

# ΚΡΙΤΙΚΗ ΑΝΑΣΚΟΠΗΣΗ ΑΠΟΘΗΚΕΥΣΗΣ ΘΕΡΜΟΤΗΤΑΣ ΣΕ ΥΛΙΚΑ ΑΛΛΑΓΗΣ ΦΑΣΗΣ

Ι.ΖΟΥΔΙΑΡΗ\*, Β.ΜΠΕΛΕΣΙΩΤΗΣ\*, Δ.ΥΦΑΝΤΗΣ\*\*

\* ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΗΛΙΑΚΩΝ & ΑΛΛΩΝ ΕΝΕΡΓΕΙΑΚΩΝ ΣΥΣΤΗΜΑΤΩΝ  
Ε.ΚΕ.ΦΕ « ΔΗΜΟΚΡΙΤΟΣ», ΑΓΙΑ ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΑΤΤΙΚΗΣ  
\*\*ΕΠΙΚΟΥΡΟΣ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ, ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ Ε.Μ.Π.

## ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στην παρούσα εργασία, μετά από σύντομη αναφορά στη σημασία, τα απαραίτητα χαρακτηριστικά και τις εφαρμογές ενός συστήματος θερμότητας, γίνεται κριτική παρουσίαση της μεθόδου αποθήκευσης ενέργειας σε υλικά αλλαγής φάσης. Συγκεκριμένα παρουσιάζονται τα υλικά και οι τεχνολογίες που έχουν έως τώρα χρησιμοποιηθεί, όπως επίσης και τα προβλήματά τους. Τέλος γίνεται αξιολόγηση των συστημάτων και επισημαίνονται οι δυνατότητες για παραπέρα βελτίωση και εφαρμογή τους.

**ΛΕΞΕΙΣ ΚΛΕΙΔΙΑ:** Αποθήκευση θερμότητας, Λανθάνουσα θερμότητα, Υλικά αλλαγής φάσης

## ABSTRACT

In the present paper, a short reference on the importance, the necessary characteristics and the applications of a thermal energy storage system, is followed by a critical presentation of the method of Latent heat storage in Phase Change Materials. Specifically, the materials and the technologies that have been used until now are mentioned as well as their particular problems. Finally an evaluation of the systems is made and the possibilities for further improvement and applications are detected.

**KEY WORDS:** Thermal Storage, Latent Heat, Phase Change Materials (PCMs)

## ΕΙΣΑΓΩΓΗ

### **1.1. Το ενεργειακό πρόβλημα - Η σημασία της αποθήκευσης ενέργειας**

Η προστασία του φυσικού περιβάλλοντος και η ποιότητα ζωής είναι άμεσα συνδεδεμένες με την ενέργεια της οποίας η παραγωγή και κατανάλωση προκαλεί σε ποσοστό 90% τη ρύπανση του περιβάλλοντος.

Προκειμένου, λοιπόν να μειωθεί η κατανάλωση των συμβατικών καυσίμων (τα οποία αποτελούν την κύρια πηγή μόλυνσης του πλανήτη), η έρευνα έχει στραφεί τόσο στη χρήση των *ανανεώσιμων πηγών* ενέργειας, όσο και στην εξοικονόμηση ενέργειας. Ειδικά για την εξοικονόμηση αξίζει να αναφερθεί ότι, περίπου, το 50% της παγκόσμιας ενέργειας, απορρίπτεται στο περιβάλλον αχρησιμοποίητο. Υπάρχουν δύο τρόποι για να μειωθεί το ποσοστό αυτό:

- (i) βελτίωση της μεταφοράς θερμότητας η οποία έχει ως αποτέλεσμα μείωση της κατανάλωσης ενέργειας
- (ii) χρησιμοποίηση, της ενέργειας που έχει, ήδη, απορριφθεί

Στο πλαίσιο αυτό είναι αναγκαίο, προκειμένου οι τεχνολογίες τόσο των ανανεώσιμων πηγών όσο και της εξοικονόμησης να γίνουν οικονομικές και αποδοτικές να αναπτυχθούν κατάλληλα συστήματα *αποθήκευσης ενέργειας*. Η αποθήκευση, λοιπόν, αποτελεί ήδη σημαντικό στοιχείο πολλών ενεργειακών εγκαταστάσεων.

Η *αποθήκευση* της οποιασδήποτε μορφής ενέργειας μπορεί να μειώσει το χρόνο ή το ρυθμό υστέρησης μεταξύ διάθεσης και ζήτησής της. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα την ομαλοποίηση της λειτουργίας της εγκατάστασης και την αύξηση της αξιοπιστίας της, ενώ ταυτόχρονα μειώνεται το ποσό της απορριπτόμενης ενέργειας, εξοικονομούνται καύσιμα και το όλο σύστημα γίνεται οικονομικότερο. Η μορφή και η έκταση της υστέρησης ποικίλλει επηρεάζοντας τον τύπο και το μέγεθος του συστήματος αποθήκευσης ενώ ένας άλλος καθοριστικός παράγοντας είναι και το συνολικό κόστος της εγκατάστασης.[1]

## 2. ΑΠΟΘΗΚΕΥΣΗ ΘΕΡΜΟΤΗΤΑΣ

### **2.1. ΓΕΝΙΚΑ**

Το κύριο χαρακτηριστικό ενός συστήματος αποθήκευσης θερμότητας είναι ότι η βασική είσοδος και έξοδός του είναι θερμική ενέργεια.

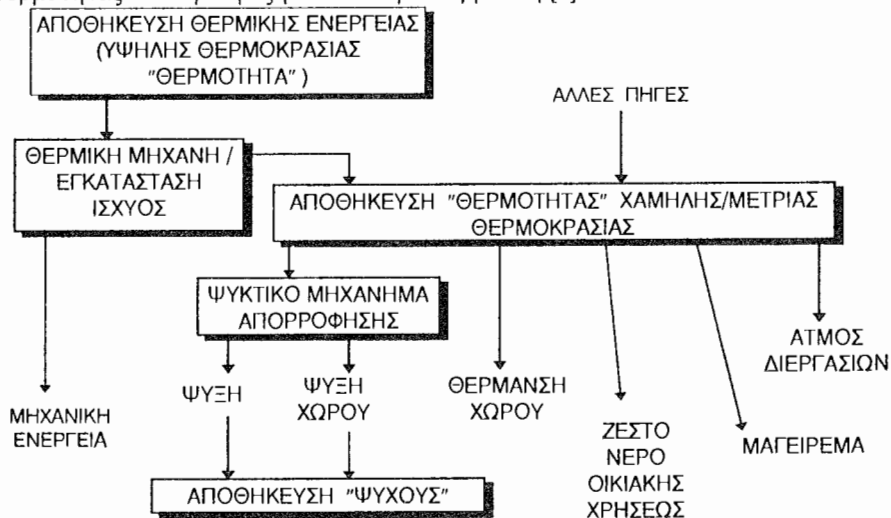
Η αποθήκευση μπορεί να γίνει τόσο σε χαμηλές θερμοκρασίες όσο και σε υψηλές. Με τον όρο χαμηλές, εννοούμε θερμοκρασίες που δεν ξεπερνούν το κανονικό σημείο βρασμού του νερού (100°C) ενώ με τον όρο "υψηλές" θερμοκρασίες, τις μεγαλύτερες από 250°C. [2]

Γενικά ένα σύστημα αποθήκευσης θα πρέπει να έχει τα χαρακτηριστικά που παρουσιάζονται στον παρακάτω πίνακα:[1]

## ΠΙΝΑΚΑΣ 1.

- Να είναι συμπαγής, να έχει μεγάλη χωρητικότητα αποθήκευσης ανά μονάδα μάζας και όγκου
- Να διαθέτει μεγάλη απόδοση αποθήκευσης
- Να διαθέτει μέσο αποθήκευσης με τις κατάλληλες ιδιότητες στη θερμοκρασιακή περιοχή λειτουργίας
- Ομοιόμορφη θερμοκρασία
- Ικανότητα φόρτισης και εκφόρτισης με το μεγαλύτερο ρυθμό εισόδου/εξόδου θερμότητας αλλά χωρίς θερμοκρασιακή βαθμίδα
- Πλήρης αντιστρεψιμότητα
- Ικανότητα να υλοστεί ένα μεγάλο αριθμό κύκλων φόρτισης και εκφόρτισης χωρίς απώλειες στην απόδοση και την χωρητικότητα αποθήκευσης
- Αμελητέες θερμικές απώλειες στο περιβάλλον
- Υψηλή ταχύτητα φόρτισης/ εκφόρτισης
- Μακρά διάρκεια ζωής
- Χαμηλό κόστος
- Μη διαβρωτικό
- Να μην υπάρχουν κίνδυνοι πυρκαϊάς και τοξικότητας

Στο Σχήμα 2.1 που ακολουθεί παρουσιάζονται οι εφαρμογές της αποθήκευσης θερμότητας τόσο για ψύξη όσο και για θέρμανση.[3]



Σχήμα 2.1: Εφαρμογές αποθήκευσης θερμότητας

## 2.2. ΜΕΘΟΔΟΙ ΑΠΟΘΗΚΕΥΣΗΣ ΘΕΡΜΟΤΗΤΑΣ

Γενικά υπάρχουν τρεις μέθοδοι για την αποθήκευση θερμικής ενέργειας:

1. Αποθήκευση ως αισθητή θερμότητα
2. Αποθήκευση ως λανθάνουσα θερμότητα
3. Αποθήκευση ως ενέργεια χημικών δεσμών

Στη παρούσα εργασία θα γίνει μία συνοπτική παρουσίαση της αποθήκευσης σε διαφασικά υλικά.

### **2.2.2. Αποθήκευση ως λανθάνουσα θερμότητα**

Η αποθήκευση σε υλικά αλλαγής φάσης, PCMs (Phase Change Materials), είναι μία μέθοδος που αναπτύσσεται τα τελευταία χρόνια και η οποία εμφανίζει αρκετά μεγαλύτερες ενεργειακές πυκνότητες σε σχέση με τη συνήθη τεχνική της αποθήκευσης ως αισθητής θερμότητας. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα τα συστήματα αυτά να απαιτούν μικρότερους όγκους. Η μέθοδος αυτή στηρίζεται στην ενέργεια που εκλύεται ή απορροφάται κατά την αλλαγή φάσης. Γενικά είναι δυνατές οι ακόλουθες μετατροπές κατά φθίνουσα σειρά εμπλεκόμενου ποσού λανθάνουσας θερμότητας:

- στερεό  $\leftrightarrow$  αέριο
- υγρό  $\leftrightarrow$  αέριο
- στερεό  $\leftrightarrow$  υγρό

Εκτός από τις παραπάνω, θερμότητα αποθηκεύεται και ανακτάται και κατά τη μετατροπή από μία κρυσταλλική μορφή σε άλλη.

Οι πρώτες δύο μορφές αλλαγής φάσης δε χρησιμοποιούνται καθώς το βασικό τους πρόβλημα είναι ο σχηματισμός αερίου και κατά συνέπεια η σημαντική μεταβολή όγκου η οποία κάνει περισσότερο πολύπλοκη τη λειτουργία του συστήματος (δοχεία υπό πίεση κ.ά.). Έτσι η πιο συνηθισμένη διεργασία είναι η τήξη και η πήξη του μέσου αποθήκευσης.

Τα PCMs διατίθενται σε ευρύ φάσμα θερμοκρασιών και θερμοτήτων αλλαγής φάσης. Σε πραγματικά συστήματα η διεργασία της τήξης και της πήξης δε γίνονται σε σταθερή θερμοκρασία καθώς δεν υπάρχει θερμοδυναμική ισορροπία. Η μεταβολή αυτή της θερμοκρασίας έχει ως αποτέλεσμα εκτός από τη λανθάνουσα θερμότητα να αποθηκεύεται και ένα ποσό αισθητής θερμότητας.

Ένα σύστημα αποθήκευσης της λανθάνουσας θερμότητας πρέπει να έχει τουλάχιστον τρία (3) συστατικά στοιχεία:[3]

- ♦ ένα κατάλληλο υλικό αλλαγής φάσης (PCM) για την συγκεκριμένη θερμοκρασιακή περιοχή λειτουργίας
- ♦ ένα σύστημα που θα περιέχει το PCM και
- ♦ έναν κατάλληλο εναλλάκτη θερμότητας για μεταφορά της θερμότητας αποτελεσματικά από τη πηγή στο PCM και από το PCM στη ζήτηση.

Ο σχεδιασμός, λοιπόν, μίας εγκατάστασης αποθήκευσης θερμότητας προϋποθέτει την έρευνα γύρω από τα κατάλληλα υλικά αλλαγής φάσης, το σύστημα που θα περιέχει το PCM αλλά και γύρω από τους εναλλάκτες θερμότητας που απαιτούνται όπως αναφέρεται από τον A.Abhat.[6]

#### **□ Υλικά αποθήκευσης**

Σε αντίθεση με τα υλικά που αποθηκεύουν αισθητή θερμότητα, τα PCMs λειτουργούν μόνο σε συγκεκριμένη θερμοκρασία δηλ. τη θερμοκρασία αλλαγής φάσης, γι' αυτό το PCM πρέπει να προσαρμόζεται στη θερμοκρασία λειτουργίας του συστήματος.

Υλικά αλλαγής φάσης με χαμηλό σημείο τήξεως 0°-150°C παρουσιάζουν ενδιαφέρον για τη θέρμανση και τη ψύξη του χώρου, ενώ PCMs με υψηλότερο σημείο τήξης απαιτούνται για εφαρμογές όπως εγκαταστάσεις παραγωγής ρεύματος, συστήματα παραγωγής ατμού (θερμότητα διεργασιών) κ.ά.[3] Υπάρχουν διάφορα κριτήρια επιλογής κατάλληλου υλικού αλλαγής φάσης για αποθήκευση θερμότητας όπως φαίνεται από τον πίνακα 2. [6]

ΠΙΝΑΚΑΣ 2.

ΕΠΙΘΥΜΗΤΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΤΩΝ PCMs

**A. ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΕΣ**

- Σημείο τήξης στην επιθυμητή θερμοκρασιακή περιοχή λειτουργίας
- Υψηλή λανθάνουσα θερμότητα τήξης ανά μονάδα μάζας, έτσι ώστε μικρότερη ποσότητα του υλικού να απαιτείται για να αποθηκεύσει συγκεκριμένο ποσό ενέργειας
- Μεγάλη πυκνότητα, έτσι ώστε να απαιτείται μικρότερος όγκος
- Υψηλή ειδική θερμότητα
- Μεγάλη θερμική αγωγιμότητα, με αποτέλεσμα οι βαθμίδες θερμοκρασίας, που χρειάζονται για τη φόρτιση και την εκφόρτιση του συστήματος, να είναι μικρές.
- Το υλικό πρέπει να τήκεται πλήρως έτσι ώστε η υγρή και η στερεή φάση να έχουν την ίδια σύσταση (congruent melting). Στην αντίθετη περίπτωση η διαφορά στις πυκνότητες ανάμεσα στις δύο φάσεις θα προκαλέσει το διαχωρισμό τους και κατά συνέπεια αλλαγή στη χημική σύσταση του υλικού.
- Μικρή μεταβολή όγκου κατά την αλλαγή φάσης.

**B. ΚΙΝΗΜΑΤΙΚΕΣ**

- Λίγη ή καθόλου υπέρψυξη (supercooling) κατά τη πήξη, το τήγμα πρέπει να κρυσταλλώνεται στο θερμοδυναμικό σημείο πήξης του. Αυτό επιτυγχάνεται όταν έχουμε υψηλούς ρυθμούς δημιουργίας πυρήνων και ανάπτυξης των σχηματιζόμενων κρυστάλλων. Μερικές φορές η υπέρψυξη μειώνεται αισθητά με τη προσθήκη κάποιου μέσου πυρήνωσης (nucleating agent) στο PCM.

**Γ. ΧΗΜΙΚΕΣ**

- Χημική σταθερότητα
- Να μην αποσυντίθεται χημικά, έτσι ώστε να εξασφαλίζεται μεγαλύτερη διάρκεια ζωής του συστήματος
- Μη διαβρωτικό
- Μη δηλητηριώδες, μη εύφλεκτο, μη εκρηκτικό.

**Δ. ΟΙΚΟΝΟΜΙΚΕΣ**

- Διαθέσιμο σε μεγάλες ποσότητες
- Φθηνό

Υλικά αλλαγής φάσης κατάλληλα για την αποθήκευση θερμότητας υπάρχουν τόσο ανάμεσα στις οργανικές όσο και στις ανόργανες. Γενικά έχουμε την παρακάτω κατηγοριοποίηση: [3], [6]



Τα περισσότερα από τα υλικά αυτά έχουν μελετηθεί στο εργαστήριο ως προς τις θερμοφυσικές τους ιδιότητες ενώ πολύ λίγα από αυτά έχουν δοκιμασθεί σε πραγματικά συστήματα αποθήκευσης θερμότητας για έλεγχο της συμπεριφοράς τους.

Τα ένυδρα άλατα έχουν συγκεντρώσει το μεγαλύτερο ενδιαφέρον για τη θερμοκρασιακή περιοχή 0°-150°C παρά τα δύο βασικά προβλήματα που παρουσιάζουν δηλαδή αυτά της υπέρψυξης και της μη “σύμπτωτης” τήξης. Εκτεταμένη μελέτη έχει γίνει από διάφορους μελετητές όπως είναι η Dr.Maria Telkes (πρωτοπόρος, ασχολήθηκε κυρίως με το  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ), ο G.A.Lane[4],[5], ο A.Abhat [6] και άλλοι για την αντιμετώπιση αυτών των προβλημάτων, για την μελέτη των ιδιοτήτων και της συμπεριφοράς τους, για την αξιοποίηση νέων υλικών και ευτηκτικών μειγμάτων τους αλλά και για τις πιθανές εφαρμογές τους.[8],[9] Έτσι για την αντιμετώπιση της υπέρψυξης προτείνονται οι παρακάτω λύσεις οι οποίες στόχο έχουν να προωθήσουν τη διεργασία της δημιουργίας πυρήνων:

1. Με προσθήκη μικρής ποσότητας παραγόντων πυρήνωσης, τεχνική που εφαρμόστηκε από την M.Telkes στο ένυδρο θειικό νάτριο ή Glauber's salt.[4]
2. Με μηχανικά μέσα όπως χρήση δοχείου με ανώμαλη επιφάνεια τοιχωμάτων, ή εναλλάκτη θερμότητας με τραχεία επιφάνεια
3. Με διατήρηση μέσα στο PCM μίας περιοχής σε χαμηλή θερμοκρασία όταν το υπόλοιπο υλικό τήκεται με θέρμανση [3], [9]

Από την άλλη πλευρά για το πρόβλημα της μη σύμπτωτης τήξης υπάρχουν οι ακόλουθες λύσεις:

1. Χρήση προσθέτων που προκαλούν πύκνωση και παρεμποδίζουν έτσι τη καθίζηση άνυδρου άλατος ή ένυδρου με λιγότερα μόρια νερού, διατηρώντας τα σε αιώρηση.
2. Με μηχανικά μέσα όπως η ανάδευση.
3. Με προσθήκη επιπλέον ποσότητας νερού έτσι ώστε όλο το άνυδρο άλας να μπορεί να διαλυθεί στο νερό στο σημείο τήξης (μέθοδος που προτάθηκε αρχικά από τον D.R.Biswas).[8]
4. Με τοποθέτηση του PCM σε κάψουλες για να μειωθεί ο διαχωρισμός [3]

Από την άλλη πλευρά ο T.L.Etherington για την αντιμετώπιση και των δύο παραπάνω προβλημάτων εισήγαγε τη τεχνική της μεταφοράς θερμότητας με απευθείας επαφή ενός μη αναμιγμένου υγρού με το PCM. [8]

Ορισμένα από τα ένυδρα άλατα τα οποία έχουν μελετηθεί σε μεγαλύτερο βαθμό και αναφέρονται στη βιβλιογραφία είναι:  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  (Glauber's Salt),  $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NaOAc} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (ένυδρο οξικό νάτριο), [6], [7],  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ [8] και τα διάφορα ευτηκτικά τους μείγματα όπως  $\text{NaOAc} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  - ουρία,  $(\text{CO}(\text{NH}_2)_2)$  ή  $\text{NaOAc} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  -  $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$  [8], [14]

Οι οργανικές ενώσεις από την άλλη πλευρά έχουν σε σύγκριση με τα ανόργανα ένυδρα άλατα:

- μειωμένη ικανότητα μεταφοράς θερμότητας
- μικρότερη πυκνότητα
- μεγαλύτερο κίνδυνο ανάφλεξης
- μεγαλύτερη τάση για “ενόχληση” και
- συνήθως υψηλότερο κόστος.

Το ενδιαφέρον εστιάζεται στις παραφίνες καθώς διατίθενται ευρέως και με χαμηλότερο κόστος, καλύπτουν ένα ευρύ φάσμα θερμοκρασιών τήξης, έχουν υψηλή λανθάνουσα θερμότητα τήξης, είναι χημικά σταθερές και

επιδεικνύουν αμελητέα υπέρψυξη. **Προβλήματα** δημιουργεί η *περιορισμένη θερμική αγωγιμότητα, η μεγάλη μεταβολή όγκου κατά την αλλαγή φάσης και το γεγονός ότι οι βιομηχανικές παραφίνες καθώς αποτελούν μείγματα ενώσεων και όχι καθαρές ενώσεις, τήνονται σε μία περιοχή θερμοκρασιών και όχι σε ένα αυστηρά καθορισμένο σημείο τήξης*. Για την αντιμετώπιση της χαμηλής θερμικής αγωγιμότητας των παραφινών υπάρχουν διάφορες τεχνικές όπως: τοποθέτηση του υλικού σε κάψουλες, εισαγωγή μεταλλικών τεμαχίων στο υλικό (μειώνοντας όμως τη θερμοχωρητικότητα του συστήματος) [3], [9],[8]

Άλλες οργανικές ενώσεις που έχουν μελετηθεί για να χρησιμοποιηθούν ως PCMs στην αποθήκευση θερμότητας είναι τα *λιπαρά οξέα* (κυρίως *στεαρικό και παλμιτικό οξύ* και τα ομόλογά τους) και οι *πολυαιθυλενογλυκόλες*. Οι μη παραφινικές οργανικές ενώσεις παρουσιάζουν υψηλή λανθάνουσα θερμότητα τήξης, αστάθεια στις υψηλές θερμοκρασίες ενώ όπως και οι άλλες οργανικές ενώσεις έχουν χαμηλή θερμική αγωγιμότητα. Ειδικότερα τα κορεσμένα λιπαρά οξέα εμφανίζουν μικρή μεταβολή όγκου και περιορισμένη ή καθόλου υπέρψυξη. Παρ'όλη την ικανοποιητική συμπεριφορά τους δεν επιλέγονται συνήθως λόγω του υψηλού τους κόστους.[5], [9], [8]

Αρκετές μελέτες έχουν γίνει και για τα υλικά εκείνα που μετατρέπονται από μία στερεή μορφή σε μία άλλη καθώς παρουσιάζουν το πλεονέκτημα της απουσίας υγρής φάσης. Στη κατηγορία αυτή των ενώσεων ανήκουν: το *διασταυρωμένο πολυαιθυλένιο*, και οι *πολυαλκοόλες*.[5], [10],[11]

#### □ **Συστήματα αποθήκευσης με PCMs**

Μία εγκατάσταση αποθήκευσης με υλικά αλλαγής φάσης αποτελείται από το σύστημα που περιέχει το PCM και από το μέσο μεταφοράς θερμότητας. Η ανάπτυξη του απαιτεί να δοθεί προσοχή σε διάφορους κρίσιμους παράγοντες όπως είναι το υλικό κατασκευής, η προστασία που παρέχει από τις αρνητικές επιδράσεις του περιβάλλοντος (π.χ. απώλεια ή απορρόφηση υγρασίας από τα ένυδρα άλατα και τις πολυγλυκόλες, οξείδωση από τον αέρα), και ο χειρισμός.

Τα συστήματα που έχουν μελετηθεί, ελεγχθεί και σε ορισμένες περιπτώσεις έχουν διατεθεί και στο εμπόριο είναι τα ακόλουθα:

1. Αποθήκευση "όγκου"(bulk storage) σε δεξαμενές με εναλλάκτες θερμότητας,
2. Τοποθέτηση σε κάψουλες μεσαίου μεγέθους (μακροκάψουλες, macroencapsulation)
3. Τοποθέτηση σε μικροκάψουλες (microencapsulation)

Η επιλογή του καλύτερου εξαρτάται από την εφαρμογή, την ύπαρξη κατάλληλου PCM, τη μέθοδο και τις απαιτήσεις για μεταφορά θερμότητας, το κόστος και αρκετούς άλλους παράγοντες.[5]

Οι απαιτήσεις για ένα σύστημα το οποίο θα περιέχει το υλικό αλλαγής φάσης είναι ποικίλες και σημαντικές. Το υλικό, λοιπόν, κατασκευής πρέπει:

- Να είναι συμβατό με το PCM
- Να έχει την ικανότητα να μεταφέρει θερμότητα αρκετά γρήγορα για να φορτίζει και να εκφορτίζει την εγκατάσταση αποθήκευσης θερμότητας
- Να είναι σταθερό στις ακραίες θερμοκρασίες λειτουργίας
- Να αντέχει στις "τάσεις" που προκύπτουν από τη μεταβολή όγκου που συνοδεύει την αλλαγή φάσης

Η πιο σημαντική ιδιότητα είναι η συμβατότητα του υλικού κατασκευής με το PCM. Ως υλικά κατασκευής χρησιμοποιούνται μέταλλα, πλαστικά ενώ λιγότερο συχνά το τσιμέντο ή το γυαλί. Σε γενικές γραμμές τα ένυδρα άλατα

είναι συμβατά με τα πλαστικά ενώ τα οργανικά υλικά με τα μέταλλα. Εκτός από τις παραπάνω ιδιότητες είναι απαραίτητο το σύστημα να αντέχει στις συνθήκες για όλα τα δοχεία τάσεις κατά την αποστολή, τη μεταφορά, το χειρισμό ή τις επιδράσεις του περιβάλλοντος. Σημαντική δυσκολία των συστημάτων που περιέχουν PCMs δεν είναι ο τύπος της τάσης αλλά η διάρκειά της γιατί τα PCMs πρέπει να παραμένουν στα δοχεία για όλη τη διάρκεια ζωής του συστήματος.[5]

Ειδικότερα για κάθε ένα από τα συστήματα τα οποία περιέχουν τα PCMs έχουμε να επισημάνουμε τα εξής:[5]

#### 1. Αποθήκευση σε δεξαμενές

Η δεξαμενή με τον εναλλάκτη θερμότητας είναι η μέθοδος που επιλέγεται συνήθως όταν το μέσο μεταφοράς είναι υγρό. Είναι το σύστημα εκείνο όπου το PCM περιέχεται σε μία δεξαμενή της οποίας ο ρόλος είναι να συγκρατεί και να προστατεύει το υλικό αλλαγής φάσης ενώ υπάρχει μία επιφάνεια η οποία διαχωρίζει το μέσο μεταφοράς θερμότητας και το PCM διαμέσου της οποίας γίνεται η εναλλαγή θερμότητας.

Το χαρακτηριστικό εκείνο που αποτελεί κλειδί για τις δεξαμενές με υλικά αλλαγής φάσης είναι η ανάγκη για πιο μεγάλη επιφάνεια εναλλαγής ή για βελτίωση των ιδιοτήτων μεταφοράς θερμότητας γιατί

- ❖ κατά τη διεργασία πήξης - τήξης η επιφάνεια εναλλαγής θερμότητας τείνει να καλυφθεί με ένα στρώμα στερεοποιημένου PCM του οποίου το πάχος μεγαλώνει καθώς ο βαθμός εκφόρτισης αυξάνει. Το στερεό αυτό στρώμα ολοένα μειώνει το ρυθμό μεταφοράς θερμότητας.
- ❖ ενώ τα PCMs λόγω της μεγαλύτερης θερμοχωρητικότητάς τους απαιτούν μικρότερο όγκο συστήματος για την αποθήκευση ενός συγκεκριμένου ποσού θερμότητας, ο ρυθμός μεταφοράς θερμότητας, ο οποίος είναι ο ίδιος επιβάλλει την ύπαρξη μίας μεγάλης επιφάνειας εναλλαγής.

Για την φόρτιση και την εκφόρτιση, λοιπόν ενός συστήματος αποθήκευσης λανθάνουσας θερμότητας, απαιτείται ένας κατάλληλος εναλλάκτης θερμότητας με μεγάλη επιφάνεια εναλλαγής. Γενικά ο εναλλάκτης θερμότητας χρειάζεται να ικανοποιεί τις παρακάτω απαιτήσεις:

- ♦ θα πρέπει να εξασφαλίζει έναν υψηλό ρυθμό μεταφοράς θερμότητας έτσι ώστε να είναι δυνατή η ραγδαία φόρτιση και εκφόρτιση του συστήματος. Αυτή είναι μία πολύ πιεστική απαίτηση για τα συστήματα λανθάνουσας θερμότητας καθώς η θερμική αγωγιμότητα για τα περισσότερα PCMs είναι μικρή. Ένας υψηλός ρυθμός μεταφοράς θερμότητας μπορεί να επιτευχθεί, όπως ήδη έχει αναφερθεί, με την ενσωμάτωση μεταλλικών ελασμάτων, με φυσική ή με εξαναγκασμένη κυκλοφορία του PCM, ή ακόμη με τη προσθήκη περυγίων στους σωλήνες του εναλλάκτη τεχνική που προτάθηκε αρχικά από τον A.Abhat και στη συνέχεια ακολούθησαν και άλλοι οι οποίοι με πειραματικές εγκαταστάσεις την αξιολόγησαν [12], [13]
- ♦ θα πρέπει να επιτρέπει μόνο μικρές βαθμίδες θερμοκρασίας για τη φόρτιση και την εκφόρτιση. Αυτό μπορεί να επιτευχθεί εξασφαλίζοντας μία σημαντικά μεγάλη επιφάνεια εναλλαγής και μικρά μονοπάτια μεταφοράς θερμότητας μέσα στο μέσο
- ♦ θα πρέπει να εξασφαλίζουν υψηλή θερμική διαχυτότητα. [3]

Οι εναλλάκτες θερμότητας για τα συστήματα αποθήκευσης λανθάνουσας θερμότητας διακρίνονται σε δύο τύπους:[1]



- Παθητικοί εναλλάκτες οι οποίοι δεν διαθέτουν κινούμενα μέρη. Αυτοί, τυπικά, περιλαμβάνουν σωλήνες μικρής διαμέτρου (30-50mm) ή επίπεδους δίσκους (Flat pans) (20-30mm βάθος) μέσα στους οποίους βρίσκεται το PCM. Οι σωλήνες μπορούν να “επιδεθούν” όλοι μαζί όπως σε έναν εναλλάκτη κελύφους αυλών με το μέσο μεταφοράς θερμότητας να ρέει στα κενά που δημιουργούν οι σωλήνες και το PCM να βρίσκεται στο κέλυφος [12]
- Ενεργητικοί εναλλάκτες στους οποίους υπάρχουν συστήματα για την ανάδευση του PCM βελτιώνοντας έτσι τη μεταφορά θερμότητας αλλά και παρεμποδίζοντας τον πιθανό διαχωρισμό των φάσεων. Στα ενεργητικά συστήματα συμπεριλαμβάνονται και οι εναλλάκτες με απευθείας επαφή οι οποίοι παρουσιάζουν το πλεονέκτημα της μεγάλης επιφάνειας εναλλαγής και της απουσίας εναπόθεσης στερεοποιημένου PCM κατά την εκφόρτιση στις επιφάνειες του εναλλάκτη. Με δύο διαφορετικά συστήματα αυτού του τύπου ασχολήθηκαν πειραματικά οι M.Farid et.al [8] μελετώντας την απόδοσή τους και τη συμπεριφορά τους. Στο ένα σύστημα έχουμε ένα μόνο PCM και υγρό μεταφοράς θερμότητας κηροζίνη ενώ στο δεύτερο χρησιμοποιούνται δύο διαφορετικά PCMs με διαφορετικές θερμοκρασίες κρυστάλλωσης από τα οποία περνά σε σειρά η κηροζίνη επιτρέποντας στο σύστημα να λειτουργεί ως αποθήκη ενέργειας για μεγαλύτερο χρονικό διάστημα ακόμα και για εγκαταστάσεις όπου η θερμοκρασία εισόδου ποικίλλει σημαντικά κατά τη διάρκεια της ημέρας.

Η μελέτη που έχει γίνει για τις δεξαμενές με υλικά αλλαγής φάσης, έχει επικεντρωθεί στη βελτίωση της μεταφοράς θερμότητας και όχι στη λειτουργία και τις εφαρμογές τους. Έχουν λοιπόν προταθεί διάφορες πειραματικές εγκαταστάσεις ενώ τα ολοκληρωμένα συστήματα αποθήκευσης μεγάλης κλίμακας που λειτουργούν είναι πολύ λίγα. Από την έρευνα αυτή διαφαίνεται ότι οι δυνατές εφαρμογές των δεξαμενών με PCMs είναι πολλαπλές. Μπορούν να αντικαταστήσουν τις δεξαμενές νερού σε διάφορες εγκαταστάσεις. Για παράδειγμα

- σε εγκαταστάσεις αντλιών θερμότητας με κλειστή κυκλοφορία νερού για θέρμανση και ψύξη κτιρίων (S.Krause)[8],[11]
- για άλλες οικιακές χρήσεις όπως είναι το μαγείρεμα [8],
- σε βιομηχανικά συστήματα ανάκτησης θερμότητας
- σε συστήματα αποθήκευσης ηλεκτρικής ενέργειας σε εκτός αιχμής περιόδους (π.χ. εγκατάσταση CESA-1 [8]).
- σε μονάδες SRU (μονάδες “λήψης” ηλιακής ακτινοβολίας) για διαστημικές εφαρμογές.[8] Για αυτά τα συστήματα έχει γίνει πρόσφατα μία μελέτη όπου προτείνεται η χρήση ενός σύνθετου υλικού ως PCM προκειμένου να μειωθεί σημαντικά η θερμοκρασία εξόδου του ρευστού μεταφοράς θερμότητας.

Παρ’ όλες τις δυνατές εφαρμογές δεν έχει γίνει αρκετή έρευνα για την αποθήκευση σε δεξαμενές με PCMs. Ένας από τους λόγους είναι ότι η κυρίως έρευνα για τα PCMs έχει γίνει στο πλαίσιο της μελέτης των εφαρμογών της ηλιακής ενέργειας με έμφαση στη θέρμανση του χώρου. Καθώς λοιπόν αυτή είναι μία εφαρμογή με μέσο μεταφοράς αέρα τα PCMs που περιέχονται σε μακρο- ή μικροκάψουλες ταυριάζουν καλύτερα.[5], [11]

## 2. Τοποθέτηση σε μακροκάψουλες [5]

Το μεγαλύτερο ενδιαφέρον έχει συγκεντρώσει η τοποθέτηση των PCMς σε κάψουλες μεσαίου μεγέθους, όπου το δοχείο λειτουργεί και ως επιφάνεια εναλλαγής θερμότητας. Ο όγκος του PCM ανά μονάδα μπορεί να ποικίλλει από μερικά γραμμάρια έως μερικά κιλά. Το σχήμα τους ποικίλλει από ορθογώνια πλαίσια έως ελαστικούς σάκους (pouches) με συγκεκριμένο σχήμα.

Τα συστήματα αυτά επιλέγονται, συνήθως, όταν η μεταφορά θερμότητας γίνεται με εξαναγκασμένη κυκλοφορία αέρα, όταν έχουμε εφαρμογές με PCMς χαμηλότερης θερμοκρασίας τήξης όπου απαιτούνται και μικρότεροι όγκοι, ή όταν ο όγκος του συστήματος δεν είναι κρίσιμος. Έχει λοιπόν μελετηθεί πειραματικά η εφαρμογή τους σε συστήματα ηλιακής ξήρανσης προϊόντων, θέρμανσης- ψύξης κτιρίων [8]

Μία ποικιλία δοχείων μπορούν να χρησιμοποιηθούν όπως: φιάλες, πλαστικοί σωλήνες, δοχεία, ελαστικές πλαστικές μεμβράνες κ.ά. Η θερμική διαχυτότητα του υλικού της κάψουλας δεν πρέπει να είναι πολύ μικρότερη από αυτή του PCM. Οι περισσότερες μακροκάψουλες είναι από πλαστικό, υπάρχουν όμως και ορισμένες που χρησιμοποιούν μέταλλα και μεμβράνες. Η τάση που επικρατεί είναι να γίνεται χρήση πλαστικών ή μεμβρανών για χαμηλές θερμοκρασίες, ενώ τα μέταλλα για τα PCMς με υψηλό σημείο τήξης όπου δεν είναι διαθέσιμα πλαστικά υλικά.

Το πιο σημαντικό στοιχείο για ένα επιτυχημένο σύστημα αποθήκευσης όπου το PCM περιέχεται σε μακροκάψουλες, είναι ο σχεδιασμός του συστήματος έτσι ώστε να έχει μεγάλη διάρκεια ζωής και να ταιριάζει απόλυτα με τη συγκεκριμένη εφαρμογή.

Για να εξασφαλισθεί ικανοποιητική μεταφορά θερμότητας τα PCMς σε μακροκάψουλες έχουν μεγάλη αναλογία επιφάνειας/όγκο. Σε αυτά τα συστήματα δίνεται μικρότερη προσοχή στην εναπόθεση στερεού PCM στην επιφάνεια μεταφοράς θερμότητας. Λόγω του μικρού συντελεστή μεταφοράς θερμότητας του αέρα, η διεπιφάνεια δοχείου - αέρα θα περιορίζει τη μεταφορά θερμότητας. Η ανάπτυξη στερεού στρώματος στην εσωτερική επιφάνεια μεταφοράς μπορεί να μειώσει σημαντικά το συνολικό συντελεστή μεταφοράς θερμότητας. Ταυτόχρονα η υψηλή ενεργειακή πυκνότητα των PCMς μειώνει σημαντικά τον όγκο σε σύγκριση με το νερό ή τα πετρώματα, όμως η απαίτηση για μεταφορά θερμότητας παραμένει η ίδια. Στα συστήματα, λοιπόν, αυτά απαιτείται μεγαλύτερος λόγος επιφάνειας/όγκο.

## 3. Τοποθέτηση σε μικροκάψουλες [5]

Ο τρίτος τρόπος είναι η τοποθέτηση του υλικού αλλαγής φάσης σε μικροκάψουλες όπου δηλ. έχουμε πολύ μικρές διακριτές μονάδες με PCM διεσπαρμένες και συνδεδεμένες μεταξύ τους με μία συνεχή φάση. Η συνεχής αυτή μήτρα, πολλές φορές παρέχει όλα όσα απαιτούνται από ένα δοχείο, όπως το να λειτουργεί ως φράγμα για την υγρασία.

Λόγω του μικρού όγκου που έχει η κάθε μονάδα του PCM, ιδιαίτερη προσοχή πρέπει να δοθεί στην υπέρψυξη. Η ποσότητα του παράγοντα πυρήνωσης πρέπει να είναι μεγάλη και η διασπορά της άριστη έτσι ώστε να παρέχει ικανοποιητική πυρήνωση. Η καλύτερη λύση, πάντως είναι η χρήση ενός PCM το οποίο δεν υπερψύχεται. Πλεονέκτημα, όμως του μικρού όγκου αποτελεί η δυνατότητα που παρέχεται στα PCMς τα οποία δεν τήκονται συμπτωτικά να σταθεροποιούνται και να μη διαχωρίζονται οι φάσεις.

Ένα άλλο μειονέκτημα των PCM's σε μικροκάψουλες είναι η μεγάλη αναλογία του υλικού κατασκευής ως προς το PCM. Αυτό μειώνει την ενεργειακή πυκνότητα και αυξάνει τη τιμή. Η μεταφορά θερμότητας μπορεί να παρουσιάσει επίσης προβλήματα καθώς η μήτρα που περιέχει τις μικροκάψουλες σταματά τη μεταφορά με συναγωγή κατά τη φόρτιση, μειώνοντας έτσι σημαντικά το ρυθμό φόρτισης. Το φαινόμενο αυτό είναι περισσότερο έντονο για τις οργανικές μήτρες. Τα μειονεκτήματα που παρουσιάζουν τα συστήματα αυτά αντισταθμίζονται από την ικανότητά τους να αντικαθιστούν εύκολα συμβατικά υλικά, όπως είναι τα οικοδομικά υλικά αυξάνοντας το ποσό της ενέργειας που μπορεί να αποθηκεύσουν και παρέχοντας δυνατότητα διαχείρισης του φορτίου. [8],[11]

### 2.3. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Συνοψίζοντας όσα έχουν αναφερθεί διαπιστώνουμε ότι η αποθήκευση λανθάνουσας θερμότητας παρουσιάζει σοβαρά πλεονεκτήματα σε σχέση με την αισθητή θερμότητα λόγω κυρίως της μεγάλης θερμοχωρητικότητας του μέσου αποθήκευσης, η οποία επιτρέπει τη χρήση μικρότερων εγκαταστάσεων αποθήκευσης. Παρά τα πλεονεκτήματα όμως που παρουσιάζει δεν έχει εφαρμοσθεί σε μεγάλη κλίμακα λόγω των πολλαπλών προβλημάτων τα οποία συνοψίζονται παρακάτω:

1. Το μέσο αποθήκευσης της θερμότητας δηλ. το PCM λόγω της φύσης του δεν μπορεί να χρησιμοποιηθεί και ως μέσο μεταφοράς θερμότητας. Γι' αυτό συνήθως απαιτούνται ξεχωριστοί βρόγχοι για το ρευστό προκειμένου να φορτίσει και να εκφορτίσει το σύστημα
2. Τα PCM's συνήθως έχουν μικρή θερμική διαχυτότητα, απαιτώντας έτσι ειδικούς (άρα ακριβούς) εναλλάκτες
3. Όπως ήδη έχουμε επισημάνει σε ένα PCM μπορεί ανάλογα με τη φύση του να παρουσιασθούν προβλήματα όπως ο διαχωρισμός και η καθίζηση μίας στερεής φάσης η οποία δεν μπορεί να επαναδιαλυτοποιηθεί και άρα μειώνεται η θερμοχωρητικότητα του συστήματος. Ένα άλλο πρόβλημα είναι η υπέρψυξη η οποία απαιτεί την προσθήκη ενός παράγοντα πυρήνωσης (αύξηση κόστους). Επίσης η διάβρωση του δοχείου που περιέχει το PCM δημιουργεί ακαθαρσίες οι οποίες επηρεάζουν την απόδοση του συστήματος
4. Ο σχεδιασμός του εναλλάκτη θερμότητας απαιτεί ιδιαίτερη προσοχή προκειμένου να εξασφαλισθεί ότι οι ρυθμοί ψύξης του PCM να ακολουθούν τον ρυθμό απομάκρυνσης θερμότητας. Όπως είναι φανερό χρειάζεται ειδικός σχεδιασμός ο οποίος μπορεί να αυξήσει το τελικό κόστος
5. Τα PCM's που έχουν χρησιμοποιηθεί είναι συνήθως υλικά ακριβά και σε συνδυασμό με τον, σχετικά, μικρό χρόνο ζωής τους, το όλο σύστημα δεν είναι οικονομικό
6. Δύο διαφορετικά PCM και δύο δεξαμενές αποθήκευσης είναι αναγκαίες όταν πρόκειται να χρησιμοποιηθούν συστήματα θέρμανσης και ψύξης ταυτόχρονα. Η διπλή αυτή αποθήκευση απαιτείται γιατί οι βέλτιστες θερμοκρασίες διανομής είναι διαφορετικές για τη θέρμανση και την ψύξη.
7. Εάν η θερμοκρασία αποθήκευσης θερμότητας σε PCM είναι σημαντικά διαφορετική από την ατμοσφαιρική, μπορεί να απαιτείται ειδικά μονωμένο δοχείο.

Από τα υλικά που έχουν ερευνηθεί ως μέσα αποθήκευσης θερμότητας τα πιο κατάλληλα είναι τα ένυδρα άλατα, οι παραφίνες και τα ευτηκτικά μείγματα κυρίως για την αποθήκευση σε χαμηλές θερμοκρασίες. Βέβαια η μελέτη των υλικών αυτών έχει γίνει όσον αφορά τις ιδιότητες τους και λίγα από αυτά έχουν δοκιμασθεί σε πραγματικά συστήματα αποθήκευσης θερμότητας.

Η έρευνα πρέπει να επικεντρώσει το ενδιαφέρον της, στη βελτίωση της μεταφοράς θερμότητας π.χ. με την ανάπτυξη συστημάτων άμεσης επαφής προκειμένου να αυξηθεί η επιφάνεια εναλλαγής θερμότητας, στην βελτίωση της συμπεριφοράς των ήδη χρησιμοποιούμενων PCMs αλλά και στην προώθηση νέων υλικών, πιο οικονομικών, με δοκιμές σε ολοκληρωμένα συστήματα αποθήκευσης και για συγκεκριμένες εφαρμογές.

Μελέτες πρέπει να γίνουν και για τις περιβαλλοντικές επιπτώσεις τόσο από την λειτουργία τους όσο και από τη διάθεση των απορριμμάτων. Ο σχεδιασμός πρέπει να είναι ο βέλτιστος σε σχέση κυρίως με τον εναλλάκτη θερμότητας, τη διάρκεια ζωής, την απόδοση και το κόστος. Έτσι σε κάθε εφαρμογή απαιτούνται ρεαλιστικές εκτιμήσεις κόστους, σε σχέση με το όφελος, για να αξιολογηθεί το σύστημα αποθήκευσης και να είναι δυνατή η διάθεσή του στο εμπόριο με όρους ανταγωνιστικούς ως προς τα υπάρχοντα συστήματα.

## BIBΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. Birol Kilic and Sadic Kakac, "ENERGY STORAGE SYSTEMS" *NATO ASI Series E, Vol. 167 (1989)*
2. "SOLAR ENERGY TECHNOLOGY HANDBOOK, Part A: Engineering, Fundamentals" ed. by W.C.Dickinson and P.N.Chermisnoff 1980.
3. H.P.Garg, S.C.Mullick and A.K. Bhargava, "SOLAR THERMAL ENERGY STORAGE" ed. by D.Reidel Publishing Company, 1985.
4. G.A.Lane "SOLAR HEAT STORAGE: Latent heat Material. Vol.I: Background and Scientific Principles" *CRC Press Inc. 1983.*
5. G.A.Lane "SOLAR HEAT STORAGE: Latent heat Material. Vol.II: Technology" *CRC Press Inc. 1983.*
6. A. Abhat "Low temperature Latent heat thermal energy storage: Heat Storage Materials" *Solar Energy Vol.30 (4) pp.313- 332 1983.*
7. M.M.Kenisarin "Short - term storage of Solar Energy. I. Low temperature phase-change materials" *Applied Solar Energy Vol.29(2) pp. 48-65 1993*
8. *Solar Energy Volumes: 30(4), 39(1), 41(2), 42(6), 43(4), 46(5), 47(5), 47(6), 48(1), 51(2), 51(3), 51(5), 52(2)*
9. *Solar Energy Materials and Solar Cells Volumes: 18(pp.109-115), 18(pp.201-216), 18(pp.333-341), 27(pp.135-160), 27(pp.161-172), 27(pp. 181-187).*
10. *Applied Solar Energy (Gelioteckhnika) Volumes: 26(5), 29(2)*
11. *Journal of Solar Energy Engineering Volumes: 113(pp.244-249), 115(pp.22-31), 116(pp.114-121), 117(pp.215-220), 117(pp.318-325), 117(pp.440-446).*
12. *Bulletin of the JSME Volumes: 29(249), 29(255)*
13. *International Journal of Heat and Mass Transfer : Vol. 24(pp.459-474)*
14. *Thermochemica acta: Vol.188(pp.17-23)*