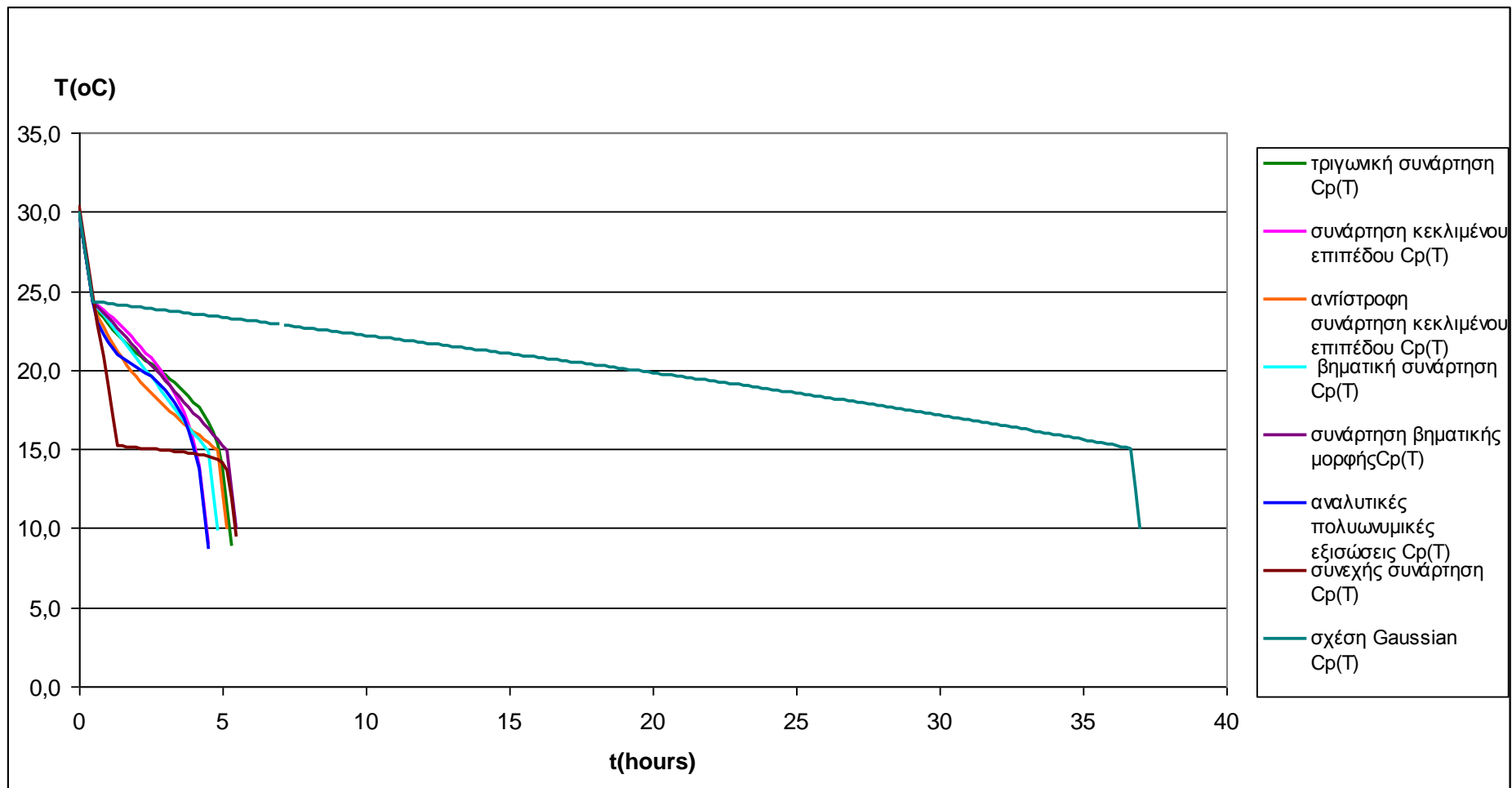


Εικόνα 46: Γραφική παράσταση της θερμοκρασίας του RT20 συναρτήσει του χρόνου για διαφορετικές τιμές του ρυθμού έκλυσης θερμότητας υπολογίζοντας τη θερμοχωρητικότητα με τις αναλυτικές πολυωνυμικές εξισώσεις

Με ολοκλήρωση των εξισώσεων (16) έως (19) θα προκύψει ότι σε κάθε θερμοκρασιακή περιοχή $15^{\circ}C \leq T \leq 19,5^{\circ}C$, $19,5^{\circ}C < T \leq 20,5^{\circ}C$, $20,5^{\circ}C < T \leq 22^{\circ}C$ και $22^{\circ}C < T \leq 26^{\circ}C$ αποβάλλεται ποσό θερμότητας ίσο με αυτό που απορροφούνταν στην περίπτωση της θέρμανσης.

Στην επόμενη σελίδα φαίνονται συγκεντρωμένες οι γραφικές παραστάσεις θερμοκρασίας-χρόνου για όλους τους παραπάνω τρόπους υπολογισμού της ενεργού θερμοχωρητικότητας κατά τη διάρκεια της ψύξης-στερεοποίησης του RT20.

Όσον αφορά την συμπεριφορά του RT20 κατά τη μελέτη της ψύξης με τους παραπάνω διαφορετικούς τρόπους, όπως φαίνεται από τα ανωτέρω αλλά και από το επόμενο διάγραμμα, παρατηρούμε ότι είναι αντίστοιχη με αυτή της ελληνικής παραφίνης (ενότητα 8.4.1).



Εικόνα 47: Γραφική παράσταση θερμοκρασίας χρόνου κατά τη ψύξη του RT20 με ρυθμό έκλυσης θερμότητας 7.9W

8.4.3 Θέρμανση και ψύξη του RT27

a) Θέρμανση του RT27

Θεωρούμε ότι έχουμε μάζα $m = 1\text{kg}$ υλικού αλλαγής φάσης RT27. Σύμφωνα με τον πίνακα 2, το RT27 αλλάζει φάση στο θερμοκρασιακό διάστημα από 22°C έως 31°C . Έτσι υποθέτουμε ότι την αρχική χρονική στιγμή $t=0\text{min}$ το PCM έχει θερμοκρασία ίση με $T_{\text{αρχ.}} = 17^{\circ}\text{C}$. Το υλικό αλλαγής φάσης RT27 θερμαίνεται παρέχοντάς του σταθερό ποσό θερμότητας $Q=5000\text{J}$ κάθε $\Delta t=10\text{min}$, δηλαδή ισχύ ίση με $P = \frac{5000\text{J}}{10\text{min} \cdot 60\text{sec}/\text{min}} \approx 8.3\text{W}$. Με τη βοήθεια της εξίσωσης (32) υπολογίζεται

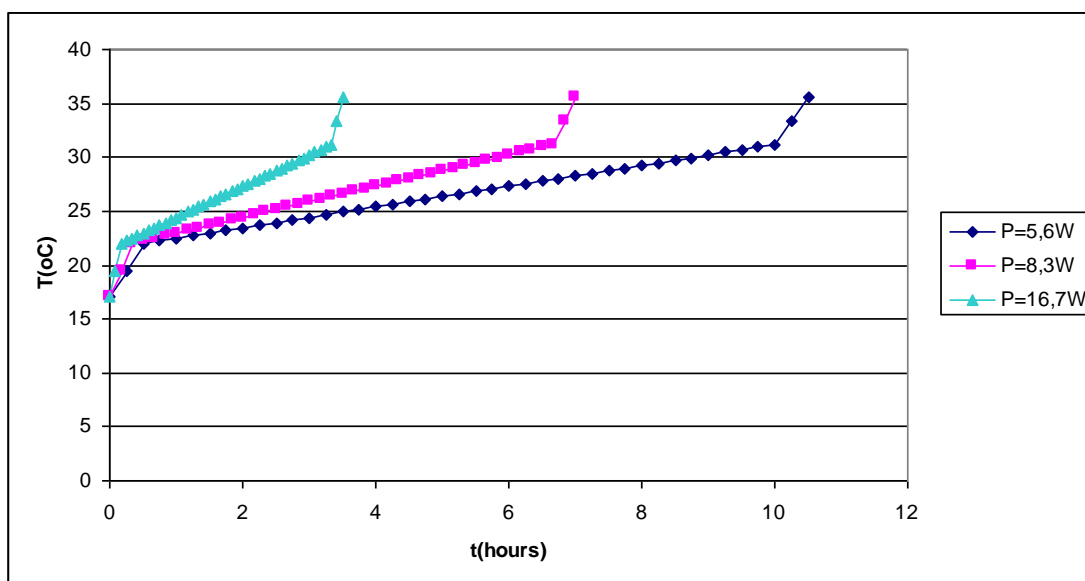
κάθε χρονική στιγμή η θερμοκρασία του PCM. Για τον προσδιορισμό της ενεργού θερμοχωρητικότητας χρησιμοποιούνται οι εξισώσεις της ενότητας 8.2, ενώ οι τιμές των ιδιοτήτων του RT27 που απαιτούνται, υπάρχουν στον πίνακα 2. Ο τρόπος υπολογισμού της ενεργού θερμοχωρητικότητας δεν θα αναλυθεί, αφού είναι όμοιος με αυτόν της ενότητας 8.4.1. Ακόμη, κατά τη μελέτη της θέρμανσης, μεταβάλλουμε τον ρυθμό παροχής θερμότητας ως εξής: εκτελούμε αντίστοιχους υπολογισμούς (α) δίνοντας το ίδιο ποσό θερμότητας $Q=5000\text{J}$ ανά μικρότερο χρονικό διάστημα

$\Delta t=5\text{min}$ $\left(P = \frac{5000\text{J}}{5\text{min} \cdot 60\text{sec}/\text{min}} \approx 16.7\text{W} \right)$ και (β) ανά μεγαλύτερο χρονικό διάστημα

$\Delta t=15\text{min}$ $\left(P = \frac{5000\text{J}}{15\text{min} \cdot 60\text{sec}/\text{min}} \approx 5.6\text{W} \right)$ σε σύγκριση με το αρχικό. Οι γραφικές

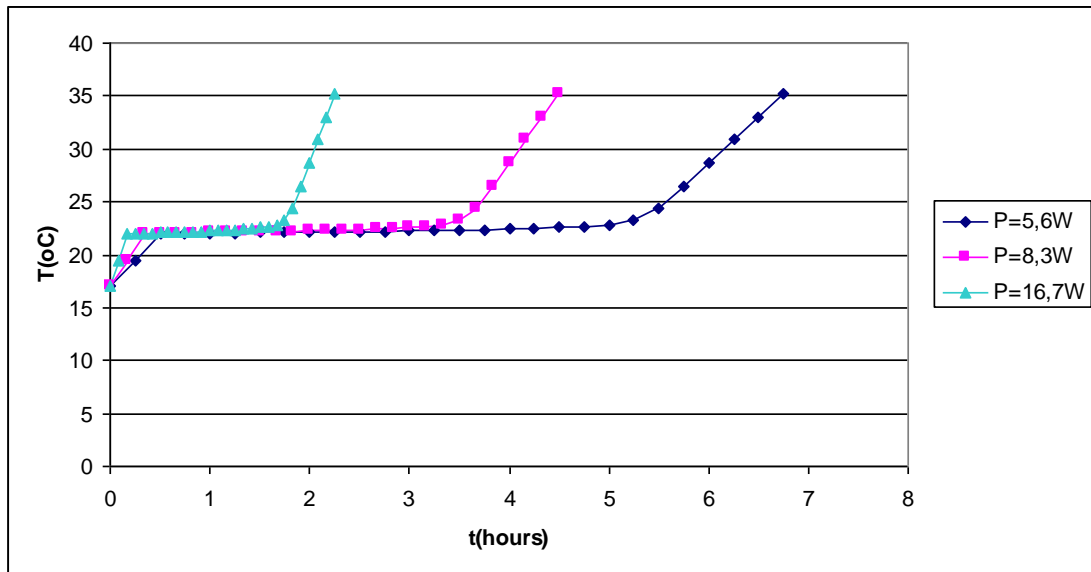
παραστάσεις που προκύπτουν, από κάθε σχέση υπολογισμού της ενεργού θερμοχωρητικότητας που χρησιμοποιείται, παρουσιάζονται στη συνέχεια.

- Υπολογισμός της θερμοχωρητικότητας με χρήση της συνάρτησης βηματικής μορφής



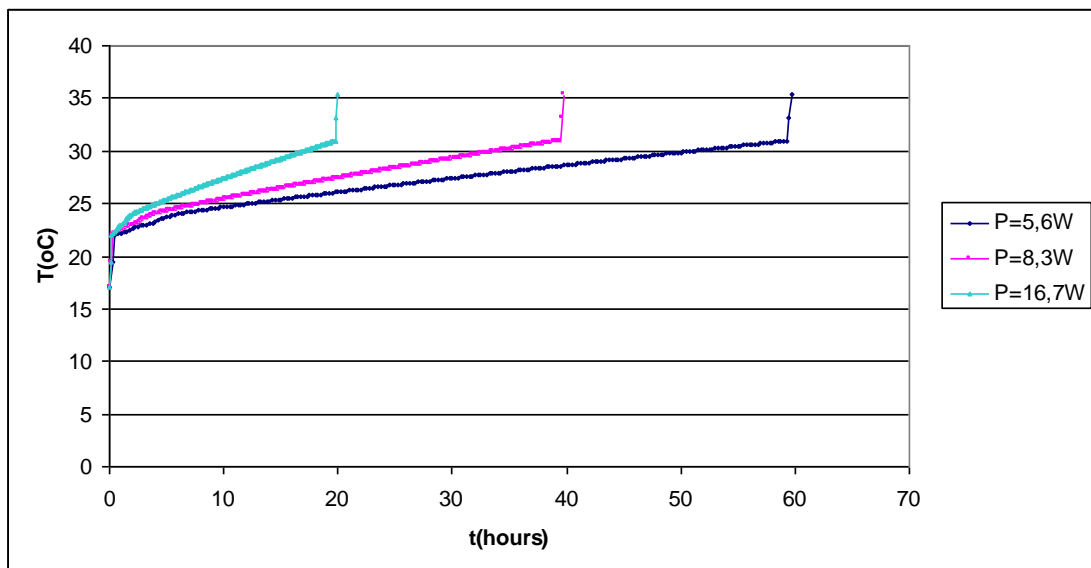
Εικόνα 48: Γραφική παράσταση της θερμοκρασίας του RT27 συναρτήσει του χρόνου για διαφορετικές τιμές της παρεχόμενης ισχύος υπολογίζοντας τη θερμοχωρητικότητα με τη συνάρτηση βηματικής μορφής

- Υπολογισμός της θερμοχωρητικότητας με χρήση της συνεχούς συνάρτησης



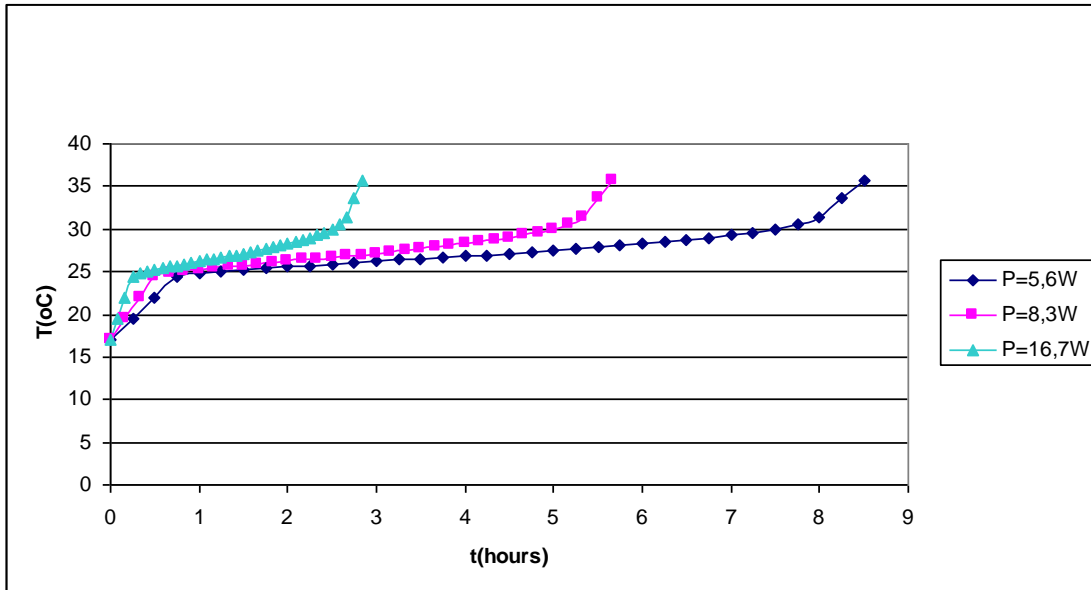
Εικόνα 49: Γραφική παράσταση της θερμοκρασίας του RT27 συναρτήσει του χρόνου για διαφορετικές τιμές της παρεχόμενης ισχύος υπολογίζοντας τη θερμοχωρητικότητα με τη συνεχή συνάρτηση

- Υπολογισμός της θερμοχωρητικότητας με χρήση της σχέσης Gaussian



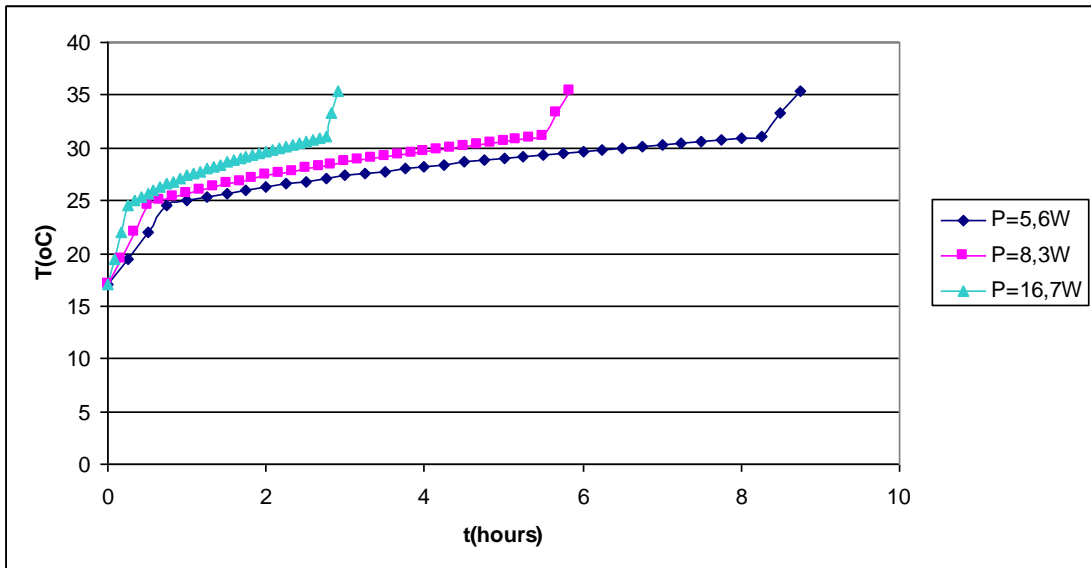
Εικόνα 50: Γραφική παράσταση της θερμοκρασίας του RT27 συναρτήσει του χρόνου για διαφορετικές τιμές της παρεχόμενης ισχύος υπολογίζοντας τη θερμοχωρητικότητα με τη συνάρτηση Gaussian

- Υπολογισμός της θερμοχωρητικότητας με χρήση της τριγωνικής συνάρτησης



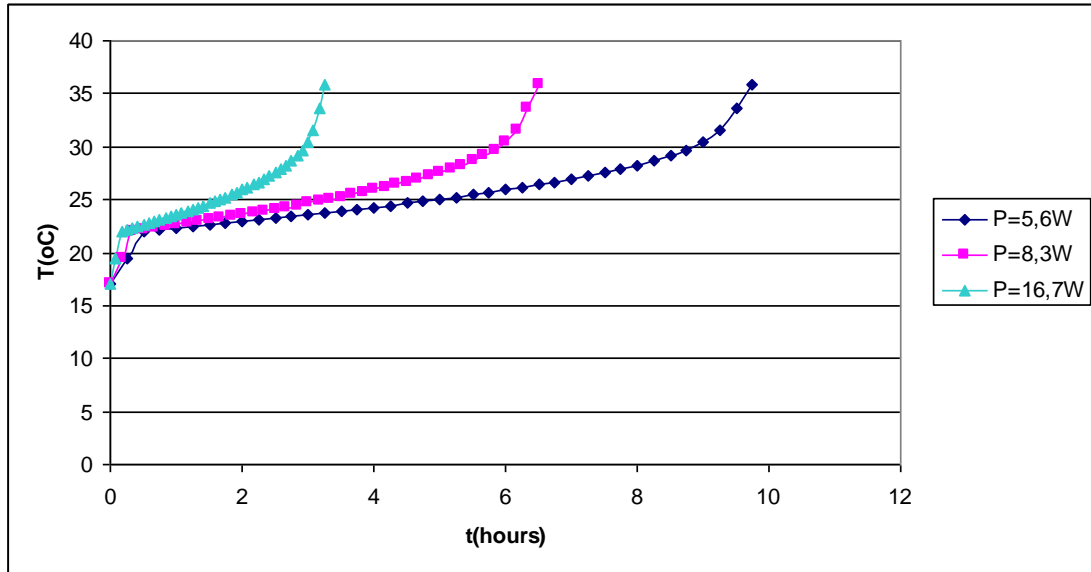
Εικόνα 51: Γραφική παράσταση της θερμοκρασίας του RT27 συναρτήσει του χρόνου για διαφορετικές τιμές της παρεχόμενης ισχύος υπολογίζοντας τη θερμοχωρητικότητα με την τριγωνική συνάρτηση

- Υπολογισμός της θερμοχωρητικότητας με χρήση της συνάρτησης κεκλιμένου επιπέδου



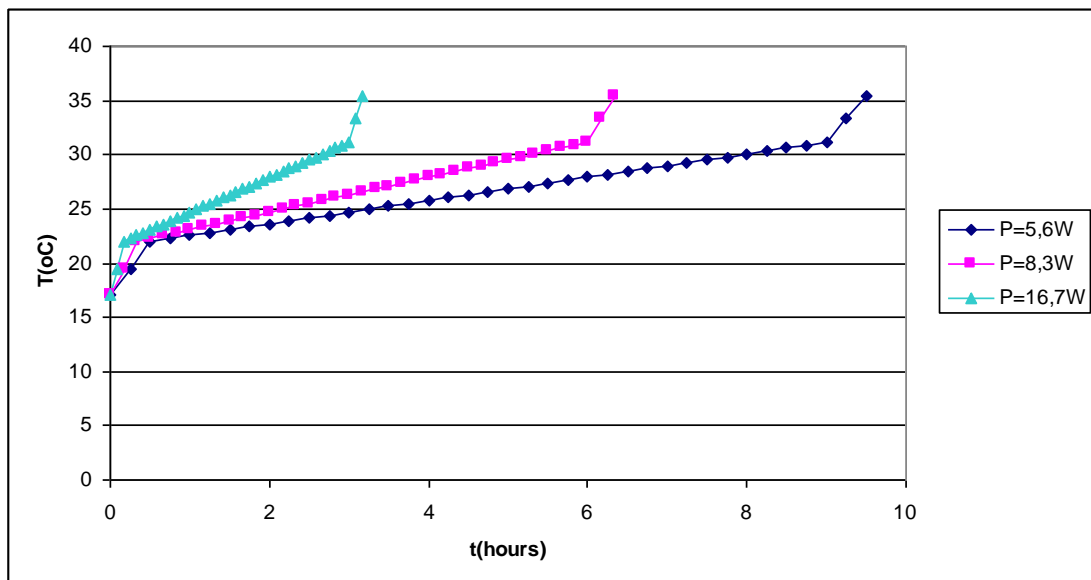
Εικόνα 52: Γραφική παράσταση της θερμοκρασίας του RT27 συναρτήσει του χρόνου για διαφορετικές τιμές της παρεχόμενης ισχύος υπολογίζοντας τη θερμοχωρητικότητα με τη συνάρτηση κεκλιμένου επιπέδου

- Υπολογισμός της θερμοχωρητικότητας με χρήση της αντίστροφης συνάρτησης κεκλιμένου επιπέδου



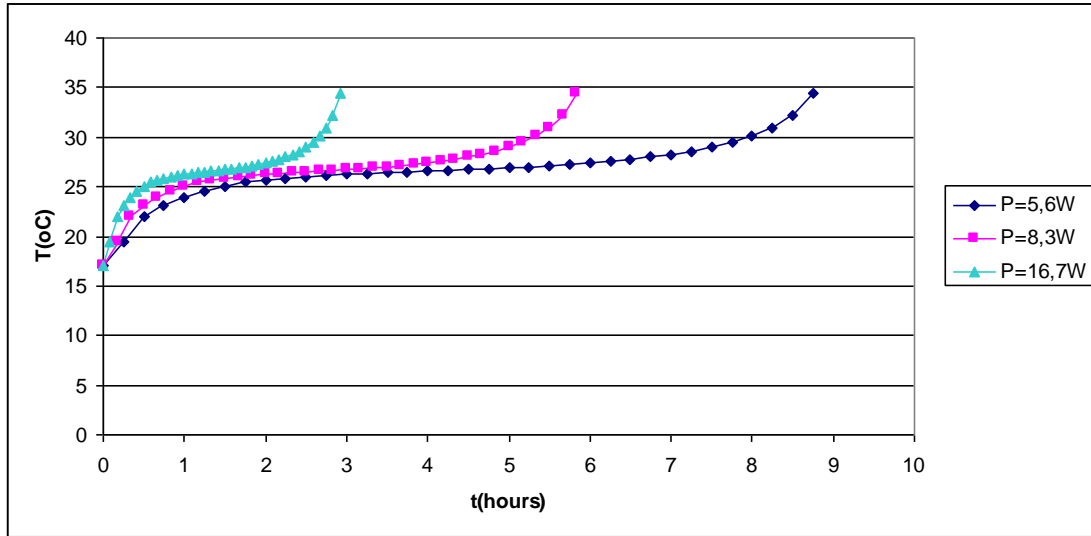
Εικόνα 53: Γραφική παράσταση της θερμοκρασίας του RT27 συναρτήσει του χρόνου για διαφορετικές τιμές της παρεχόμενης ισχύος υπολογίζοντας τη θερμοχωρητικότητα με την αντίστροφη συνάρτηση κεκλιμένου επιπέδου

- Υπολογισμός της θερμοχωρητικότητας με χρήση της βηματικής συνάρτησης



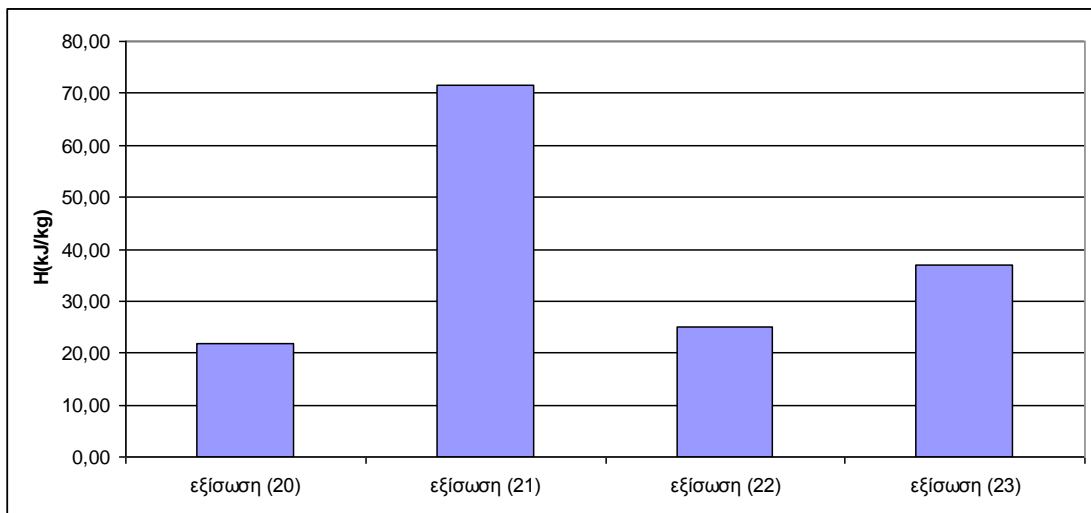
Εικόνα 54: Γραφική παράσταση της θερμοκρασίας του RT27 συναρτήσει του χρόνου για διαφορετικές τιμές της παρεχόμενης ισχύος υπολογίζοντας τη θερμοχωρητικότητα με τη βηματική συνάρτηση

- Υπολογισμός της θερμοχωρητικότητας με χρήση των αναλυτικών πολυωνυμικών συναρτήσεων



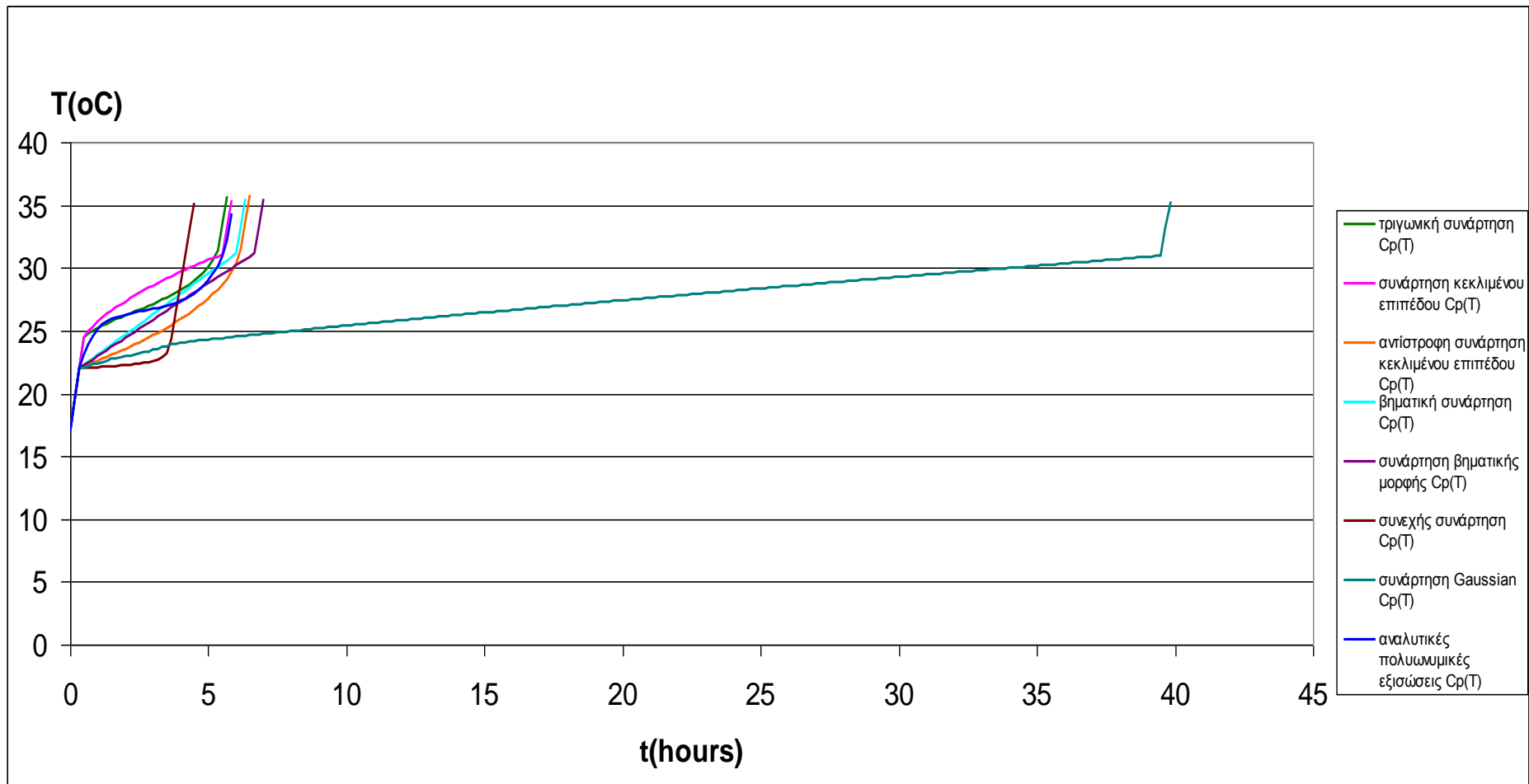
Εικόνα 55: Γραφική παράσταση της θερμοκρασίας του RT27 συναρτήσει του χρόνου για διαφορετικές τιμές της παρεχόμενης ισχύος υπολογίζοντας τη θερμοχωρητικότητα με τις αναλυτικές πολυωνυμικές εξισώσεις

Για να προσδιορίσουμε αναλυτικά το πόσο της θερμότητας που αποθηκεύεται κατά την αλλαγή φάσης του RT27, αρκεί να ολοκληρώσουμε τις πολυωνυμικές εξισώσεις (20) έως (23) στα θερμοκρασιακά διαστήματα όπου ισχύουν. Το επόμενο διάγραμμα απεικονίζει το ποσό της θερμότητας που αποθηκεύεται στην περιοχή των θερμοκρασιών όπου ισχύει η εκάστοτε εξίσωση:



Εικόνα 56: Ραβδόγραμμα της θερμότητας που αποθηκεύεται κατά την αλλαγή φάσης ανά μονάδα μάζας του RT27

Το συνολικό ποσό θερμότητας ανά μονάδα μάζας του RT27 που αποθηκεύεται ενώ αλλάζει φάση, προκύπτει μικρότερο από αυτό που δίνει ο πίνακας 2: $H \approx 155.5kJ/kg < 167.4kJ/kg$.



Εικόνα 57: Γραφική παράσταση θερμοκρασίας χρόνου κατά τη θέρμανση του RT27 όταν $P=8.3\text{W}$

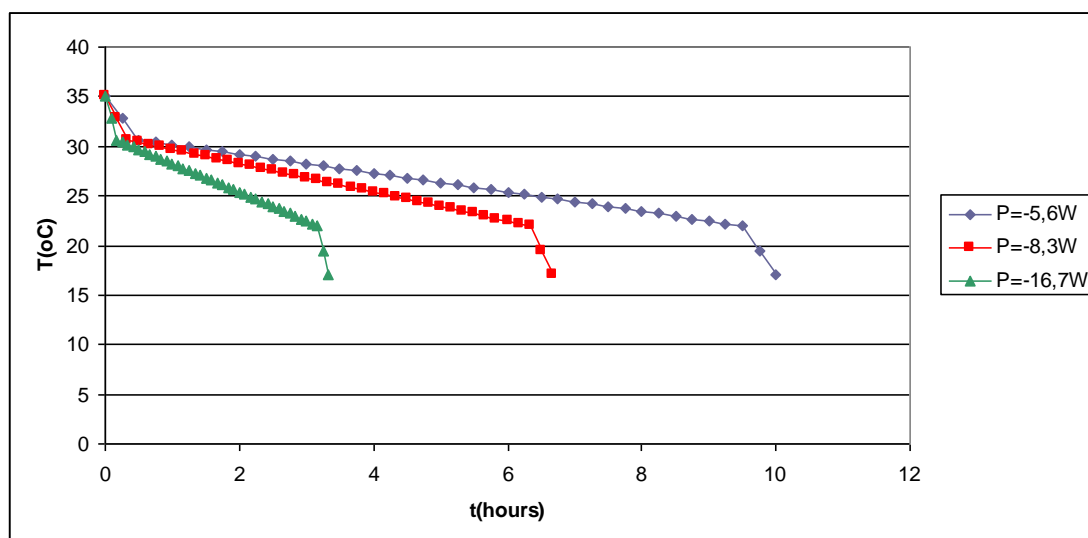
Όπως φαίνεται από τα παραπάνω διαγράμματα, και κυρίως από το ακριβώς προηγούμενο που περιλαμβάνει όλες τις καμπύλες $T(t)$ όπως προέκυψαν από διαφορετικές σχέσεις υπολογισμού της ενεργού θερμοχωρητικότητας, οι παρατηρήσεις σχετικά με τη θέρμανση του RT27 είναι ίδιες με αυτές της θέρμανσης της ελληνικής παραφίνης (ενότητα 8.4.1), γι' αυτό και δεν αναφέρονται.

b) Ψύξη του RT27

Κατά τη μελέτη της ψύξης του RT27 μάζας $m = 1kg$, υποθέτουμε ότι για την αρχική χρονική στιγμή $t=0min$ η θερμοκρασία του PCM είναι $T_{αρχ.} = 35^{\circ}C$. Ακολουθούμε ακριβώς την αντίστροφη διαδικασία και θεωρούμε ότι ανά $\Delta t=10min$ αποβάλλεται από το PCM σταθερό ποσό θερμότητας $Q=-5000J$, δηλαδή ισχύ ίση με $P = \frac{-5000J}{10min \cdot 60sec/min} \approx -8.3W$. Το πρόσημο «-» δηλώνει ότι το RT27 εκλύει

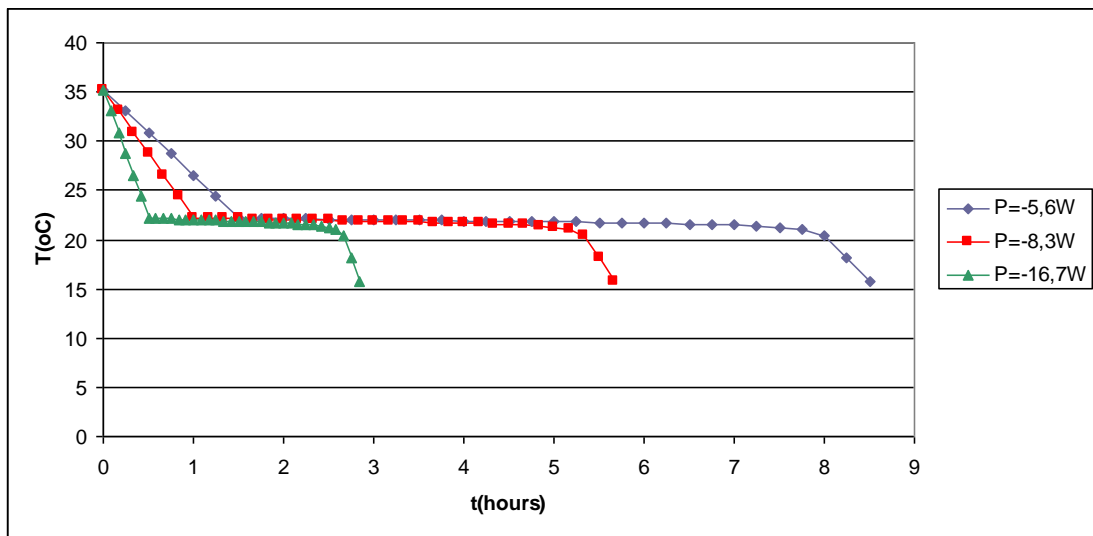
θερμότητα. Με τον ίδιο τρόπο όπως και προηγουμένως υπολογίζεται η μεταβολή της θερμοκρασίας κατά το χρονικό διάστημα της αλλαγής φάσης του μέχρι και τη στερεοποίησή του. Οι αντίστοιχοι υπολογισμοί γίνονται και στις περιπτώσεις που η έκλυση θερμότητας πραγματοποιείται κάθε $\Delta t=5min$ και $\Delta t=15min$. Για κάθε εξίσωση υπολογισμού της ενεργού θερμοχωρητικότητας, η χρονική μεταβολή της θερμοκρασίας φαίνεται στα διαγράμματα που ακολουθούν:

- Υπολογισμός της θερμοχωρητικότητας με χρήση της συνάρτησης βηματικής μορφής



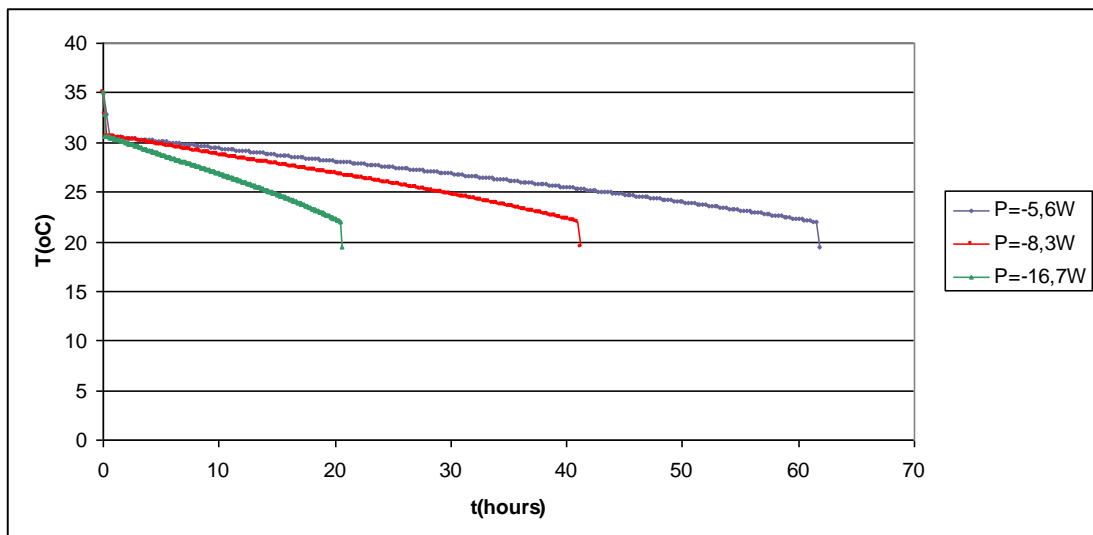
Εικόνα 58: Γραφική παράσταση της θερμοκρασίας του RT27 συναρτήσει του χρόνου για διαφορετικές τιμές του ρυθμού έκλυσης θερμότητας υπολογίζοντας τη θερμοχωρητικότητα με τη συνάρτηση βηματικής μορφής

- Υπολογισμός της θερμοχωρητικότητας με χρήση της συνεχούς συνάρτησης



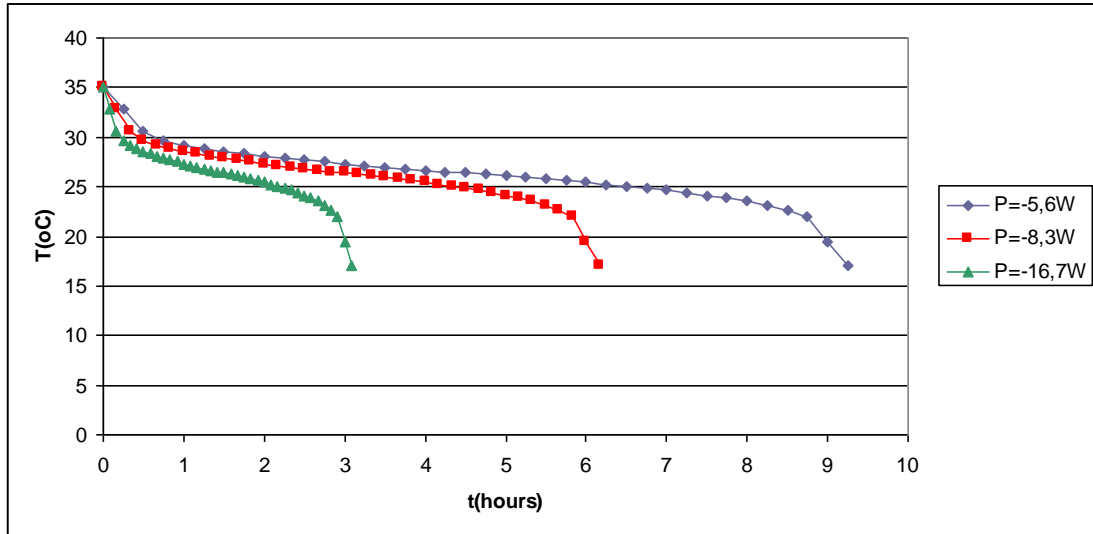
Εικόνα 59: Γραφική παράσταση της θερμοκρασίας του RT27 συναρτήσει του χρόνου για διαφορετικές τιμές του ρυθμού έκλυσης θερμότητας υπολογίζοντας τη θερμοχωρητικότητα με τη συνεχή συνάρτηση

- Υπολογισμός της θερμοχωρητικότητας με χρήση της σχέσης Gaussian



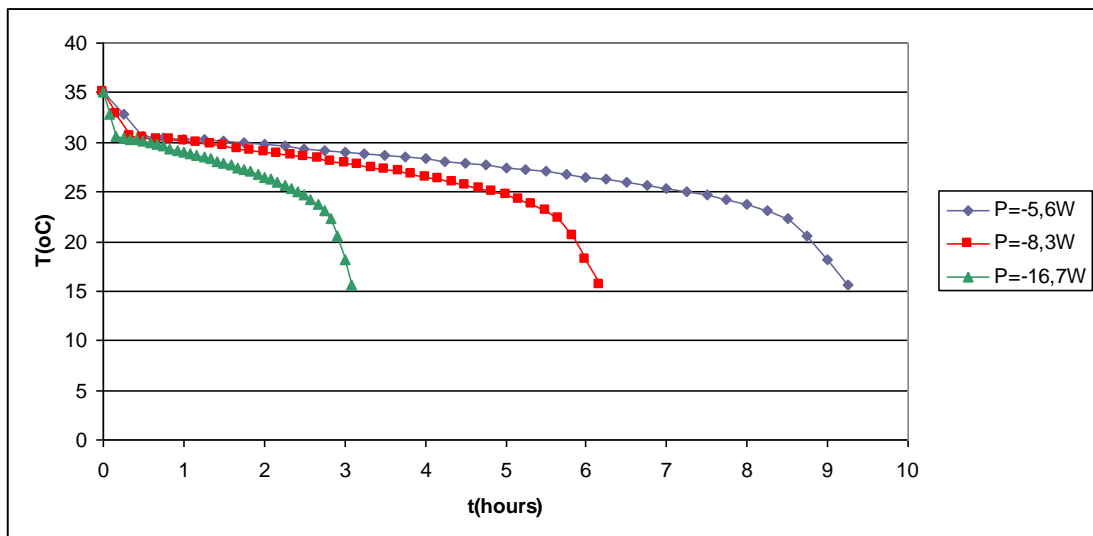
Εικόνα 60: Γραφική παράσταση της θερμοκρασίας του RT27 συναρτήσει του χρόνου για διαφορετικές τιμές του ρυθμού έκλυσης θερμότητας υπολογίζοντας τη θερμοχωρητικότητα με τη σχέση Gaussian

- Υπολογισμός της θερμοχωρητικότητας με χρήση της τριγωνικής συνάρτησης



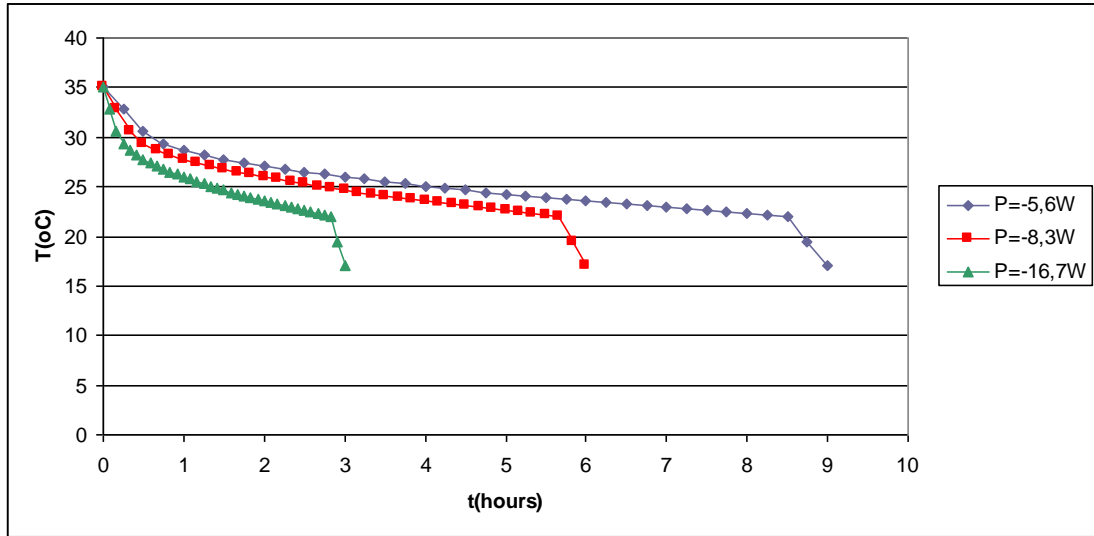
Εικόνα 61: Γραφική παράσταση της θερμοκρασίας του RT27 συναρτήσει του χρόνου για διαφορετικές τιμές του ρυθμού έκλυσης θερμότητας υπολογίζοντας τη θερμοχωρητικότητα με την τριγωνική συνάρτηση

- Υπολογισμός της θερμοχωρητικότητας με χρήση της συνάρτησης κεκλιμένου επιπέδου



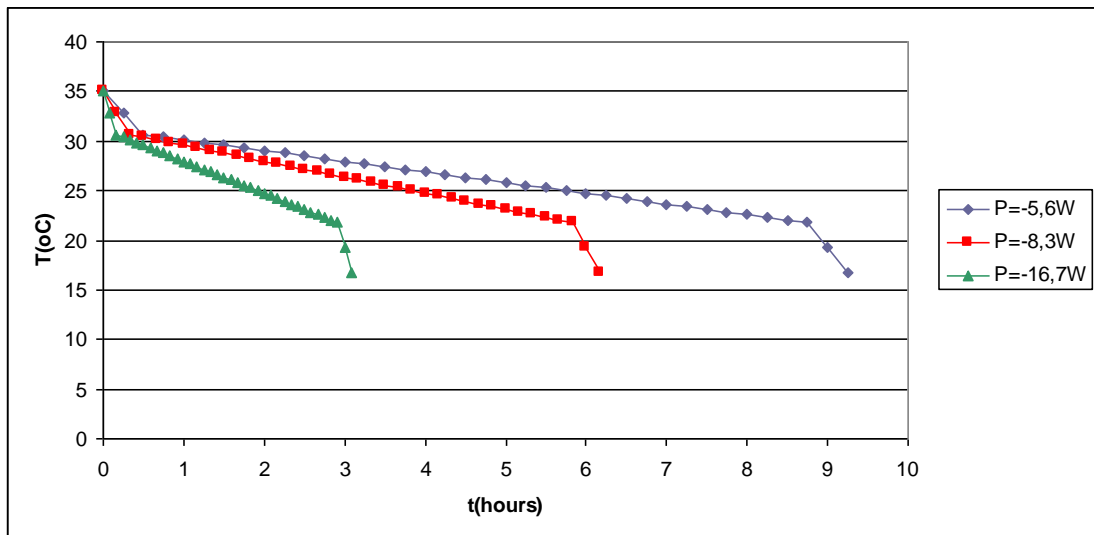
Εικόνα 62: Γραφική παράσταση της θερμοκρασίας του RT27 συναρτήσει του χρόνου για διαφορετικές τιμές του ρυθμού έκλυσης θερμότητας υπολογίζοντας τη θερμοχωρητικότητα με τη συνάρτηση κεκλιμένου επιπέδου

- Υπολογισμός της θερμοχωρητικότητας με χρήση της αντίστροφης συνάρτησης κεκλιμένου επιπέδου



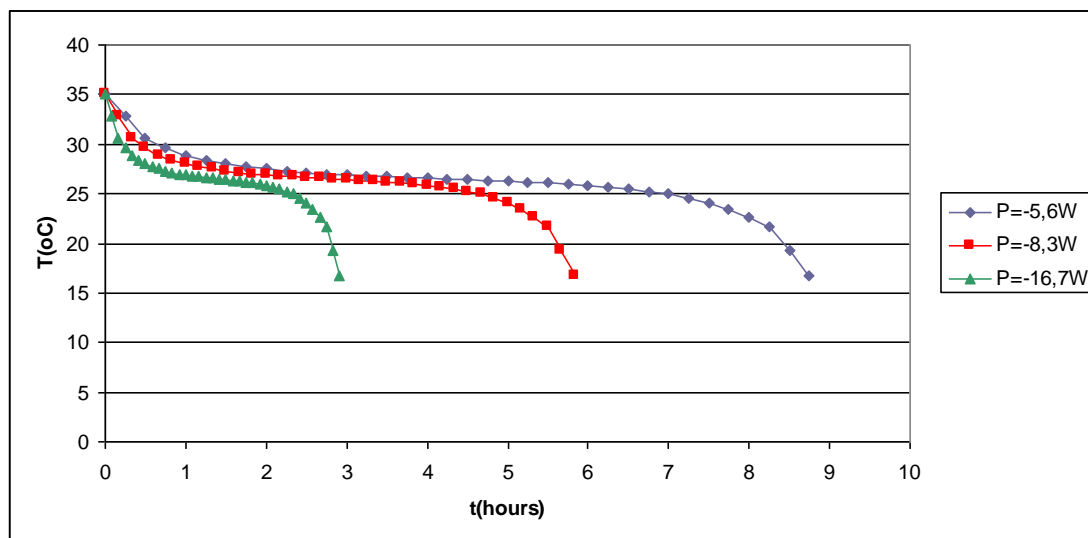
Εικόνα 63: Γραφική παράσταση της θερμοκρασίας του RT27 συναρτήσει του χρόνου για διαφορετικές τιμές του ρυθμού έκλυσης θερμότητας υπολογίζοντας τη θερμοχωρητικότητα με την αντίστροφη συνάρτηση κεκλιμένου επιπέδου

- Υπολογισμός της θερμοχωρητικότητας με χρήση της βηματικής συνάρτησης



Εικόνα 64: Γραφική παράσταση της θερμοκρασίας του RT27 συναρτήσει του χρόνου για διαφορετικές τιμές του ρυθμού έκλυσης θερμότητας υπολογίζοντας τη θερμοχωρητικότητα με τη βηματική συνάρτηση

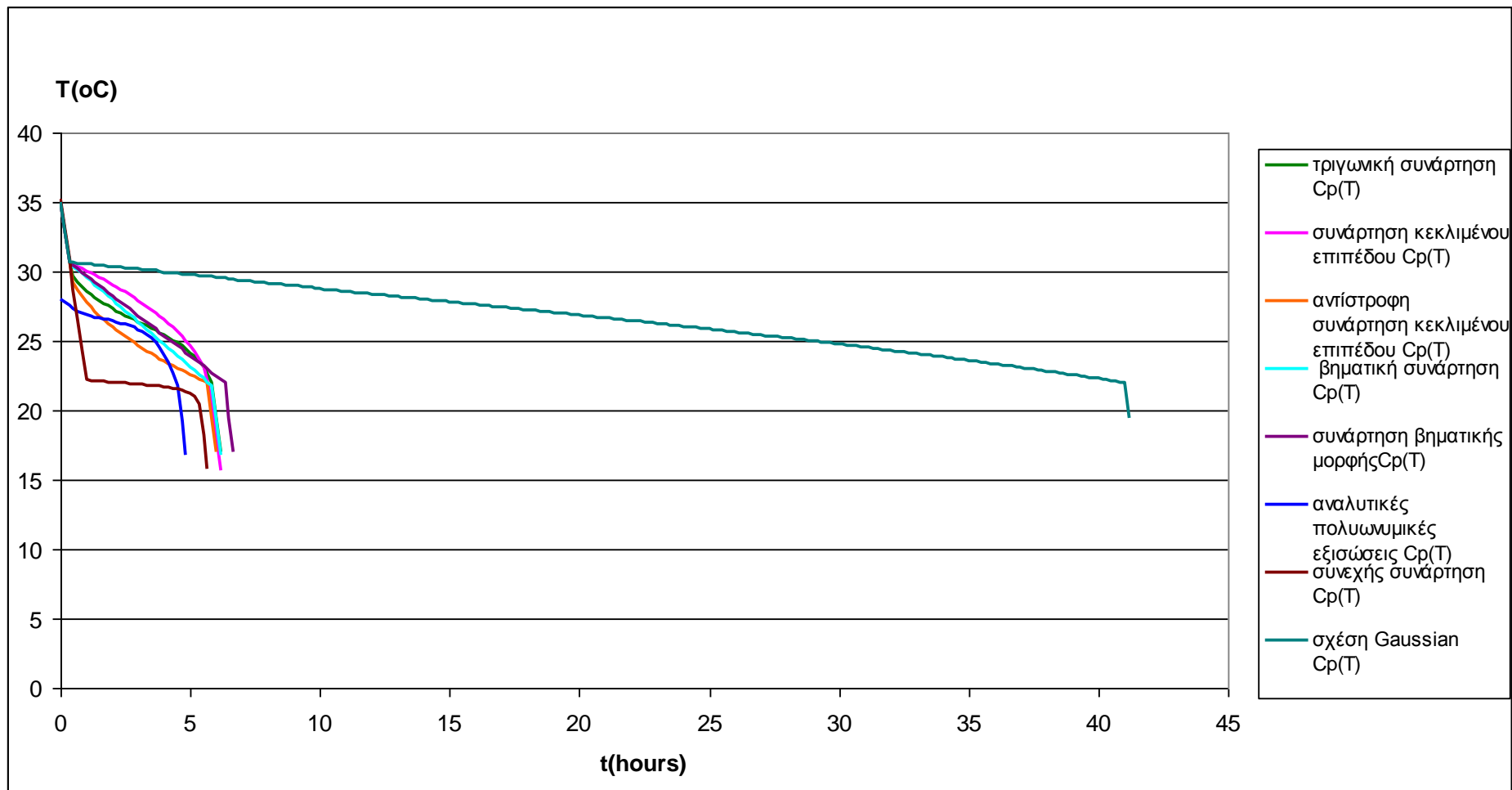
- Υπολογισμός της θερμοχωρητικότητας με χρήση των αναλυτικών πολυωνυμικών συναρτήσεων



Εικόνα 65: Γραφική παράσταση της θερμοκρασίας του RT27 συναρτήσει του χρόνου για διαφορετικές τιμές του ρυθμού έκλυσης θερμότητας υπολογίζοντας τη θερμοχωρητικότητα με τις αναλυτικές πολυωνυμικές εξισώσεις

Ολοκληρώνοντας τις αναλυτικές εξισώσεις (20), (21), (22), και (23) θα προκύψει η ίδια τιμή του ποσού θερμότητας όπως και στην περίπτωση της θέρμανσης, μόνο που εδώ αυτό το ποσό αποβάλλεται και δεν απορροφάται από το RT27.

Το διάγραμμα της επόμενης σελίδας περιέχει τις γραφικές παραστάσεις $T(t)$ για όλους τους τρόπους υπολογισμού της ενεργού θερμοχωρητικότητας κατά τη μελέτη της στερεοποίησης του RT27. Οι παρατηρήσεις μας τόσο από αυτό το διάγραμμα όσο και από τα παραπάνω, σχετικά με τη συμπεριφορά του RT27 κατά την ψύξη του ταυτίζονται με εκείνα της ψύξης της ελληνικής παραφίνης που αναφέρθηκαν στην ενότητα 8.4.1, γι' αυτό και δεν επαναλαμβάνονται.



Εικόνα 66: Γραφική παράσταση θερμοκρασίας χρόνου κατά τη ψύξη του RT27 με ρυθμό έκλυσης θερμότητας 8.3W

8.4.4 Θέρμανση και ψύξη του RT58

a) Θέρμανση του RT58

Για τη μελέτη της θέρμανσης του RT58 υποθέτουμε ότι έχουμε ποσότητα $m = 1\text{kg}$. Από τον πίνακα 2 γνωρίζουμε ότι το RT58 μεταβαίνει από τη στερεή στην υγρή κατάσταση ή το αντίστροφο μεταξύ των θερμοκρασιών 53°C και 62°C . Έτσι, θεωρούμε ότι την χρονική στιγμή $t=0\text{min}$ το PCM έχει θερμοκρασία $T_{\text{αρχ.}} = 45^\circ\text{C}$.

Το υλικό αλλαγής φάσης θερμαίνεται απορροφώντας κάθε $\Delta t=10\text{min}$ σταθερό ποσό θερμότητας $Q=5100\text{J}$, δηλαδή παρέχοντας ισχύ ίση με

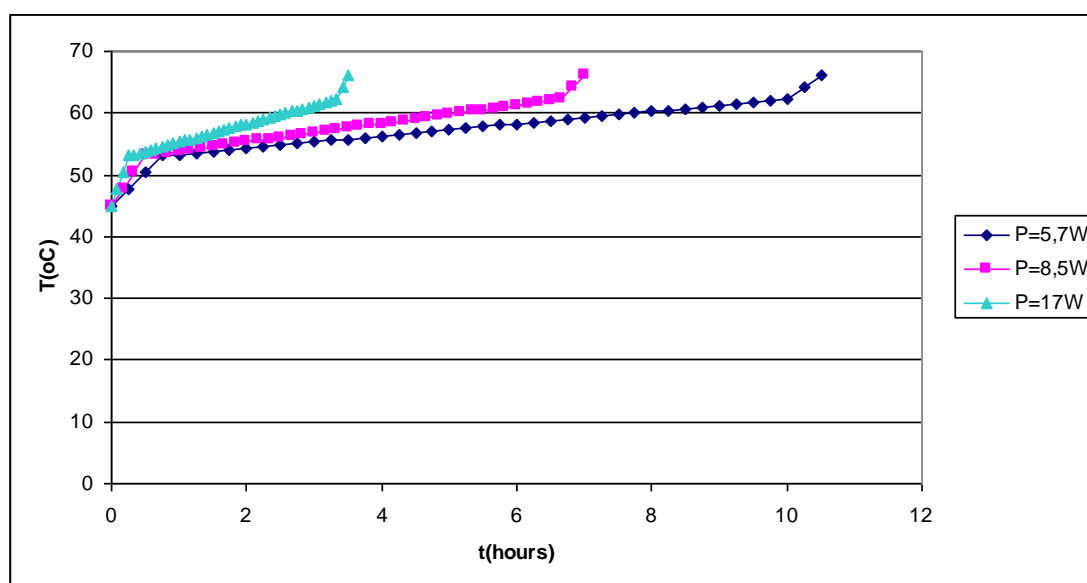
$$P = \frac{5100\text{J}}{10\text{min} \cdot 60\text{sec}/\text{min}} = 8.5\text{W}. \text{ Χρησιμοποιώντας την εξίσωση (32) υπολογίζονται}$$

οι θερμοκρασίες του RT58 κάθε χρονική στιγμή. Για τον προσδιορισμό της ενεργού θερμοχωρητικότητας χρησιμοποιούνται οι συναρτήσεις της ενότητας 8.2, ενώ οι τιμές των ιδιοτήτων που είναι απαραίτητες διατίθενται στον πίνακα 2. Όπως και στις περιπτώσεις των RT20 και RT27, έτσι και για το RT58 δεν θα αναφερθεί αναλυτικά ο τρόπος υπολογισμού της θερμοχωρητικότητας, αφού αυτό έγινε στην ενότητα 8.4.1. Επίσης, κατά τη μελέτη της θέρμανσης του RT58 εκτελούμε αντίστοιχους υπολογισμούς μεταβάλλοντας τον ρυθμό πρόσδοσης θερμότητας. Δηλαδή παρέχουμε το ίδιο ποσό θερμότητας $Q=5100\text{J}$ (α) ανά μικρότερο χρονικό διάστημα $\Delta t=5\text{min}$ και (β) ανά μεγαλύτερο χρονικό διάστημα $\Delta t=15\text{min}$. Ως εκ τούτου υπολογίζουμε τη χρονική μεταβολή της θερμοκρασίας όταν $P = \frac{5100\text{J}}{5\text{min} \cdot 60\text{sec}/\text{min}} = 17\text{W}$ και

$$P = \frac{5100\text{J}}{15\text{min} \cdot 60\text{sec}/\text{min}} \approx 5.7\text{W} \text{ αντίστοιχα. Τα διαγράμματα που προκύπτουν,}$$

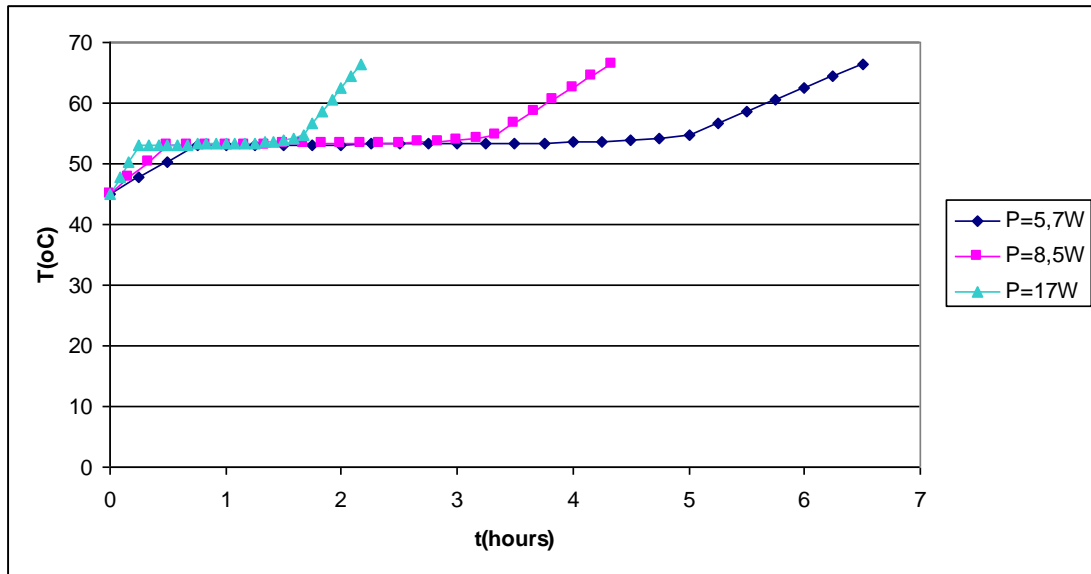
ανάλογα με τη σχέση υπολογισμού της ενεργού θερμοχωρητικότητας που χρησιμοποιείται, δίνονται στη συνέχεια:

- Υπολογισμός της θερμοχωρητικότητας με χρήση της συνάρτησης βηματικής μορφής



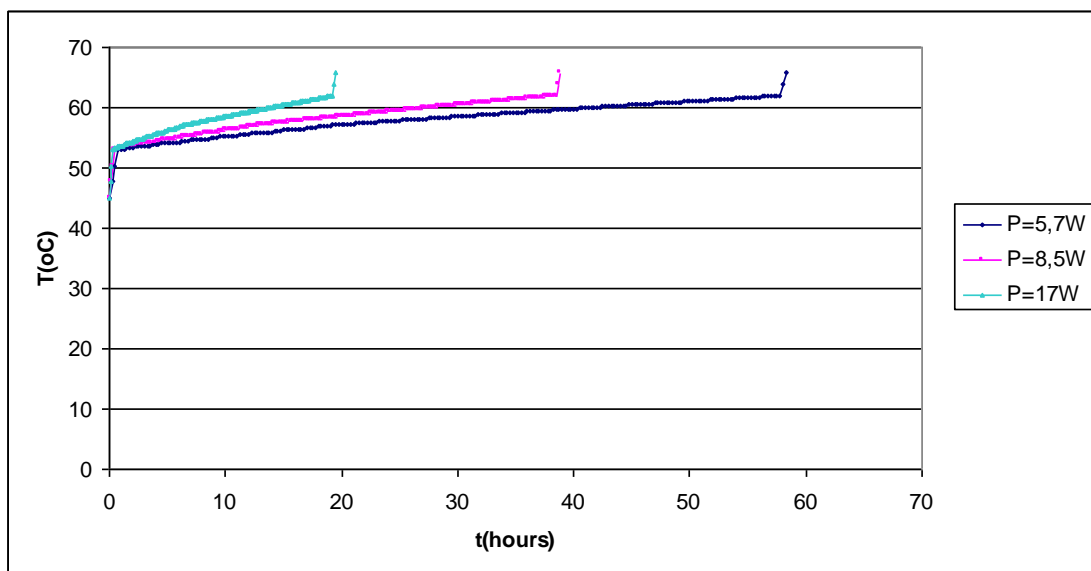
Εικόνα 67: Γραφική παράσταση της θερμοκρασίας του RT58 συναρτήσει του χρόνου για διαφορετικές τιμές της παρεχόμενης ισχύος υπολογίζοντας τη θερμοχωρητικότητα με τη συνάρτηση βηματικής μορφής ;

- Υπολογισμός της θερμοχωρητικότητας με χρήση της συνεχούς συνάρτησης



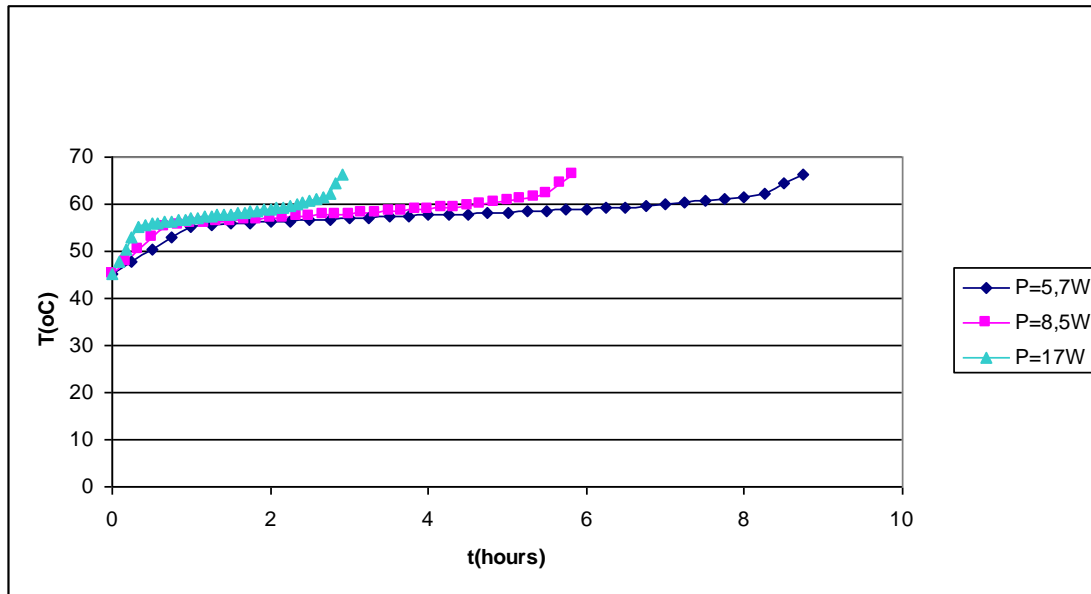
Εικόνα 68: Γραφική παράσταση της θερμοκρασίας του RT58 συναρτήσει του χρόνου για διαφορετικές τιμές της παρεχόμενης ισχύος υπολογίζοντας τη θερμοχωρητικότητα με τη συνεχή συνάρτηση

- Υπολογισμός της θερμοχωρητικότητας με χρήση της σχέσης Gaussian



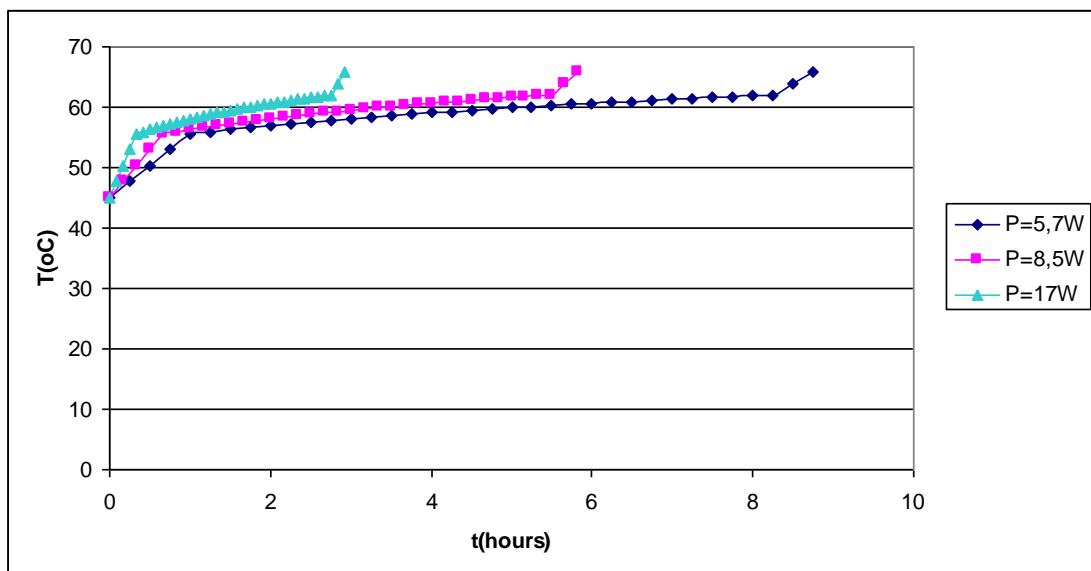
Εικόνα 69: Γραφική παράσταση της θερμοκρασίας του RT58 συναρτήσει του χρόνου για διαφορετικές τιμές της παρεχόμενης ισχύος υπολογίζοντας τη θερμοχωρητικότητα με τη σχέση Gaussian

- Υπολογισμός της θερμοχωρητικότητας με χρήση της τριγωνικής συνάρτησης



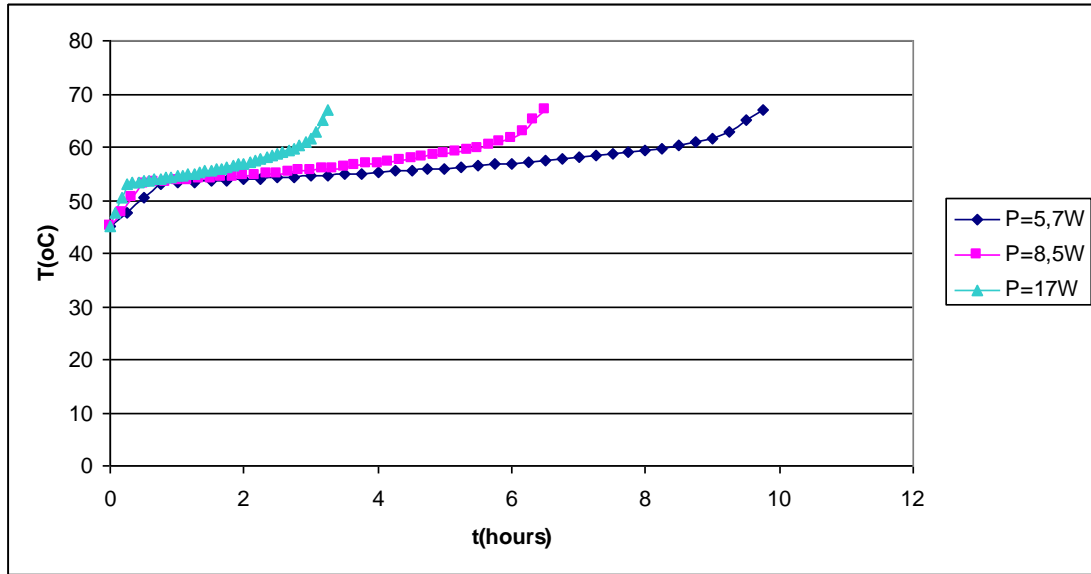
Εικόνα 70: Γραφική παράσταση της θερμοκρασίας του RT58 συναρτήσει του χρόνου για διαφορετικές τιμές της παρεχόμενης ισχύος υπολογίζοντας τη θερμοχωρητικότητα με τη τριγωνική συνάρτηση

- Υπολογισμός της θερμοχωρητικότητας με χρήση της συνάρτησης κεκλιμένου επιπέδου



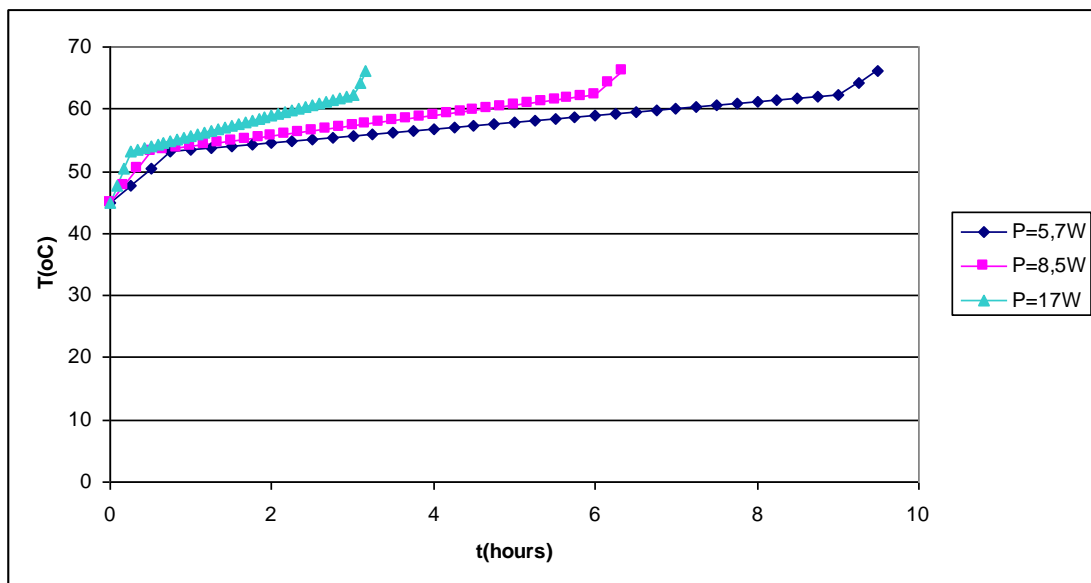
Εικόνα 71: Γραφική παράσταση της θερμοκρασίας του RT58 συναρτήσει του χρόνου για διαφορετικές τιμές της παρεχόμενης ισχύος υπολογίζοντας τη θερμοχωρητικότητα με τη συνάρτηση κεκλιμένου επιπέδου

- Υπολογισμός της θερμοχωρητικότητας με χρήση της αντίστροφης συνάρτησης κεκλιμένου επιπέδου



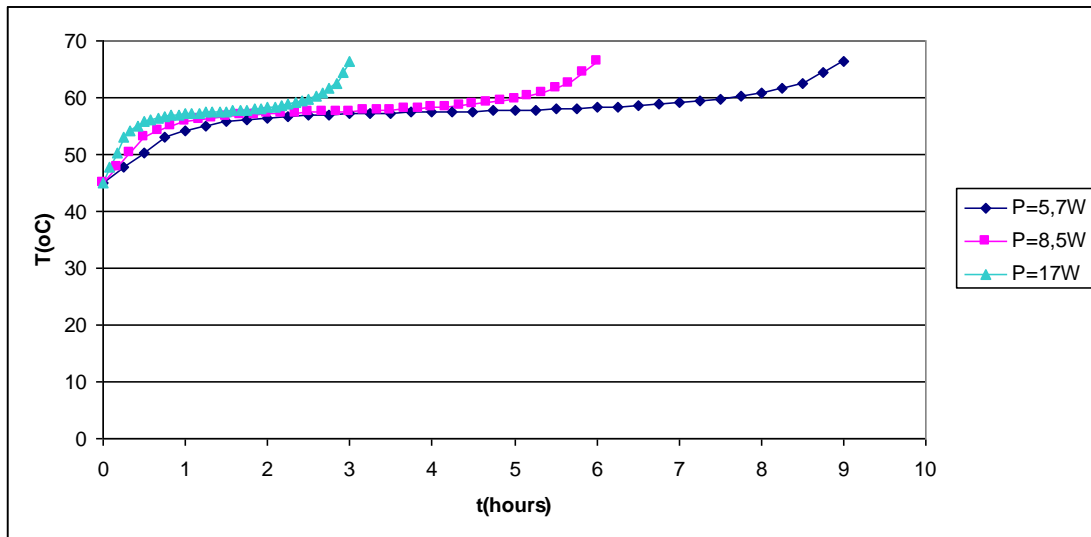
Εικόνα 72: Γραφική παράσταση της θερμοκρασίας του RT58 συναρτήσει του χρόνου για διαφορετικές τιμές της παρεχόμενης ισχύος υπολογίζοντας τη θερμοχωρητικότητα με την αντίστροφη συνάρτηση κεκλιμένου επιπέδου

- Υπολογισμός της θερμοχωρητικότητας με χρήση της βηματικής συνάρτησης



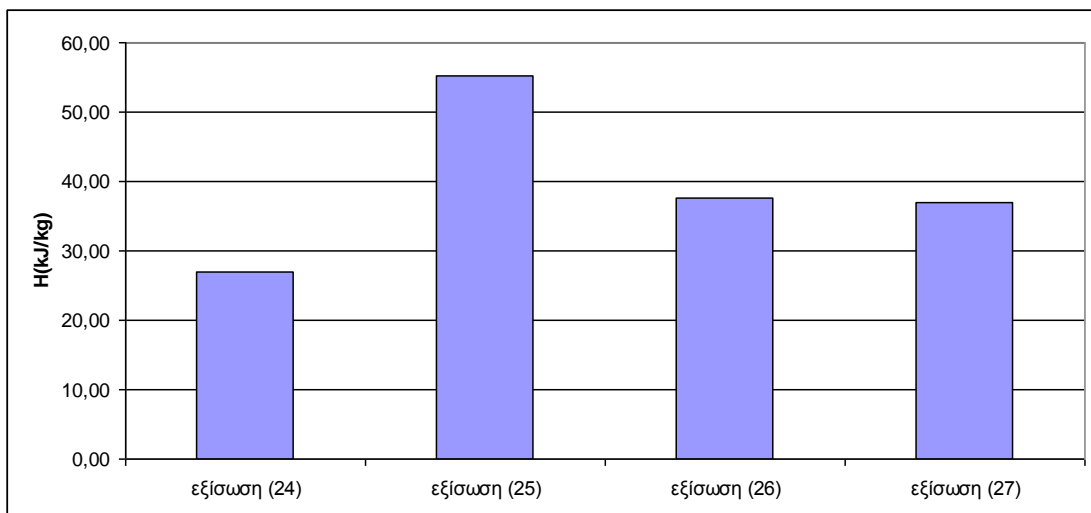
Εικόνα 73: Γραφική παράσταση της θερμοκρασίας του RT58 συναρτήσει του χρόνου για διαφορετικές τιμές της παρεχόμενης ισχύος υπολογίζοντας τη θερμοχωρητικότητα με τη βηματική συνάρτηση

- Υπολογισμός της θερμοχωρητικότητας με χρήση των αναλυτικών πολυωνυμικών συναρτήσεων



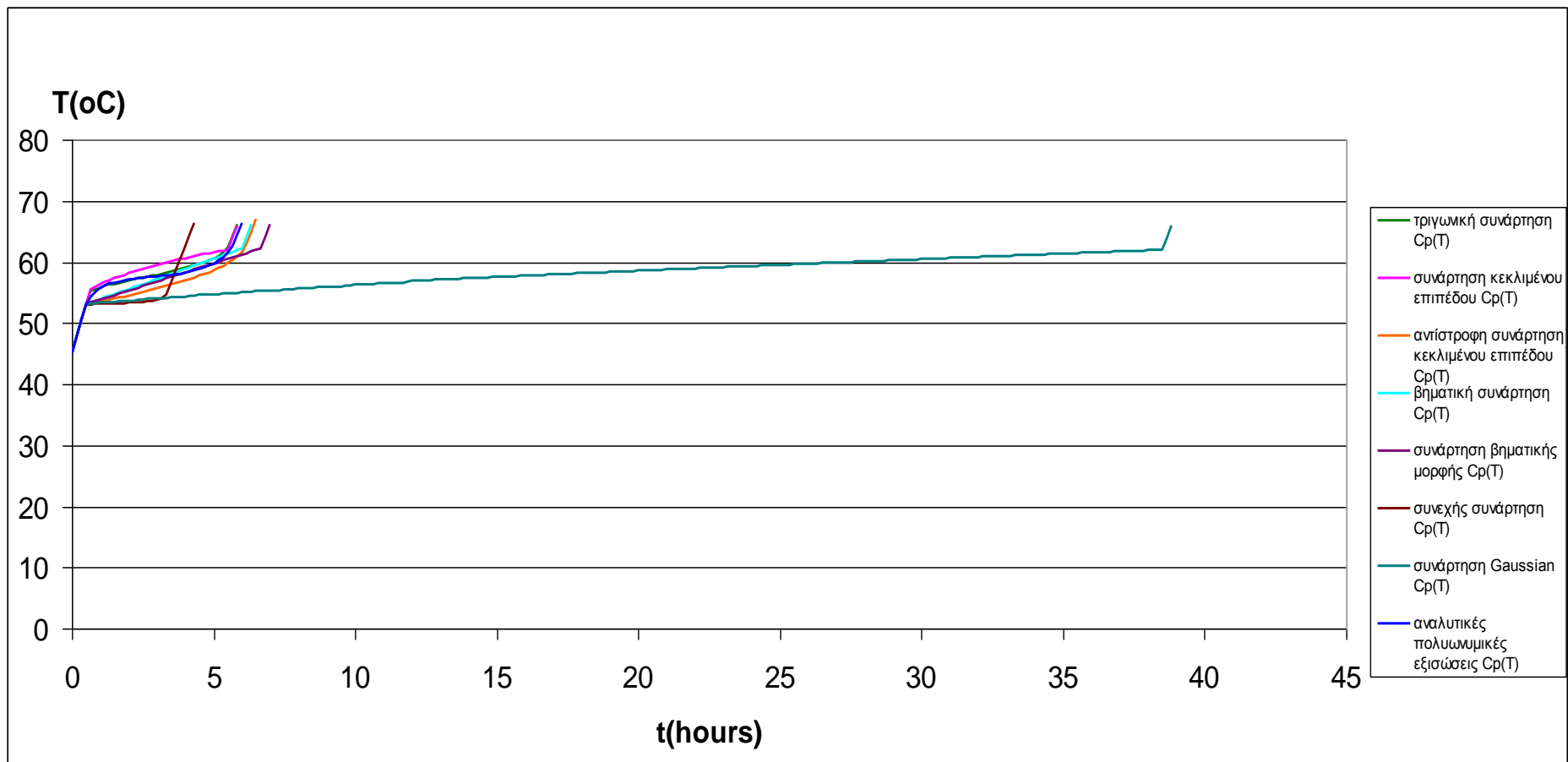
Εικόνα 74: Γραφική παράσταση της θερμοκρασίας του RT58 συναρτήσει του χρόνου για διαφορετικές τιμές της παρεχόμενης ισχύος υπολογίζοντας τη θερμοχωρητικότητα με τις αναλυτικές πολυωνυμικές εξισώσεις

Για να υπολογίσουμε το ποσό της θερμότητας που χρειάζεται το RT58 ώστε να αλλάξει φάση, ολοκληρώνουμε τις εξισώσεις (24) έως (27) στα θερμοκρασιακά διαστήματα όπου ισχύουν. Το παρακάτω διάγραμμα παρουσιάζει το ποσό της θερμότητας που απορροφάται από το PCM στην περιοχή των θερμοκρασιών όπου ισχύει η εκάστοτε εξίσωση:



Εικόνα 75: Ραβδόγραμμα της θερμότητας που αποθηκεύεται κατά την αλλαγή φάσης ανά μονάδα μάζας του RT58

Προσθέτοντας προκύπτει ότι η ολική θερμότητα που αποθηκεύεται κατά την αλλαγή φάσης ισούται με $H = 156.88 \text{ kJ/kg}$. Τιμή μικρότερη από αυτή του πίνακα 2.



Εικόνα 76: Γραφική παράσταση θερμοκρασίας χρόνου κατά τη θέρμανση του RT58 όταν $P=8.5\text{W}$

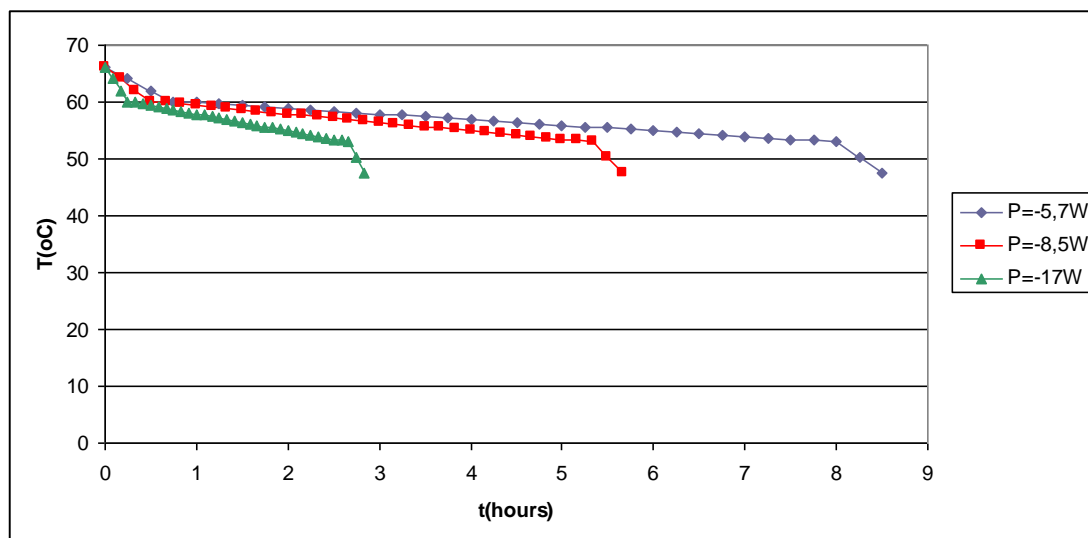
Παρατηρώντας τόσο το διάγραμμα της εικόνας 76 όσο και τις υπόλοιπες γραφικές παραστάσεις για τη θέρμανση του RT58 οδηγούμαστε στα ίδια συμπεράσματα με αυτά της ενότητας 8.4.1, γι' αυτό και δεν τα αναφέρουμε.

b) Ψύξη του RT58

Ομοίως με παραπάνω, υποθέτουμε ότι έχουμε υλικό αλλαγής φάσης RT58 μάζας $m = 1kg$. Επίσης θεωρούμε ότι αρχικά ($t=0min$) το PCM βρίσκεται σε υγρή μορφή και έχει θερμοκρασία $T_{αρχ.} = 66^{\circ}C$. Ακολουθώντας την αντίστροφη διαδικασία, ψύχουμε το RT58 αντλώντας από αυτό σταθερό ποσό θερμότητας $Q=-5100J$ κάθε $\Delta t=10min$, δηλαδή ισχύ $P = \frac{-5100J}{10min \cdot 60sec/min} = -8.5W$. Το

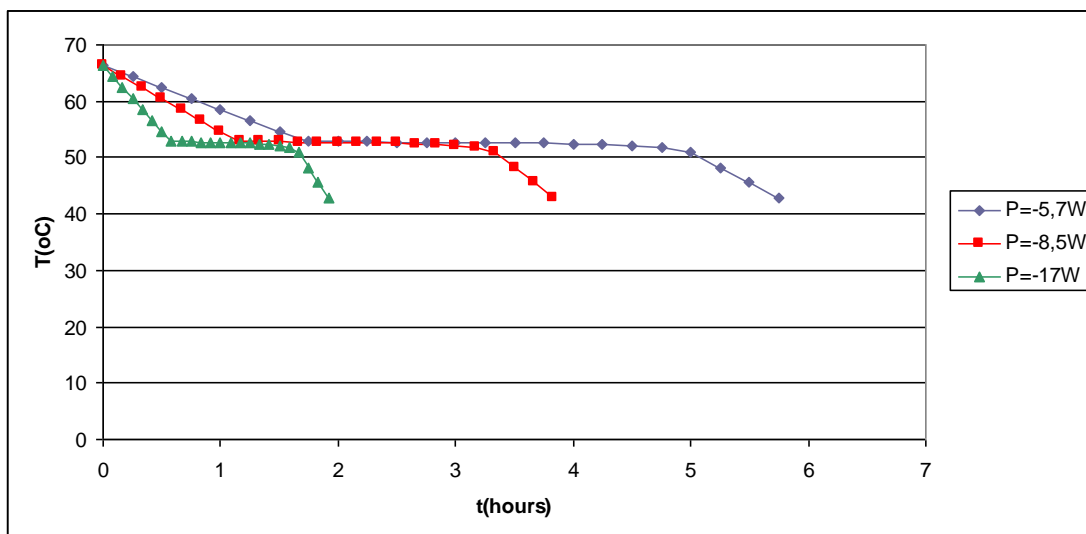
πρόσημο «-» δηλώνει ότι το PCM εκκλύει θερμότητα. Ως εκ τούτου υπολογίζεται η μεταβολή της θερμοκρασίας με το χρόνο μέχρι το RT58 να στερεοποιηθεί εντελώς. Οι υπολογισμοί εκτελούνται και στις περιπτώσεις που η ισχύς ισούται με $P = -17W$ και $P \approx -5.7W$. Ανάλογα με τη σχέση υπολογισμού της ενεργού θερμοχωρητικότητας που χρησιμοποιείται, παρουσιάζονται στη συνέχεια οι γραφικές παραστάσεις που προκύπτουν:

- Υπολογισμός της θερμοχωρητικότητας με χρήση της συνάρτησης βηματικής μορφής



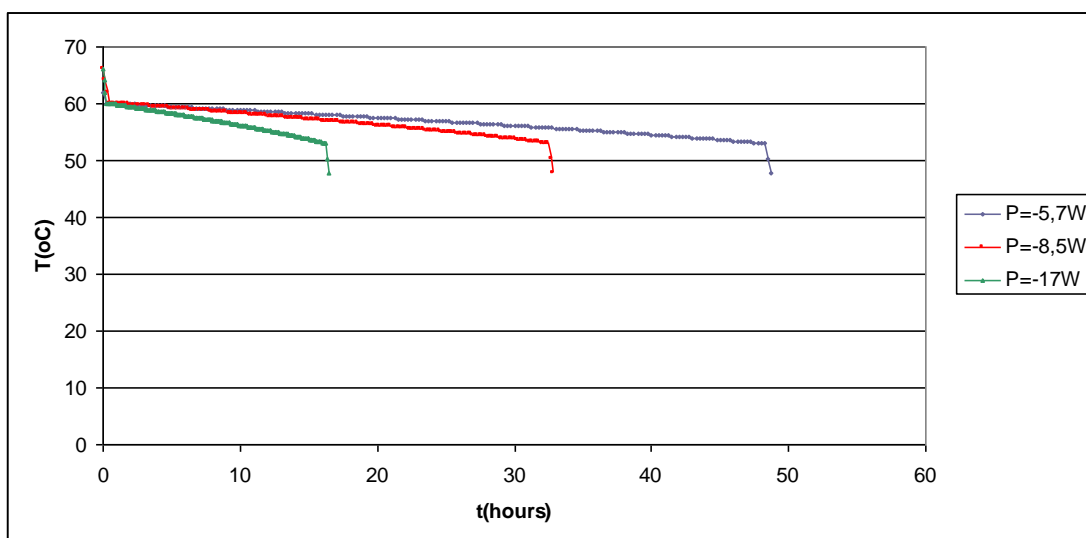
Εικόνα 77: Γραφική παράσταση της θερμοκρασίας του RT58 συναρτήσει του χρόνου για διαφορετικές τιμές του ρυθμού έκλυσης θερμότητας υπολογίζοντας τη θερμοχωρητικότητα με τη συνάρτηση βηματικής μορφής

- Υπολογισμός της θερμοχωρητικότητας με χρήση της συνεχούς συνάρτησης



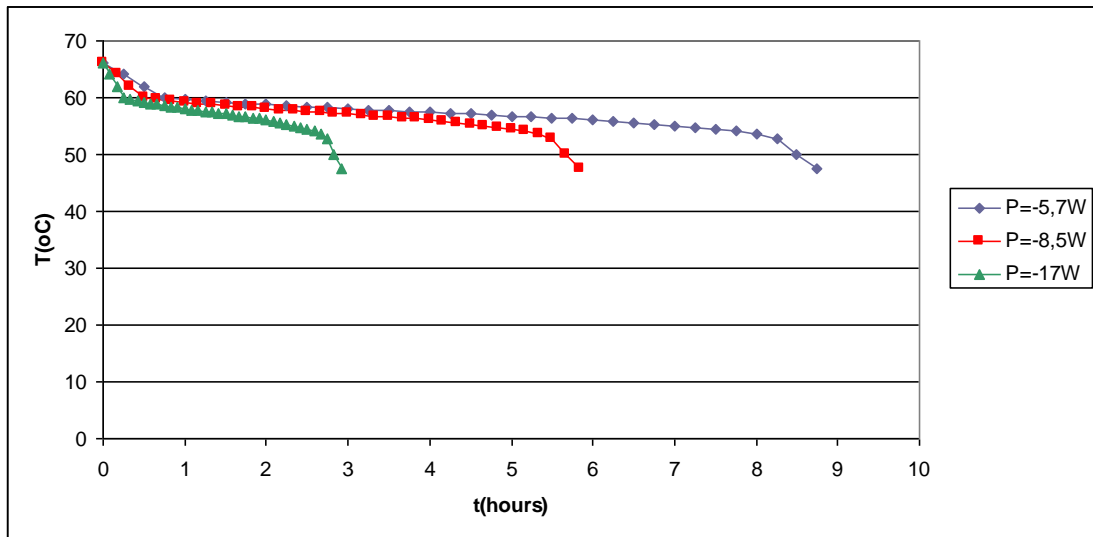
Εικόνα 78: Γραφική παράσταση της θερμοκρασίας του RT58 συναρτήσει του χρόνου για διαφορετικές τιμές του ρυθμού έκλυσης θερμότητας υπολογίζοντας τη θερμοχωρητικότητα με τη συνεχή συνάρτηση

- Υπολογισμός της θερμοχωρητικότητας με χρήση της σχέσης Gaussian



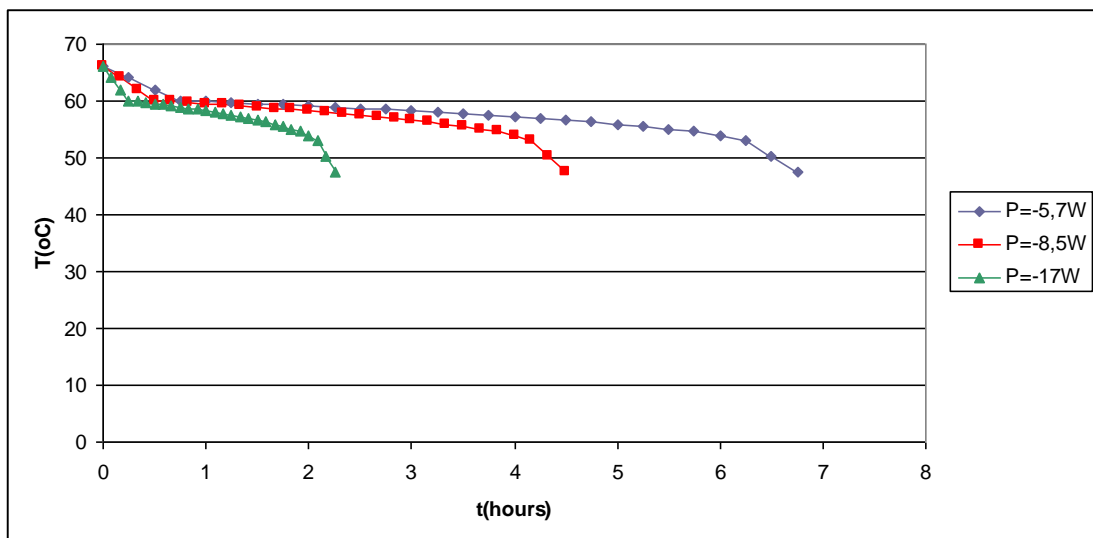
Εικόνα 79: Γραφική παράσταση της θερμοκρασίας του RT58 συναρτήσει του χρόνου για διαφορετικές τιμές του ρυθμού έκλυσης θερμότητας υπολογίζοντας τη θερμοχωρητικότητα με τη συνάρτηση Gaussian

- Υπολογισμός της θερμοχωρητικότητας με χρήση της τριγωνικής συνάρτησης



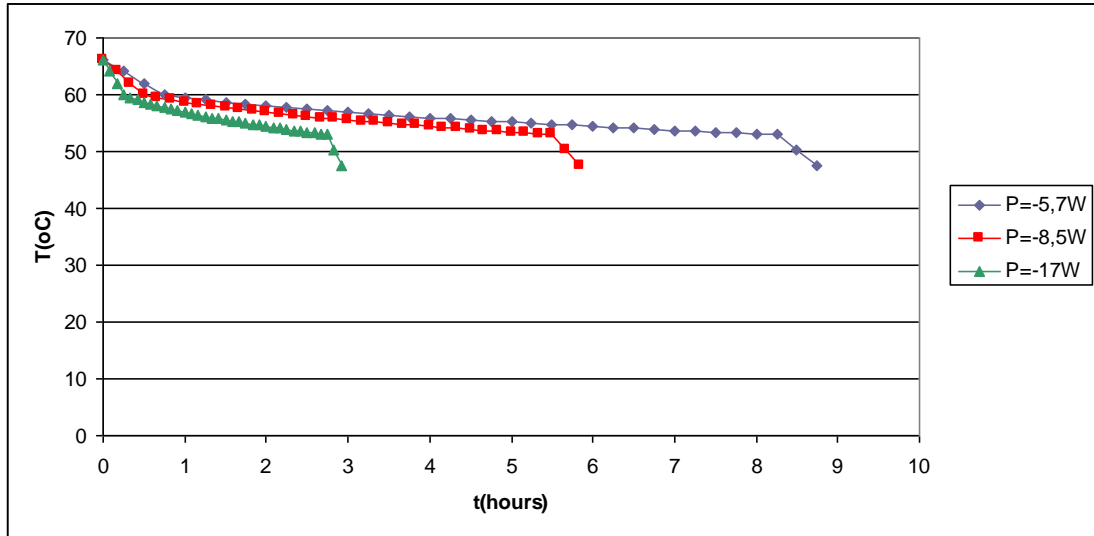
Εικόνα 80: Γραφική παράσταση της θερμοκρασίας του RT58 συναρτήσει του χρόνου για διαφορετικές τιμές του ρυθμού έκλυσης θερμότητας υπολογίζοντας τη θερμοχωρητικότητα με τη τριγωνική συνάρτηση

- Υπολογισμός της θερμοχωρητικότητας με χρήση της συνάρτησης κεκλιμένου επιπέδου



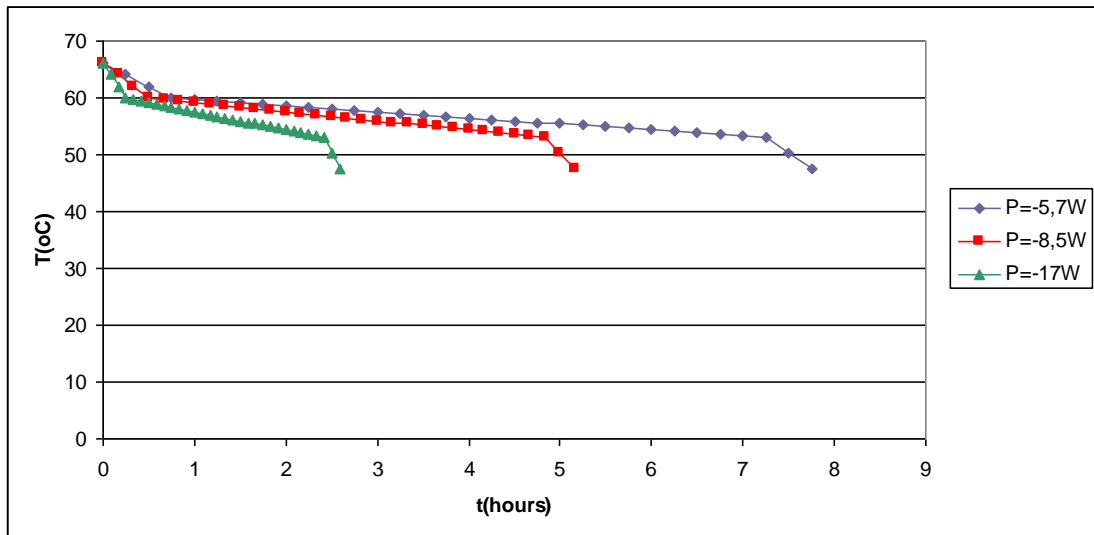
Εικόνα 81: Γραφική παράσταση της θερμοκρασίας του RT58 συναρτήσει του χρόνου για διαφορετικές τιμές του ρυθμού έκλυσης θερμότητας υπολογίζοντας τη θερμοχωρητικότητα με τη συνάρτηση κεκλιμένου επιπέδου

- Υπολογισμός της θερμοχωρητικότητας με χρήση της αντίστροφης συνάρτησης κεκλιμένου επιπέδου



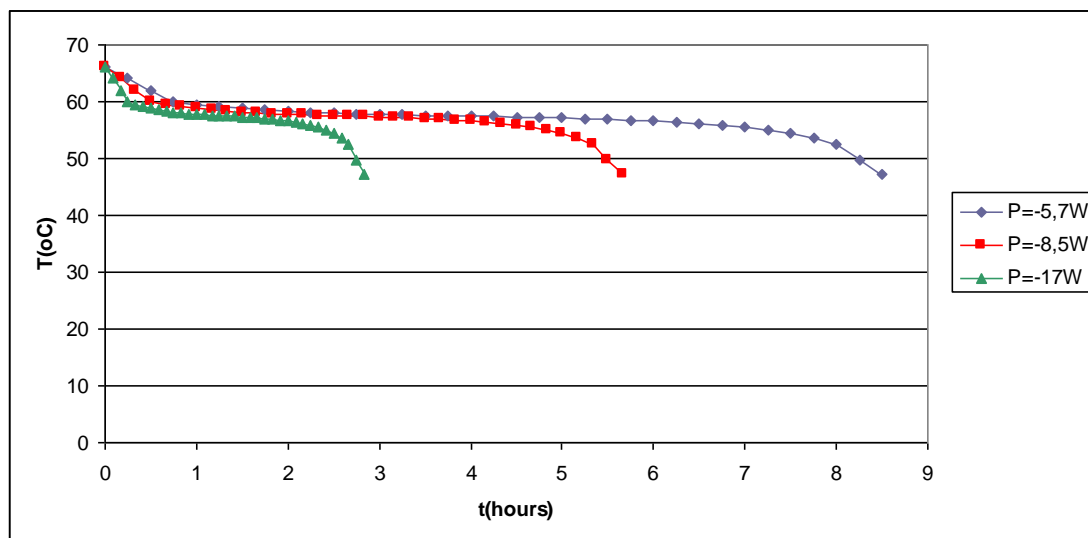
Εικόνα 82: Γραφική παράσταση της θερμοκρασίας του RT58 συναρτήσει του χρόνου για διαφορετικές τιμές του ρυθμού έκλυσης θερμότητας υπολογίζοντας τη θερμοχωρητικότητα με την αντίστροφη συνάρτηση κεκλιμένου επιπέδου

- Υπολογισμός της θερμοχωρητικότητας με χρήση της βηματικής συνάρτησης



Εικόνα 83: Γραφική παράσταση της θερμοκρασίας του RT58 συναρτήσει του χρόνου για διαφορετικές τιμές του ρυθμού έκλυσης θερμότητας υπολογίζοντας τη θερμοχωρητικότητα με τη βηματική συνάρτηση

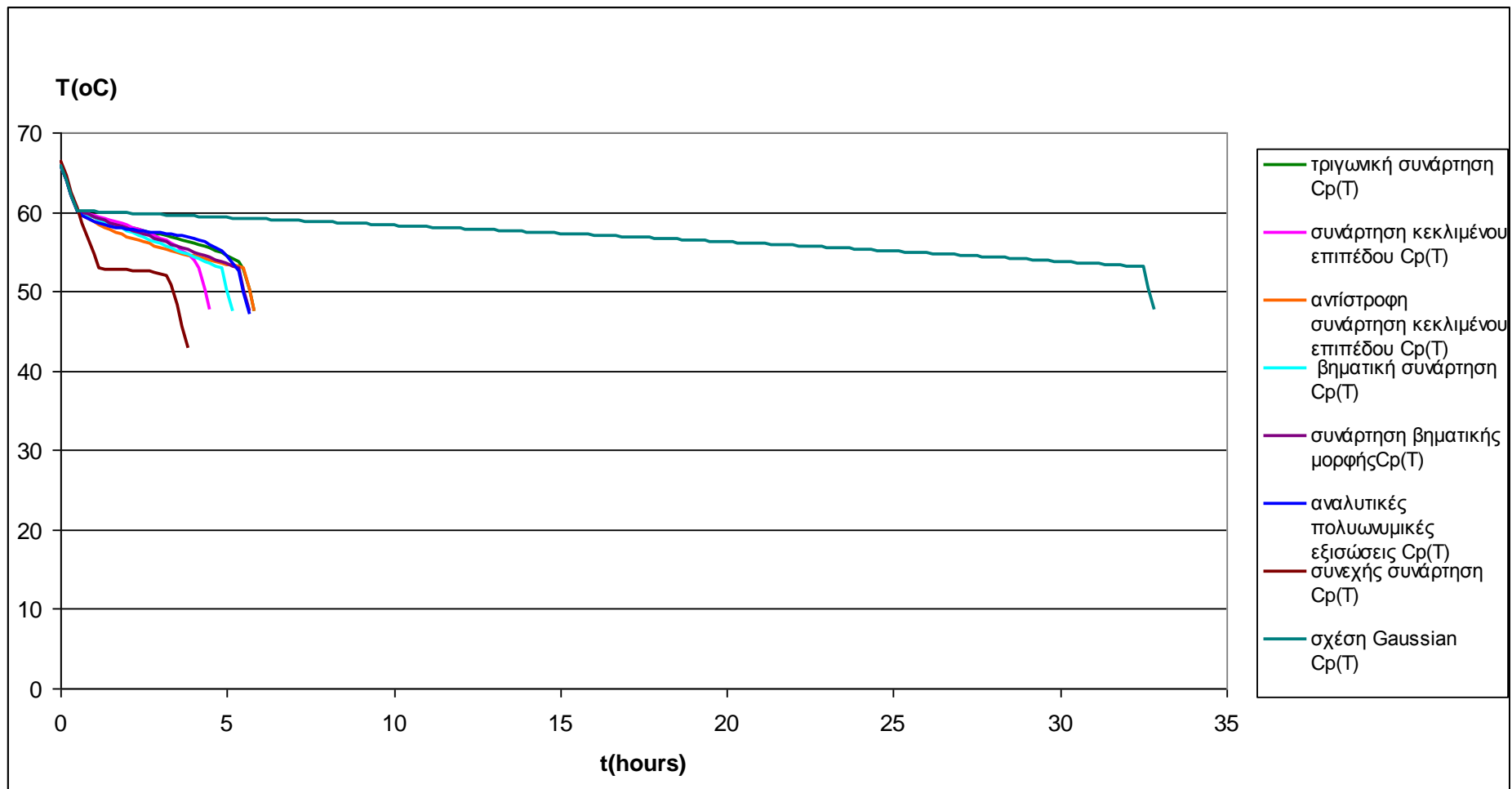
- Υπολογισμός της θερμοχωρητικότητας με χρήση των αναλυτικών πολυωνυμικών συναρτήσεων



Εικόνα 84: Γραφική παράσταση της θερμοκρασίας του RT58 συναρτήσει του χρόνου για διαφορετικές τιμές του ρυθμού έκλυσης θερμότητας υπολογίζοντας τη θερμοχωρητικότητα με τις αναλυτικές πολυωνυμικές εξισώσεις

Το ποσό θερμότητας που αποβάλλεται από το RT58 κατά την στερεοποίησή του θα είναι ίσο με αυτό που υπολογίστηκε κατά τη τήξη του, οπότε δεν προσδιορίζεται πάλι.

Το διάγραμμα της επόμενης σελίδας περιέχει τις γραφικές παραστάσεις $T(t)$ για όλους τις σχέσεις υπολογισμού της ενεργού θερμοχωρητικότητας που χρησιμοποιήθηκαν κατά τη μελέτη της στερεοποίησης του RT58. Οι παρατηρήσεις μας τόσο από αυτό το διάγραμμα όσο και από τα παραπάνω, σχετικά με τη συμπεριφορά του RT58 κατά την ψύξη του ταυτίζονται με εκείνα της ψύξης της ελληνικής παραφίνης που αναφέρθηκαν στην ενότητα 8.4.1, γι' αυτό και δεν επαναλαμβάνονται.



Εικόνα 85: Γραφική παράσταση θερμοκρασίας χρόνου κατά τη ψύξη του RT58 με ρυθμό έκλυσης θερμότητας 8.5W

8.4.5 Θέρμανση και ψύξη του SP25A8

a) Θέρμανση του SP25A8

Υποθέτουμε ότι έχουμε ποσότητα υλικού αλλαγής φάσης SP25A8 $m = 1kg$. Σύμφωνα με τον πίνακα 3 το SP25A8 αλλάζει φάση μεταξύ των θερμοκρασιών $22^{\circ}C$ και $32^{\circ}C$. Έτσι για τη χρονική στιγμή $t=0min$ επιλέγουμε $T_{αρχ.} = 15^{\circ}C$. Η θέρμανση πραγματοποιείται παρέχοντας στο PCM κάθε $\Delta t=10min$ σταθερό ποσό θερμότητας $Q=6300J$, δηλαδή δίνοντας ισχύ ίση με $P = \frac{6300J}{10\text{ min} \cdot 60\text{ sec/min}} = 10.5W$. Από την

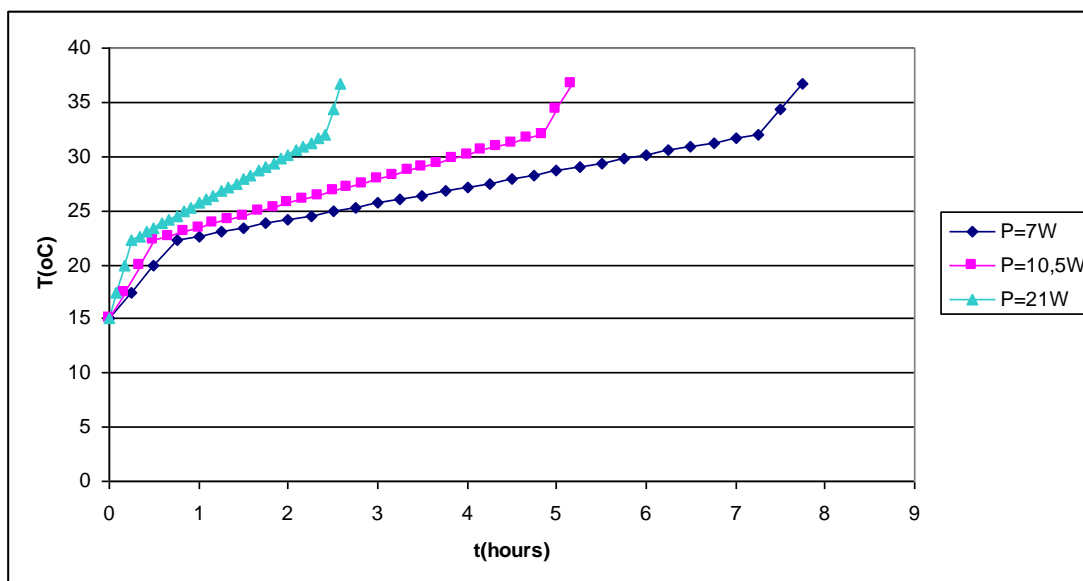
εξίσωση (32) υπολογίζουμε τη θερμοκρασία του PCM για κάθε χρονική στιγμή. Για τον προσδιορισμό της ενεργού θερμοχωρητικότητας χρησιμοποιούνται οι σχέσεις της ενότητας 8.2 και οι τιμές των ιδιοτήτων που δίνονται στον πίνακα 3. Ο τρόπος που υπολογίζεται η θερμοχωρητικότητα αναφέρθηκε αναλυτικά στην ενότητα 8.4.1 γι' αυτό και δεν επαναλαμβάνεται. Ακόμη, σε κάθε περίπτωση μεταβάλλουμε τον ρυθμό πρόσδοσης θερμότητας στο SP25A8, δηλαδή εκτελούμε αντίστοιχους υπολογισμούς παρέχοντας το ίδιο ποσό θερμότητας $Q=6300J$ (α) ανά μικρότερο χρονικό διάστημα

$\Delta t=5min$ $\left(P = \frac{6300J}{5\text{ min} \cdot 60\text{ sec/min}} = 21W \right)$ και (β) ανά μεγαλύτερο χρονικό διάστημα

$\Delta t=15min$ $\left(P = \frac{6300J}{15\text{ min} \cdot 60\text{ sec/min}} = 7W \right)$ σε σύγκριση με το αρχικό. Τα

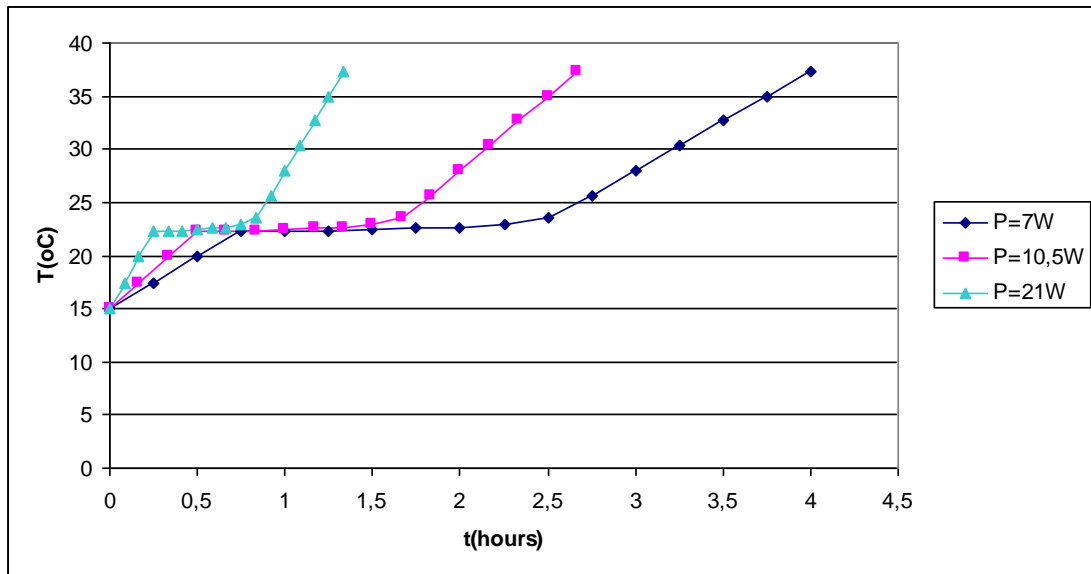
διαγράμματα που προκύπτουν από κάθε σχέση υπολογισμού της ενεργού θερμοχωρητικότητας για τις τρεις τιμές της ισχύος παρουσιάζονται παρακάτω:

- Υπολογισμός της θερμοχωρητικότητας με χρήση της συνάρτησης βηματικής μορφής



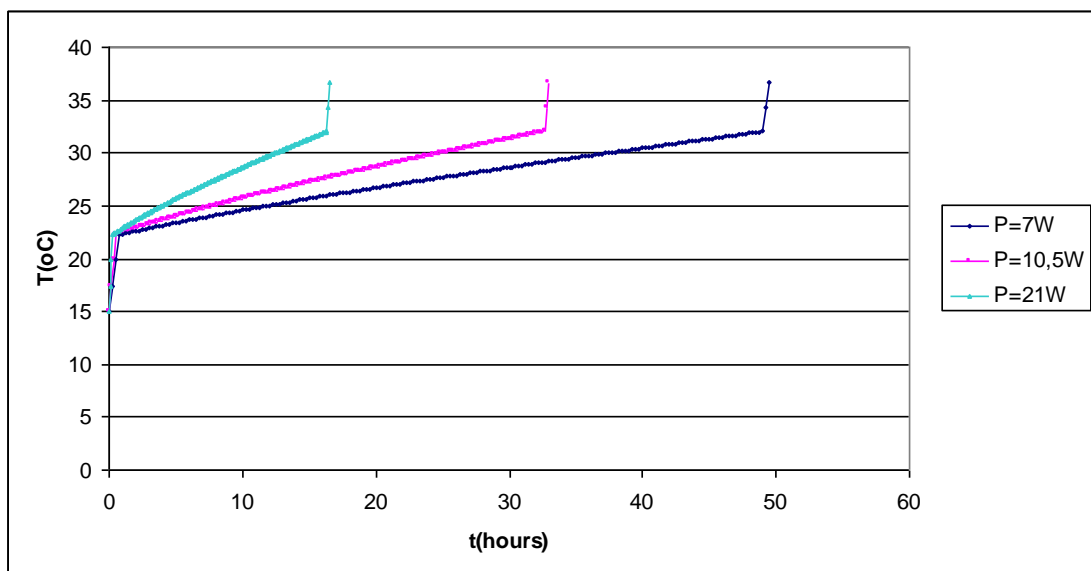
Εικόνα 86: Γραφική παράσταση της θερμοκρασίας του SP25A8 συναρτήσει του χρόνου για διαφορετικές τιμές της παρεχόμενης ισχύος υπολογίζοντας τη θερμοχωρητικότητα με τη συνάρτηση βηματικής μορφής

- Υπολογισμός της θερμοχωρητικότητας με χρήση της συνεχούς συνάρτησης



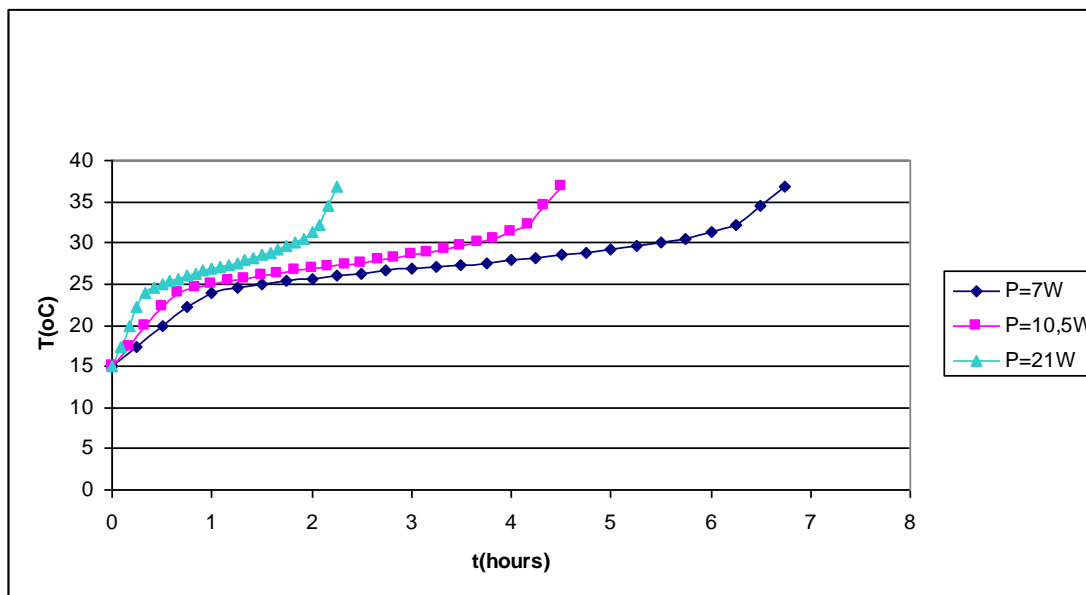
Εικόνα 87: Γραφική παράσταση της θερμοκρασίας του SP25A8 συναρτήσει του χρόνου για διαφορετικές τιμές της παρεχόμενης ισχύος υπολογίζοντας τη θερμοχωρητικότητα με τη συνεχή συνάρτηση

- Υπολογισμός της θερμοχωρητικότητας με χρήση της σχέσης Gaussian



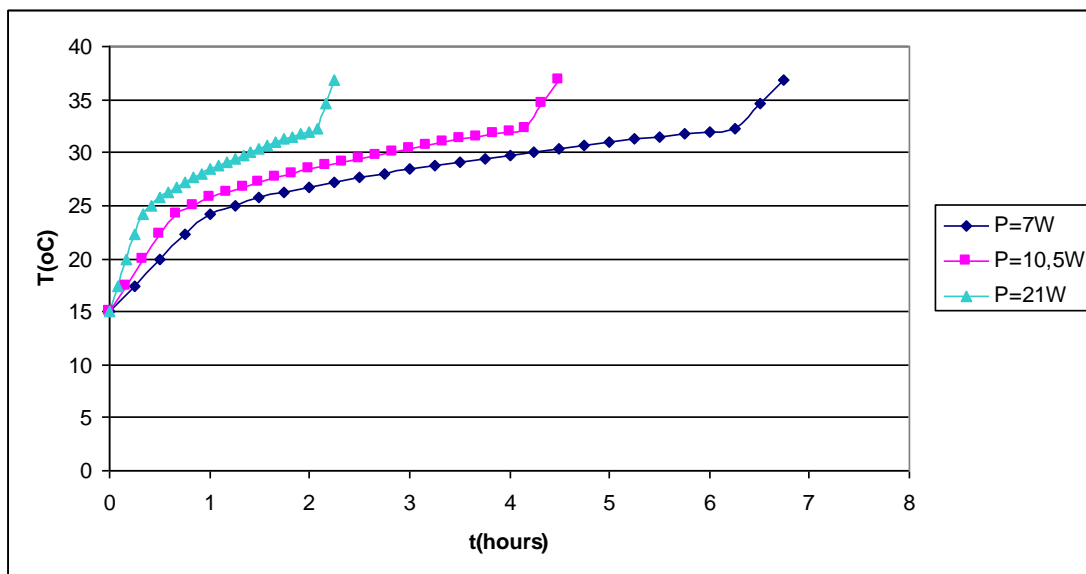
Εικόνα 88: Γραφική παράσταση της θερμοκρασίας του SP25A8 συναρτήσει του χρόνου για διαφορετικές τιμές της παρεχόμενης ισχύος υπολογίζοντας τη θερμοχωρητικότητα με τη σχέση Gaussian

- Υπολογισμός της θερμοχωρητικότητας με χρήση της τριγωνικής συνάρτησης



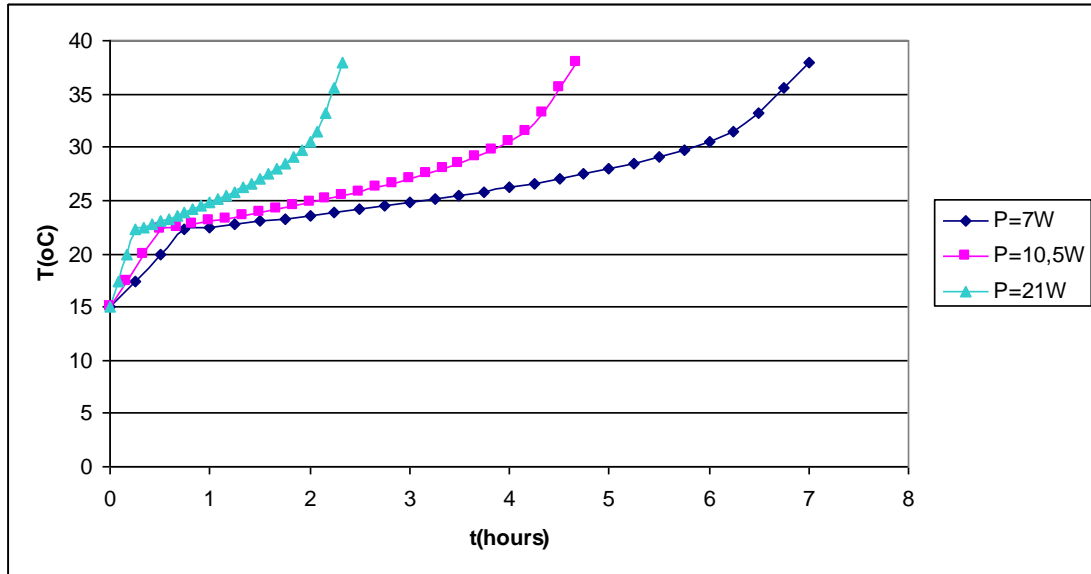
Εικόνα 89: Γραφική παράσταση της θερμοκρασίας του SP25A8 συναρτήσει του χρόνου για διαφορετικές τιμές της παρεχόμενης ισχύος υπολογίζοντας τη θερμοχωρητικότητα με τη τριγωνική συνάρτηση

- Υπολογισμός της θερμοχωρητικότητας με χρήση της συνάρτησης κεκλιμένου επιπέδου



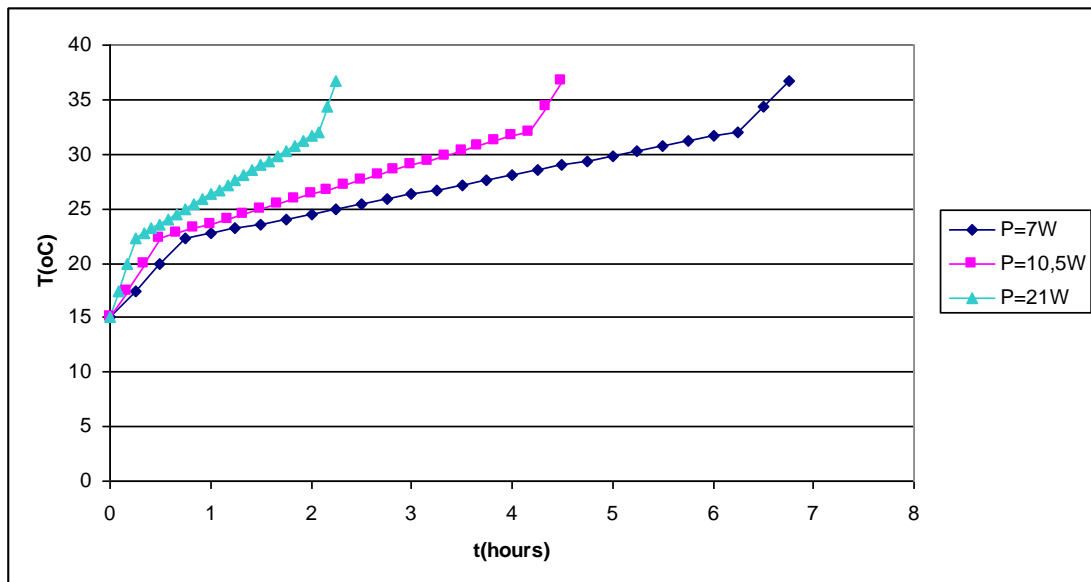
Εικόνα 90: Γραφική παράσταση της θερμοκρασίας του SP25A8 συναρτήσει του χρόνου για διαφορετικές τιμές της παρεχόμενης ισχύος υπολογίζοντας τη θερμοχωρητικότητα με τη συνάρτηση κεκλιμένου επιπέδου

- Υπολογισμός της θερμοχωρητικότητας με χρήση της αντίστροφης συνάρτησης κεκλιμένου επιπέδου



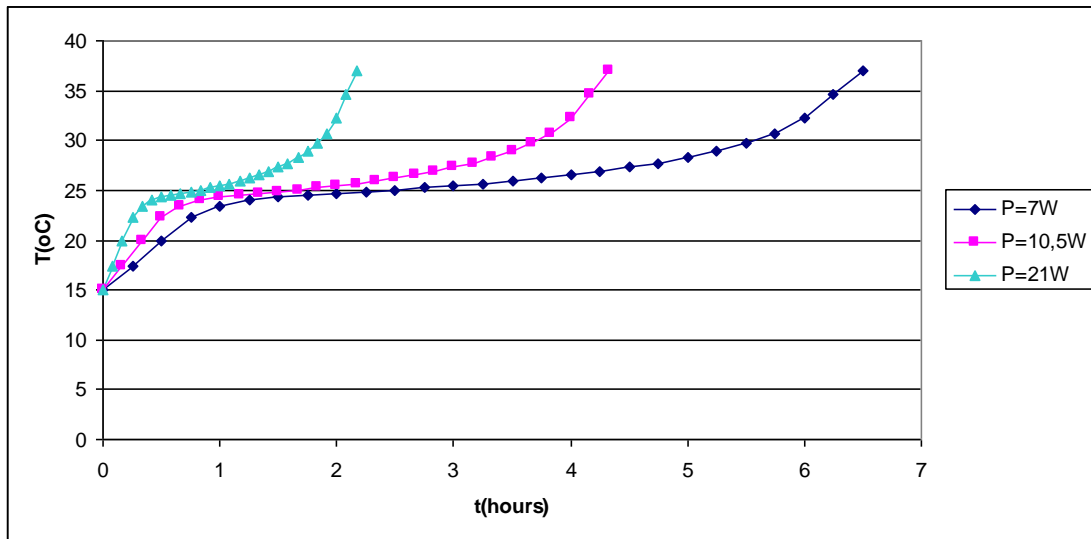
Εικόνα 91: Γραφική παράσταση της θερμοκρασίας του SP25A8 συναρτήσει του χρόνου για διαφορετικές τιμές της παρεχόμενης ισχύος υπολογίζοντας τη θερμοχωρητικότητα με την αντίστροφη συνάρτηση κεκλιμένου επιπέδου

- Υπολογισμός της θερμοχωρητικότητας με χρήση της βηματικής συνάρτησης



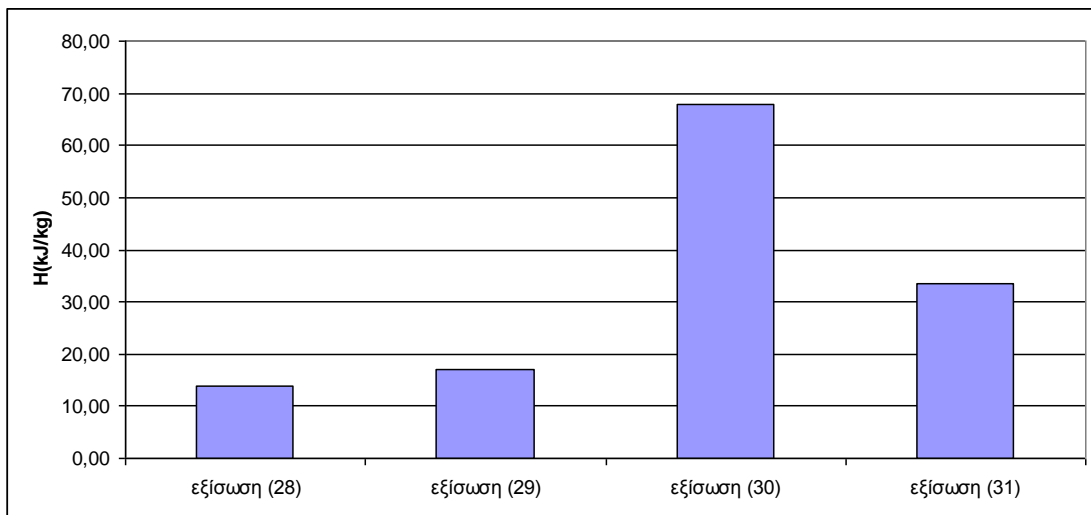
Εικόνα 92: Γραφική παράσταση της θερμοκρασίας του SP25A8 συναρτήσει του χρόνου για διαφορετικές τιμές της παρεχόμενης ισχύος υπολογίζοντας τη θερμοχωρητικότητα με τη βηματική συνάρτηση

- Υπολογισμός της θερμοχωρητικότητας με χρήση των αναλυτικών πολυωνυμικών συναρτήσεων



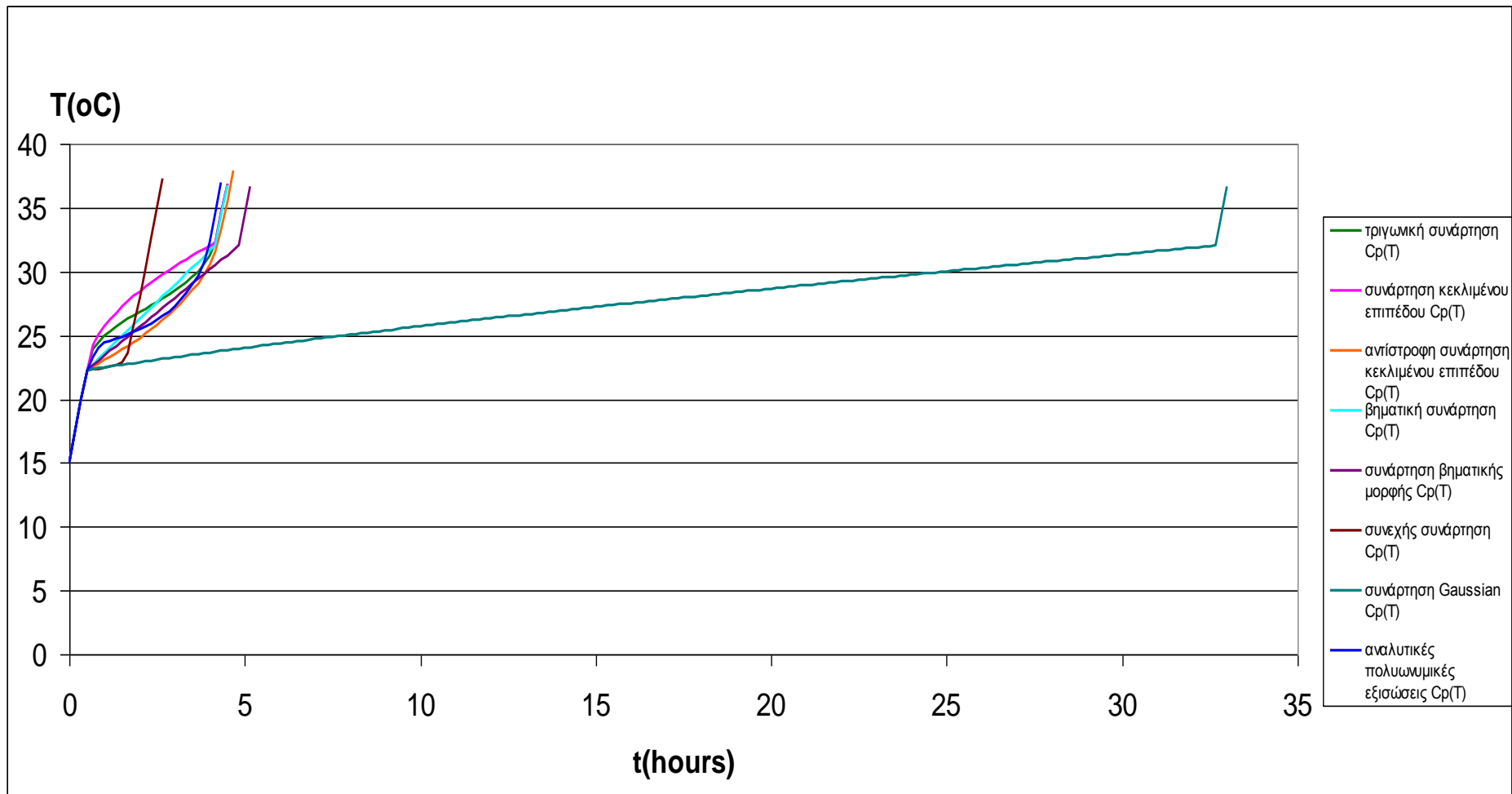
Εικόνα 93: Γραφική παράσταση της θερμοκρασίας του SP25A8 συναρτήσει του χρόνου για διαφορετικές τιμές της παρεχόμενης ισχύος υπολογίζοντας τη θερμοχωρητικότητα με τις αναλυτικές πολυωνυμικές εξισώσεις

Για να προσδιορίσουμε αναλυτικά το πόσο της θερμότητας που αποθηκεύεται κατά την αλλαγή φάσης του SP25A8, αρκεί να ολοκληρώσουμε τις πολυωνυμικές εξισώσεις (28) έως (31) στα θερμοκρασιακά διαστήματα όπου ισχύουν. Το επόμενο διάγραμμα απεικονίζει το ποσό της θερμότητας που αποθηκεύεται στην περιοχή των θερμοκρασιών όπου ισχύει η εκάστοτε εξίσωση:



Εικόνα 94: Ραβδόγραμμα της θερμότητας που αποθηκεύεται κατά την αλλαγή φάσης ανά μονάδα μάζας του SP25A8

Το συνολικό ποσό θερμότητας ανά μονάδα μάζας του SP25A8 που αποθηκεύεται ενώ αλλάζει φάση, προκύπτει μικρότερο από αυτό που δίνει ο πίνακας 3: $H \approx 132.13kJ/kg < 141.5kJ/kg$.



Εικόνα 95: Γραφική παράσταση θερμοκρασίας χρόνου κατά τη θέρμανση του SP25A8 όταν $P=10.5\text{W}$

Οι παρατηρήσεις που έγιναν σχετικά με τη θέρμανση της ελληνικής παραφίνης στην ενότητα 8.4.1 ισχύουν και για το SP25A8, γι' αυτό και δεν επαναλαμβάνονται.

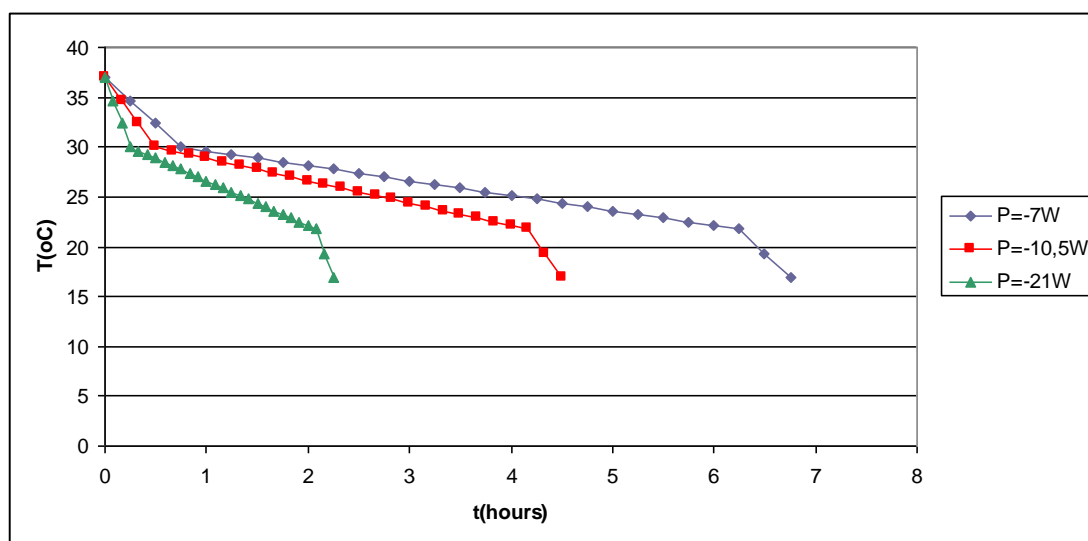
b) Ψύξη του SP25A8

Κατά τη μελέτη της ψύξης-στερεοποίησης του SP25A8 μάζας $m = 1kg$, θεωρούμε ότι αρχικά ($t=0min$) το PCM είναι υγρό με θερμοκρασία $T_{αρχ.} = 37^{\circ}C$. Ακολουθώντας την αντίστροφη διαδικασία, υποθέτουμε ότι κάθε $\Delta t=10min$ εκλύεται από το PCM θερμότητα $Q=-6300J$, δηλαδή ισχύ $P = \frac{-6300J}{10min \cdot 60sec/min} = -10.5W$.

Το πρόσημο «-» δηλώνει ότι το SP25A8 αποβάλλει θερμότητα. Επομένως, όπως και προηγουμένως υπολογίζεται η μεταβολή της θερμοκρασίας με το χρόνο μέχρι το PCM να στερεοποιηθεί. Οι υπολογισμοί εκτελούνται και για τις περιπτώσεις που η ισχύς παίρνει τις τιμές $P = \frac{-6300J}{5min \cdot 60sec/min} = -21W$ και

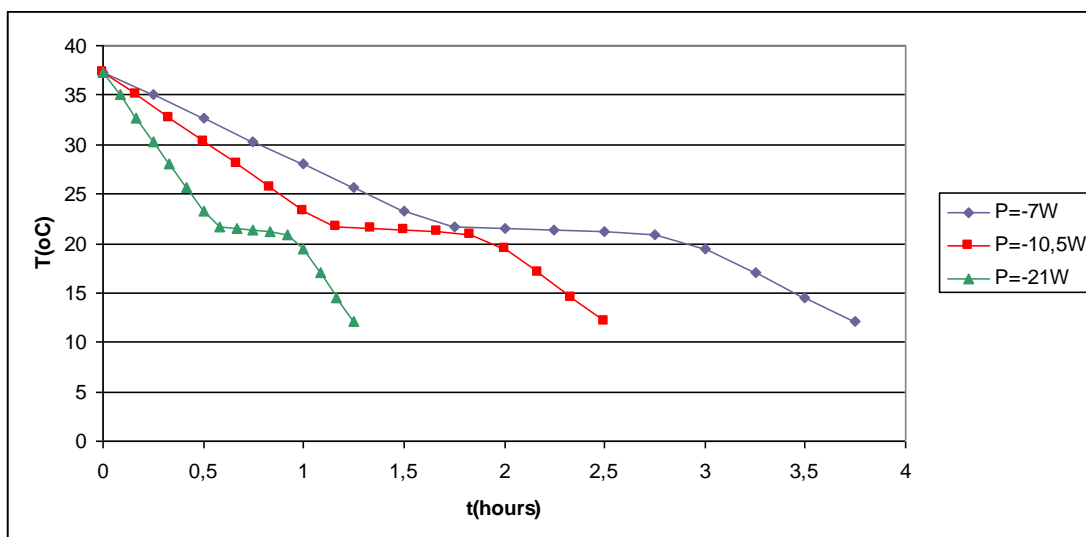
$P = \frac{-6300J}{15min \cdot 60sec/min} = -7W$. Για κάθε σχέση υπολογισμού της ενεργού θερμοχωρητικότητας, τα αποτελέσματα φαίνονται στα διαγράμματα που ακολουθούν:

- Υπολογισμός της θερμοχωρητικότητας με χρήση της συνάρτησης βηματικής μορφής



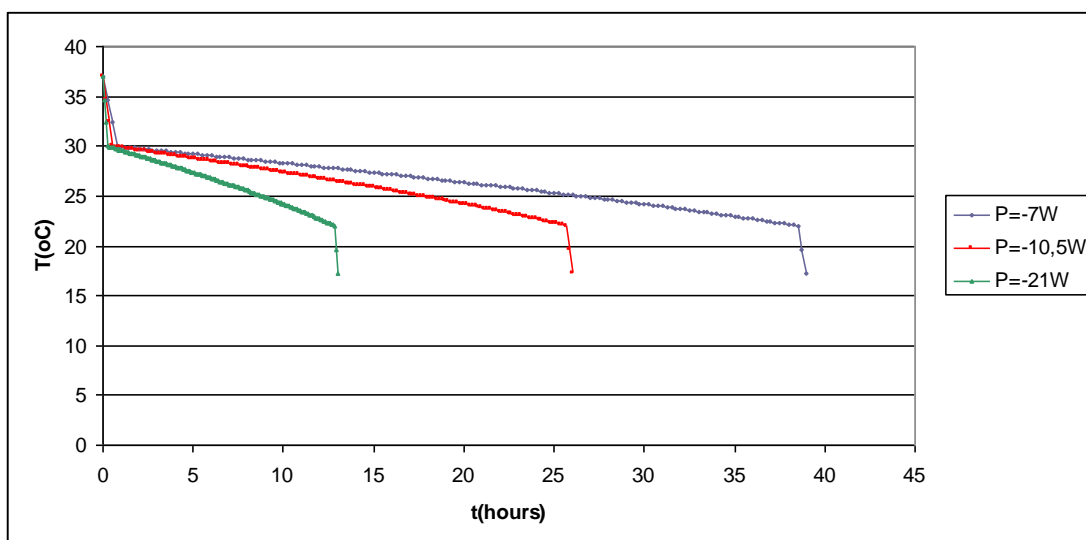
Εικόνα 96: Γραφική παράσταση της θερμοκρασίας του SP25A8 συναρτήσει του χρόνου για διαφορετικές τιμές του ρυθμού έκλυσης θερμότητας υπολογίζοντας τη θερμοχωρητικότητα με τη συνάρτηση βηματικής μορφής

- Υπολογισμός της θερμοχωρητικότητας με χρήση της συνεχούς συνάρτησης



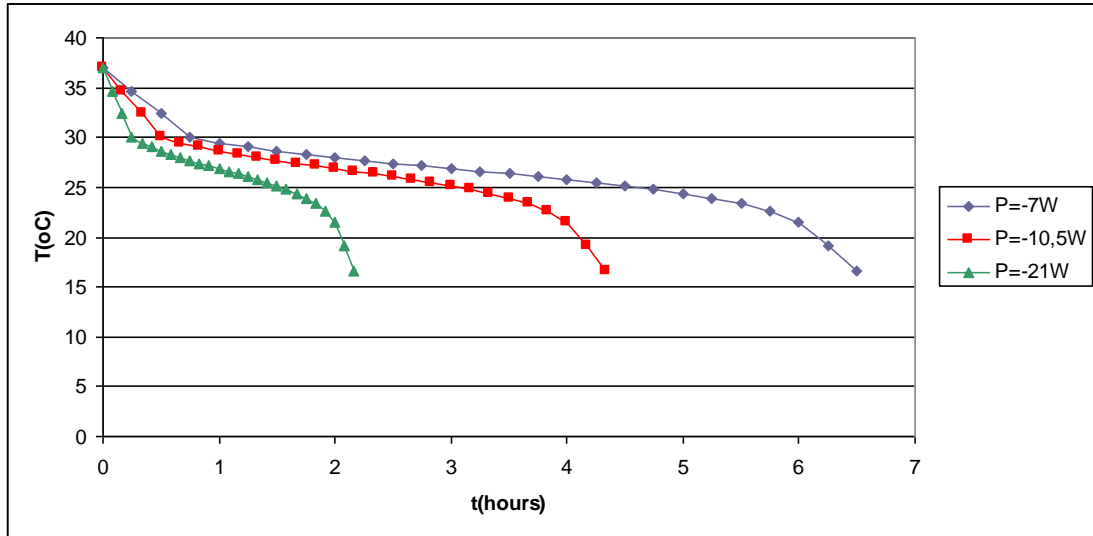
Εικόνα 97: Γραφική παράσταση της θερμοκρασίας του SP25A8 συναρτήσει του χρόνου για διαφορετικές τιμές του ρυθμού έκλυσης θερμότητας υπολογίζοντας τη θερμοχωρητικότητα με τη συνεχή συνάρτηση

- Υπολογισμός της θερμοχωρητικότητας με χρήση της σχέσης Gaussian



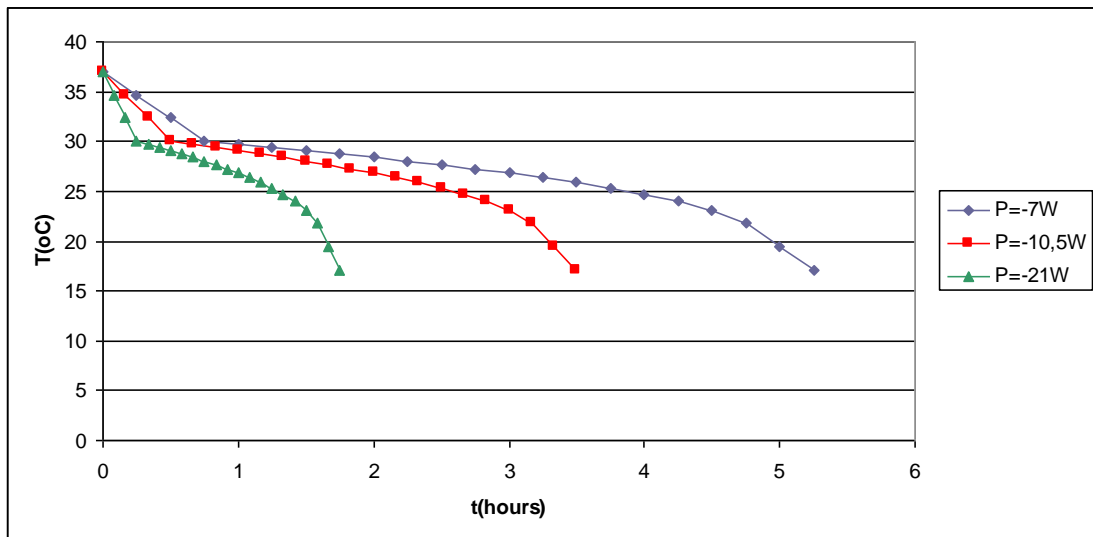
Εικόνα 98: Γραφική παράσταση της θερμοκρασίας του SP25A8 συναρτήσει του χρόνου για διαφορετικές τιμές του ρυθμού έκλυσης θερμότητας υπολογίζοντας τη θερμοχωρητικότητα με τη συνάρτηση Gaussian

- Υπολογισμός της θερμοχωρητικότητας με χρήση της τριγωνικής συνάρτησης



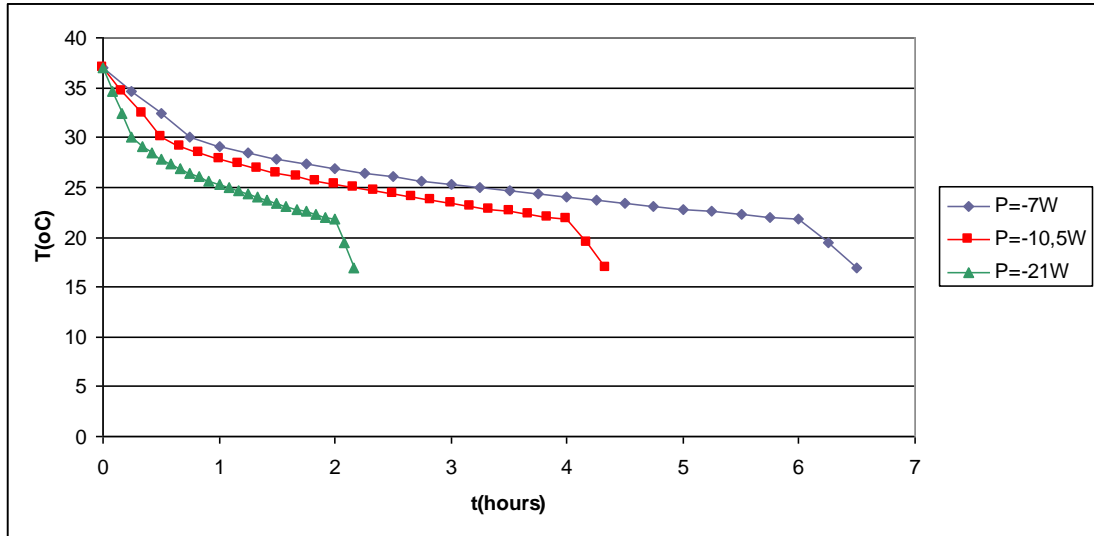
Εικόνα 99: Γραφική παράσταση της θερμοκρασίας του SP25A8 συναρτήσει του χρόνου για διαφορετικές τιμές του ρυθμού έκλυσης θερμότητας υπολογίζοντας τη θερμοχωρητικότητα με τη τριγωνική συνάρτηση

- Υπολογισμός της θερμοχωρητικότητας με χρήση της συνάρτησης κεκλιμένου επιπέδου



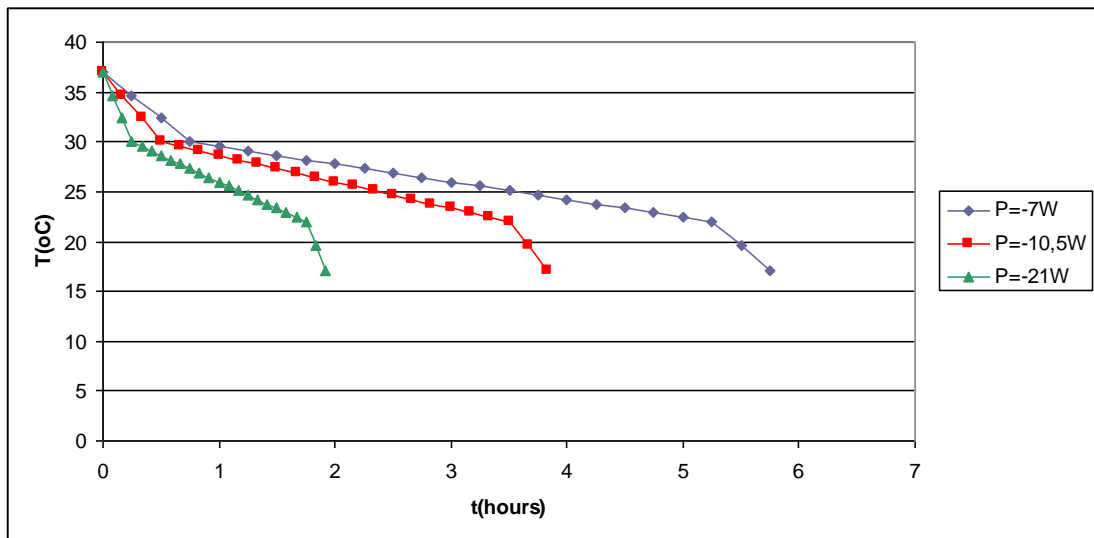
Εικόνα 100: Γραφική παράσταση της θερμοκρασίας του SP25A8 συναρτήσει του χρόνου για διαφορετικές τιμές του ρυθμού έκλυσης θερμότητας υπολογίζοντας τη θερμοχωρητικότητα με τη συνάρτηση κεκλιμένου επιπέδου

- Υπολογισμός της θερμοχωρητικότητας με χρήση της αντίστροφης συνάρτησης κεκλιμένου επιπέδου



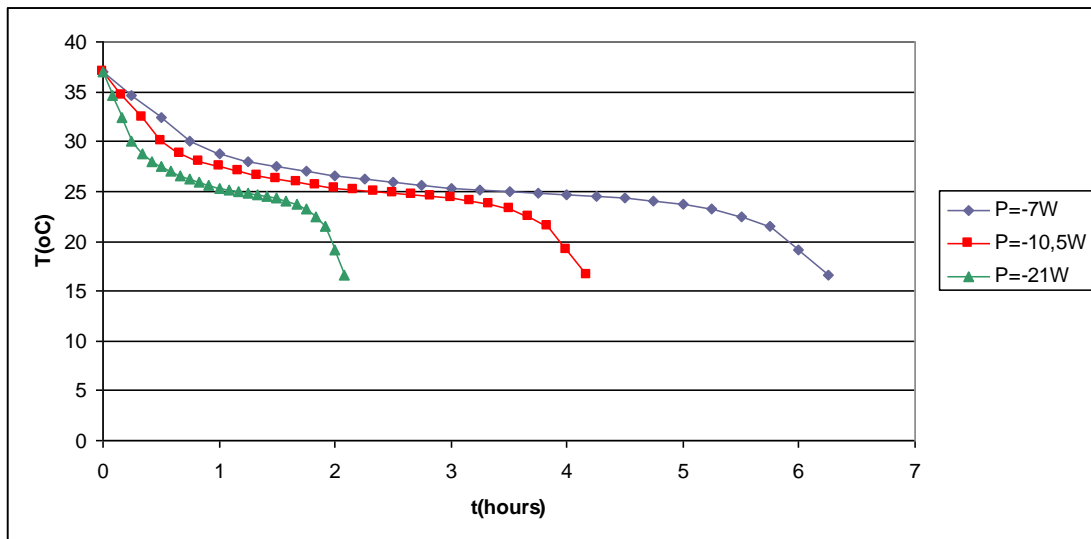
Εικόνα 101: Γραφική παράσταση της θερμοκρασίας του SP25A8 συναρτήσει του χρόνου για διαφορετικές τιμές του ρυθμού έκλυσης θερμότητας υπολογίζοντας τη θερμοχωρητικότητα με την αντίστροφη συνάρτηση κεκλιμένου επιπέδου

- Υπολογισμός της θερμοχωρητικότητας με χρήση της βηματικής συνάρτησης



Εικόνα 102: Γραφική παράσταση της θερμοκρασίας του SP25A8 συναρτήσει του χρόνου για διαφορετικές τιμές του ρυθμού έκλυσης θερμότητας υπολογίζοντας τη θερμοχωρητικότητα με τη βηματική συνάρτηση

- Υπολογισμός της θερμοχωρητικότητας με χρήση των αναλυτικών πολυωνυμικών συναρτήσεων

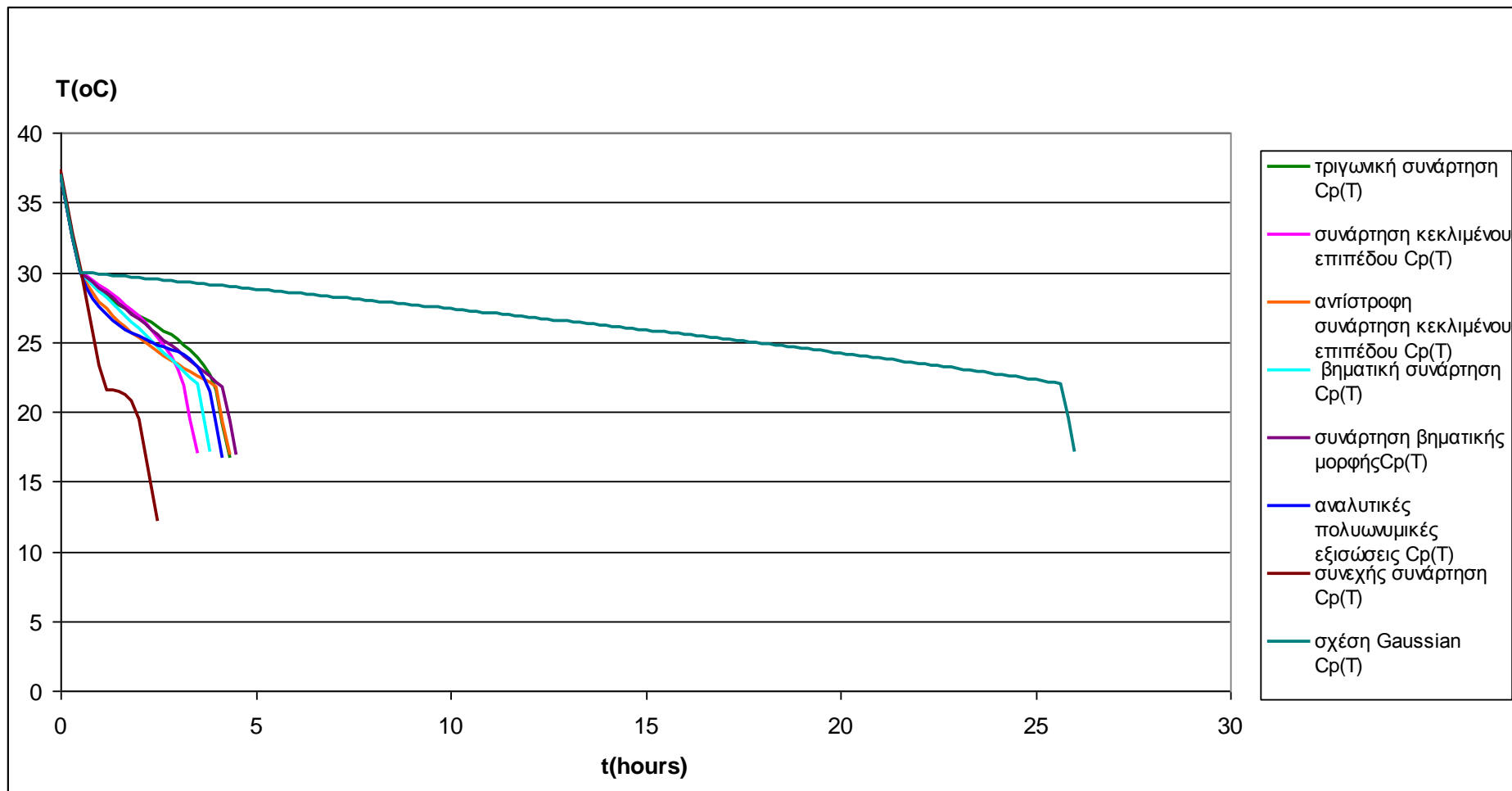


Εικόνα 103: Γραφική παράσταση της θερμοκρασίας του SP25A8 συναρτήσει του χρόνου για διαφορετικές τιμές του ρυθμού έκλυσης θερμότητας υπολογίζοντας τη θερμοχωρητικότητα με τις αναλυτικές πολυωνυμικές εξισώσεις

Με ολοκλήρωση των εξισώσεων (28) έως (31) θα προκύψει ότι κατά τη στερεοποίηση του SP25A8 σε κάθε θερμοκρασιακή περιοχή $22^{\circ}C \leq T \leq 23.8^{\circ}C$, $23.8^{\circ}C < T \leq 24.5^{\circ}C$, $24.5^{\circ}C < T \leq 27.2^{\circ}C$ και $27.2^{\circ}C < T \leq 32^{\circ}C$ αποβάλλεται ποσό θερμότητας ίσο με αυτό που απορροφούνταν στην περίπτωση της θέρμανσης-τήξης.

Στην επόμενη σελίδα φαίνονται συγκεντρωμένες οι γραφικές παραστάσεις θερμοκρασίας-χρόνου για όλους τους παραπάνω τρόπους υπολογισμού της ενεργού θερμοχωρητικότητας κατά τη διάρκεια της ψύξης-στερεοποίησης του SP25A8.

Όσον αφορά την συμπεριφορά του SP25A8 κατά τη μελέτη της ψύξης με τους παραπάνω διαφορετικούς τρόπους, όπως φαίνεται από τα ανωτέρω αλλά και από το επόμενο διάγραμμα, παρατηρούμε ότι είναι αντίστοιχη με αυτή της ελληνικής παραφίνης (ενότητα 8.4.1).



Εικόνα 104: Γραφική παράσταση θερμοκρασίας χρόνου κατά τη ψύξη του SP25A8 με ρυθμό έκλυσης θερμότητας 10.5W

8.5 Ανακεφαλαίωση-Συμπεράσματα

Αφού ολοκληρώθηκε η μελέτη της αλλαγής φάσης, τόσο κατά τη στερεοποίηση (ψύξη) όσο και κατά τη τήξη (θέρμανση) των πέντε PCM, της ελληνικής παραφίνης, των RT20, RT27, RT58 και SP25A8, οδηγούμαστε στα ακόλουθα συμπεράσματα.

Πρώτον, αυξάνοντας το ρυθμό παροχής ή έκλυσης θερμότητας από κάθε υλικό αλλαγής φάσης επιτυγχάνουμε τη μετάβαση από την υγρή στη στερεή κατάσταση ή το αντίστροφο σε μικρότερο χρονικό διάστημα. Το αντίθετο συμβαίνει όταν ο ρυθμός απορρόφησης ή αποβολής θερμότητας από το PCM μειωθεί.

Δεύτερον, για σταθερή τιμή της ισχύος παρατηρούμε ότι κατά τον υπολογισμό της ενεργού θερμοχωρητικότητας με διαφορετικές σχέσεις, στις περισσότερες περιπτώσεις ο τρόπος που μεταβάλλεται η θερμοκρασία κατά τη διάρκεια αλλαγής φάσης δεν διαφέρει σημαντικά. Αναλυτικότερα, όταν προσδιορίζεται η ενεργός θερμοχωρητικότητα με τη βοήθεια των σχέσεων (1)-συνάρτηση βηματικής μορφής, (8)-τριγωνική συνάρτηση, (9)-συνάρτηση κεκλιμένου επιπέδου, (10)-αντίστροφη συνάρτηση κεκλιμένου επιπέδου, (11)-βηματική συνάρτηση, και των αναλυτικών πολυωνυμικών εξισώσεων (12) έως (31) για καθένα υλικό αλλαγής φάσης, οι καμπύλες θερμοκρασίας-χρόνου κάθε PCM παρουσιάζουν μικρή απόκλιση και σε αρκετά διαστήματα ταυτίζονται. Αντίθετα, κατά τον υπολογισμό της ενεργού θερμοχωρητικότητας με τη συνεχή σχέση (2), σε όλα τα PCM φαίνεται το θερμοκρασιακό εύρος αλλαγής φάσης να είναι μικρότερο, και ως εκ τούτου η καμπύλη $T(t)$ που προκύπτει με χρήση της σχέσης (2) αποκλίνει σημαντικά από τις υπόλοιπες. Επίσης, υπολογίζοντας την ενεργό θερμοχωρητικότητα με τη σχέση Gaussian (3), παρατηρούμε ότι η μεταβολή της θερμοκρασίας με το χρόνο πραγματοποιείται με πολύ αργό ρυθμό, με αποτέλεσμα η γραφική παράσταση $T(t)$ να εμφανίζει μεγάλη απόκλιση από τις υπόλοιπες καμπύλες, δείχνοντας μάλιστα ότι για να ολοκληρωθεί η αλλαγή φάσης απαιτείται πολύ περισσότερος χρόνος.

Τέλος, πρέπει να επισημάνουμε ότι σε κάθε εφαρμογή είναι απαραίτητο να εκτελούνται μετρήσεις για τον προσδιορισμό του εύρους αλλαγής φάσης, καθώς έχει παρατηρηθεί ότι ανάλογα με το ρυθμό πρόσδοσης θερμότητας το θερμοκρασιακό διάστημα που ένα PCM αλλάζει φάση διαφέρει.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] Atul Sharma, V. V. Tyagi, C.R. Chen, D. Buddhi, “Review on thermal energy storage with phase change materials and applications”, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 13 (2009) 318-345.
- [2] George A. Lane, “Solar Heat Storage: Latent Heat Material”, Volume I: Background and Scientific Principles, Florida: CRC Press, Inc. (1983).
- [3] Χ. Τζιβανίδης, “Σημειώσεις μαθήματος: Θερμική Συμπεριφορά Κτιρίων”, Εκδόσεις Ε.Μ.Π., Μάιος 2006.
- [4] L. F. Cabeza, A. Castell, C. Barreneche, A. de Gracia, A. I. Fernandez, “Materials used as PCM in thermal energy storage in buildings: A review”, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 15 (2011) 1675-1695.
- [5] Harald Mehling, Luisa F. Cabeza, “Heat and cold storage with PCM, Heat and Mass Transfer”, Chapter 2: Solid-liquid phase change materials, Springer Berlin Heidelberg publications (2008).
- [6] Mohammed M. Farid, Amar M. Khudhair, Siddique Ali K. Razack, Said Al-Hallaj, “A review on phase change energy storage: materials and applications”, *Energy Conversion and Management* 45 (2004) 1597-1615.
- [7] Francis Agyenim, Neil Hewitt, Philip Eames, Mervyn Smyth, “A review of materials, heat transfer and phase change problem formulation for latent heat thermal energy storage systems (LHTESS)”, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 14 (2010) 615-628.
- [8] Harald Mehling, Luisa F. Cabeza, “Heat and cold storage with PCM, Heat and Mass Transfer”, Chapter 3: Determination of physical and technical properties, Springer Berlin Heidelberg publications (2008).
- [9] Hiki Hong, Sun Kuk Kim, Yong-Shik Kim, “Accuracy improvement of T-history method for measuring heat of fusion of various materials”, *International Journal of Refrigeration* 27 (2004) 360-366.
- [10] Harald Mehling, Luisa F. Cabeza, “Heat and cold storage with PCM, Heat and Mass Transfer”, Chapter 4: Heat transfer basics, Springer Berlin Heidelberg publications (2008).
- [11] Halime O. Paksoy, “Thermal Energy Storage for Sustainable Energy Consumption-Phase Change Materials: Application Fundamentals, Case Studies and Design”, NATO Science Series, Springer publications (2007).
- [12] A. Felix Regin, S. C. Solanki, J. S. Saini, “Latent heat thermal energy storage using cylindrical capsule: Numerical and experimental investigations”, *Renewable Energy* 31 (2006) 2025-2041.

- [13] Frederic Kuznik, Damien David, Kevyn Johannes, Jean-Jacques Roux, “A review on phase change materials integrated in building walls”, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 15 (2011) 379-391.
- [14] http://el.wikipedia.org/wiki/phase_diagram
- [15] Haitian Yang, Yiqian He, “Solving heat transfer problems with phase change via smoothed effective heat capacity and element-free Galerkin methods”, *International Communications in Heat and Mass Transfer* 37 (2010) 385-392.
- [16] K. Darkwa, P. W. O’Callaghan, “Simulation of phase change drywalls in a passive solar building”, *Applied Thermal Engineering* 26 (2006) 853-858.
- [17] Dariusz Heim, “Two solution methods of heat transfer with phase change within whole building dynamic simulation”, Ninth International IBPSA Conference, Montreal, Canada, August 15-18, 2005.
- [18] Halime O. Paksoy, “Thermal Energy Storage for Sustainable Energy Consumption-Phase Change Materials and Their Basic Properties, Case Studies and Design”, NATO Science Series, Springer publications (2007).
- [19] Harald Mehling, Luisa F. Cabeza, “Heat and cold storage with PCM, Heat and Mass Transfer”, Chapter 7: Applications in transport and storage containers, Springer Berlin Heidelberg publications (2008).
- [20] Harald Mehling, Luisa F. Cabeza, “Heat and cold storage with PCM, Heat and Mass Transfer”, Chapter 8: Applications for the human body, Springer Berlin Heidelberg publications (2008).
- [21] D. Zhou, C. Y. Zhao, Y. Tian, “Review on thermal energy storage with phase change materials (PCMs) in building applications”, *Applied Energy* (2011).
- [22] E. D. Kravvaritis, K. A. Antonopoulos, C. Tzivanidis, “Experimental determination of the effective thermal capacity function and other thermal properties for various phase change materials using the thermal delay method”, *Applied Energy* 2011
- [23] <http://www.rubitherm.de>
- [24] Eleftherios Dimitrios Kravvaritis, Kimon Antonopoulos, Christos Tzivanidis, “Solar energy management using PCM passive systems in the Athens’ area buildings”, (το παρόν άρθρο είναι υπό δημοσίευση).