

VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

**FAKULTA ELEKTROTECHNIKY A KOMUNIKAČNÍCH TECHNOLOGIÍ
ÚSTAV ELEKTROENERGETIKY**

**FACULTY OF ELECTRICAL ENGINEERING AND COMMUNICATION
DEPARTMENT OF ELECTRICAL POWER ENGINEERING**

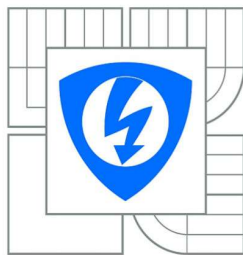
AKUMULACE TEPELNÉ ENERGIE SKUPENSKOU ZMĚNOU LÁTEK

**BAKALÁŘSKÁ PRÁCE
BACHELOR'S THESIS**

**AUTOR PRÁCE
AUTHOR**

TOMÁŠ MAREČEK

BRNO 2015



VYSOKÉ UČENÍ
TECHNICKÉ V BRNĚ

Fakulta elektrotechniky
a komunikačních technologií

Ústav elektroenergetiky

Bakalářská práce

bakalářský studijní obor
Silnoproudá elektrotechnika a elektroenergetika

Student: Tomáš Mareček

ID: 152867

Ročník: 3

Akademický rok: 2014/2015

NÁZEV TÉMATU:

Akumulace tepelné energie skupenskou změnou látek

POKYNY PRO VYPRACOVÁNÍ:

1. Rešerše současného stavu a úvod do problematiky PCM látek.
2. Teoretické studium vlastností PCM látek.
3. Provést základní měření některých druhů PCM.

DOPORUČENÁ LITERATURA:

podle pokynů vedoucího práce

Termín zadání: 9.2.2015

Termín odevzdání: 28.5.2015

Vedoucí práce: Ing. Lukáš Radil, Ph.D.

Konzultanti bakalářské práce:

doc. Ing. Petr Toman, Ph.D.

Předseda oborové rady

UPOZORNĚNÍ:

Autor bakalářské práce nesmí při vytváření bakalářské práce porušit autorská práva třetích osob, zejména nesmí zasahovat nedovoleným způsobem do cizích autorských práv osobnostních a musí si být plně vědom následků porušení ustanovení § 11 a následujících autorského zákona č. 121/2000 Sb., včetně možných trestněprávních důsledků vyplývajících z ustanovení části druhé, hlavy VI. díl 4 Trestního zákoníku č.40/2009 Sb.

Bibliografická citace práce:

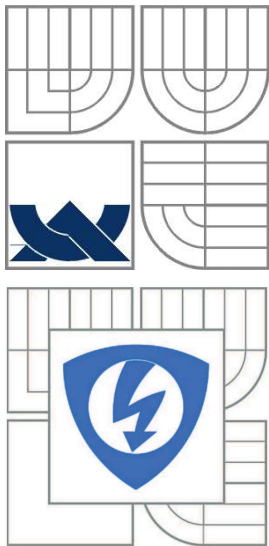
MAREČEK, T. *Akumulace tepelné energie skupenskou změnou látek*. Bakalářská práce. Brno: Ústav elektroenergetiky FEKT VUT v Brně, 2015, 66 stran. Vedoucí bakalářské práce Ing. Lukáš Radil, Ph.D..

Poděkování:

Tímto bych chtěl poděkovat vedoucímu své bakalářské práce panu Ing. Lukáši Radilovi, Ph.D. za jeho cenné rady, připomínky a ochotu vždy pomoci. Dále bych chtěl poděkovat za podporu své rodině.

Jako autor uvedené bakalářské práce dále prohlašuji, že v souvislosti s vytvořením této bakalářské práce jsem neporušil autorská práva třetích osob, zejména jsem nezasáhl nedovoleným způsobem do cizích autorských práv osobnostních a jsem si plně vědom následků porušení ustanovení § 11 a následujících autorského zákona č. 121/2000 Sb., včetně možných trestněprávních důsledků vyplývajících z ustanovení části druhé, hlavy VI. Díl 4 Trestního zákoníku č. 40/2009 Sb.

.....



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

**Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií
Ústav elektroenergetiky**

Bakalářská práce

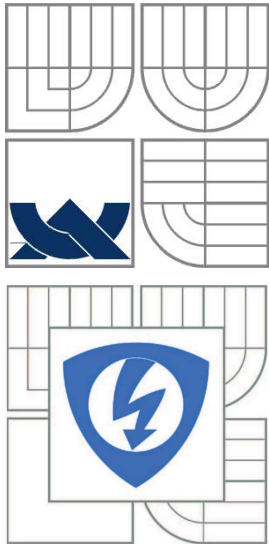
Akumulace tepelné energie skupenskou změnou látek

Tomáš Mareček

Vedoucí: Ing. Lukáš Radil, Ph.D.

Ústav elektroenergetiky, FEKT VUT v Brně, 2015

Brno



BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

**Faculty of Electrical Engineering and Communication
Department of Electrical Power Engineering**

Bachelor's Thesis

Accumulation of thermal energy using phase change materials

Tomáš Mareček

Supervisor: Ing. Lukáš Radil, Ph.D.

Brno University of Technology, 2015

Brno

Abstrakt

Tato bakalářská práce se zaměřuje na akumulaci tepelné energie skupenskou změnou látek. Nejdříve popisuje látky vhodné pro akumulaci tepelné energie a třídí je do třech hlavních skupin - eutektika, anorganické látky a organické látky. Dále jsou v této práci popisovány běžně dostupné látky, které jsou vhodné pro akumulaci tepelné energie a jsou zde také uvedeny některé metody teplotních analýz. V závěru práce je vypracován vzorový protokol pro měření vybraných vzorků.

Klíčová slova:

akumulace tepelné energie; látky skupenské změny;
zahřívací vzorek; akumulární jednotka

Abstract

This thesis aims to study and observe an accumulation of thermal energy by phase change materials. First, it presents suitable materials for the accumulation of thermal energy and classifies them into three main groups - eutectics, inorganic substances and organic substances. The next part describes current available phase change materials and some methods of thermal analysis. There is a representative protocol for measuring selected samples at the end of the thesis.

Klíčová slova: accumulation of thermal energy; phase change materials; heat pad; accumulation unit

Obsah

Seznam Obrázků.....	9
Seznam tabulek.....	11
Seznam symbolů a zkratk.....	12
1. Úvod.....	14
2. Phase Change Materials.....	16
2.1. Požadavky na PCM.....	16
2.1.1. Fyzikální požadavky.....	17
2.1.2. Technické požadavky.....	17
2.1.3. Ekonomické požadavky.....	18
3. Třídění PCM.....	19
3.1. Eutektika.....	19
3.2. Anorganické látky.....	20
3.2.1. Hydráty solí.....	21
3.2.2. Soli.....	22
3.2.3. Kovy.....	22
3.3. Organické látky.....	23
3.3.1. Parafíny.....	23
3.3.2. Mastné kyseliny.....	24
3.3.3. Cukerné alkoholy.....	25
3.4. Typické problémy PCM.....	26
3.4.1. Fázová separace látek.....	26
3.4.2. Podchlazení látek.....	28
3.4.3. Zapouzdření látek.....	30
3.4.4. Mechanická stabilita a tepelná vodivost.....	31
4. Běžně dostupné PCM.....	33
4.1. Akumulační jednotky.....	33
4.2. Zahřívací vzorky.....	36
5. Měření PCM.....	41
5.1. Diferenční skenovací kalorimetrie s tepelným tokem.....	41
5.1.1. Dynamický mód.....	41
5.1.2. Krokový mód.....	44
5.2. Metoda T-historie.....	45
6. Závěr.....	47
Použitá literatura.....	48
Seznam příloh.....	50
Příloha A - Vzorový protokol.....	51

Seznam Obrázků

Obr. 1.1: Možnosti skladování tepelné energie [3].....	14
Obr. 2.1: Fázový diagram ukládání tepla u PCM [1].....	16
Obr. 2.2: Schématická změna teploty během tání a tuhnutí PCM s podchlazením [1].....	17
Obr. 3.1: Fázový diagram směsi vody a chloridu sodného [1].....	20
Obr. 3.2: Chemická struktura lineárních alkanů [1].....	23
Obr. 3.3: Chemická struktura mastných kyselin [1].....	24
Obr. 3.4: Chemická struktura cukerných alkoholů [1].....	25
Obr. 3.5: Neshodné tání roztoku soli a vody [1].....	27
Obr. 3.6: Semi-kongruentní tání $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ [1].....	28
Obr. 3.7: Podchlazení s nukleací a bez ní [1].....	29
Obr. 3.8: Různé vzorky PCM.....	30
Obr. 3.9: Mikro zapouzdření ve formě prášku [18].....	31
Obr. 4.1: Nabídka od firmy Microtek Laboratories, Inc. [17].....	33
Obr. 4.2: Akumulační jednotka CRISTOPIA [4].....	34
Obr. 4.3: Akumulační jednotka COOLSTAR-B65-A.....	36
Obr. 4.4: Akumulační jednotka COOLSTAR-B65-B.....	36
Obr. 4.5: Zahřívací vzorek v kapalně fázi.....	37
Obr. 4.6: Zahřívací vzorek v přechodu na pevnou fázi.....	38
Obr. 4.7: Zahřívací vzorek v pevně fázi.....	38
Obr. 4.8: Dutá kovová destička [10].....	39
Obr. 4.9: Mikroskopické zobrazení protilehlých ploch rozparků u kovové destičky [10].....	39
Obr. 5.1: Štítek kvality PMC [19].....	41
Obr. 5.2: Typický teplotní program a signál dynamického módu [8].....	42
Obr. 5.3: Vyhodnocení signálu dynamického módu [8].....	43
Obr. 5.4: Výsledky měření při různých teplotních programech a hmotnostech vzorků [8].....	43
Obr. 5.5: Typický teplotní program a signál krokového módu [8].....	44
Obr. 5.6: Vyhodnocení signálu krokového módu [8].....	45
Obr. 5.7: Schéma měření metodou T-historie [9].....	45
Obr. 5.8: Záznam teplot metodou T-historie [9].....	46
Obr. A.1: Přibližné schéma měření.....	53
Obr. A.2: Nastavení programu Data Logger.....	53
Obr. A.3: Nastavení programu Data Logger.....	54
Obr. A.4: Nastavení programu Data Logger.....	54
Obr. A.5: Nastavení programu Data Logger.....	55
Obr. A.6: Graf vybíjení kruhového zahřívacího vzorku.....	57
Obr. A.7: Graf vybíjení obdélníkového zahřívacího vzorku.....	57
Obr. A.8: Graf poklesu teploty v kalorimetru.....	58
Obr. A.9: Graf nabíjení kruhového zahřívacího vzorku.....	58
Obr. A.10: Graf nabíjení obdélníkového zahřívacího vzorku.....	59

Obr. A.11: Graf vybíjení akumulární jednotky B65-A.....	63
Obr. A.12: Graf vybíjení akumulární jednotky B65-B.....	64

Seznam tabulek

Tab. 3.1: Eutektika využívaná jako PCM [1].....	20
Tab. 3.2: Hydráty solí využívané jako PCM [1].....	21
Tab. 3.3: Soli využívané jako PCM [1].....	22
Tab. 3.4: Kovy využívané jako PCM [2].....	23
Tab. 3.5: Parafíny využívané jako PCM [1].....	24
Tab. 3.6: Mastné kyseliny využívané jako PCM [1].....	25
Tab. 3.7: Cukerné alkoholy využívané jako PCM [1].....	26
Tab. 4.1: Fyzikální vlastnosti akumulčních jednotek CRYSTOPIA pro 1 m ³ [4].....	34
Tab. 4.2: Fyzikální vlastnosti 1 m ³ násypu (2680 akumulčních jednotek) [5].....	35
Tab. A.1: Vybrané naměřené hodnoty.....	56
Tab. A.2: Srovnání obou vzorků.....	62
Tab. A.3: Vybrané naměřené hodnoty.....	62
Tab. A.4: Srovnání akumulčních jednotek s vodou.....	66

Seznam symbolů a zkratk

Značka	Popis	Veličina
ϑ_x	teplota vody	$^{\circ}\text{C}$
$\Delta\vartheta$	rozdíl teplot	$^{\circ}\text{C}$
ϑ_{zir}	pokles teploty vody v kalorimetru	$^{\circ}\text{C}$
T_x	termodynamická teplota	K
T_{pc}	termodynamická teplota fázové změny	K
t	čas	s
m	hmotnost	kg
m_x	hmotnost vody	kg
Q	teplo	J
ΔQ	změna tepla	J
Q_{wx}	akumulované teplo vodou	J
Q_{vx}	teplo uvolněné měřeným vzorkem	J
Q_{px}	teplo přijaté zahřívacím vzorkem	J
Q_{zir}	tepelné ztráty	J
c	měrná tepelná kapacita	$\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{kg}^{-1}$
c_l	měrná tepelná kapacita vody	$\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{kg}^{-1}$
c_p	měrná tepelná kapacita pevné látky	$\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{kg}^{-1}$
c_l	měrná tepelná kapacita kapalně látky	$\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{kg}^{-1}$
$c_p, \text{měřený vzorek}$	tepelná kapacita měřeného vzorku	$\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{kg}^{-1}$
$c_p, \text{referenční vzorek}$	tepelná kapacita referenčního vzorku	$\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{kg}^{-1}$
ρ_{vody}	hustota vody	$\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$
$U_{\text{měřený vzorek}}$	signál měřeného vzorku	$\text{mW}\cdot\text{mg}^{-1}$
$U_{\text{referenční vzorek}}$	signál referenčního vzorku	$\text{mW}\cdot\text{mg}^{-1}$
$U_{\text{prázdný}}$	signál prázdné misky	$\text{mW}\cdot\text{mg}^{-1}$
$m_{\text{měřený vzorek}}$	hmotnost měřeného vzorku	kg
$m_{\text{referenční vzorek}}$	hmotnost referenčního vzorku	kg
C_x	tepelná kapacita kalorimetru	$\text{J}\cdot\text{K}^{-1}$
η	účinnost	–

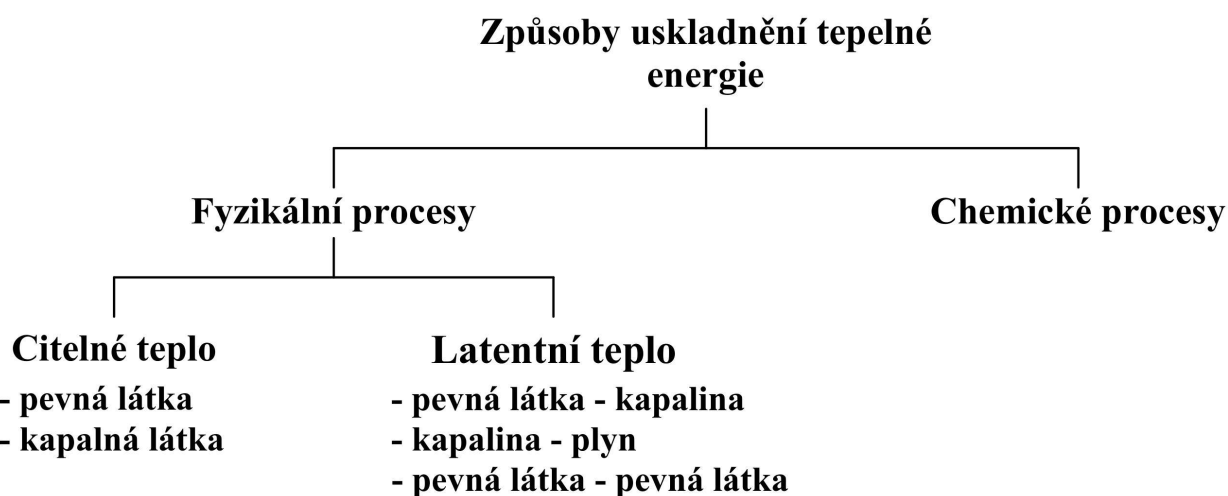
L	skupenské teplo	J
l	měrné skupenské teplo	$\text{J}\cdot\text{kg}^{-1}$
ΔH	změna entalpie	J
Δh	měrná změna entalpie	$\text{J}\cdot\text{kg}^{-1}$

Zkratka	Význam
PCM	phase change materials (látky skupenské změny)
ss-PCM	shape stabilized PCM (tvarově stabilní PCM)
HDPE	high density polyethylene (polyethylen s vysokou hustotou)
hf-DSC	heat flux differential scanning calorimetry (diferenční skenovací kalorimetrie s tepelným tokem)

1. Úvod

Populační růst, zvyšující se objem emisí skleníkových plynů, snižující se zásoby fosilních paliv a zvyšující se spotřeba energií jsou hlavní hnací síly k efektivnějšímu využívání a zdokonalování různých zdrojů energie. Stejně tak dochází ke zdokonalování zařízení pro skladování energie. Skladování energie nejen snižuje nesoulad mezi nabídkou a poptávkou, ale také zlepšuje spolehlivost energetických systémů, snižuje plýtvání energií a v konečném důsledku může snižovat i kapitálové náklady. Z těchto důvodů v energetických zařízeních hrají skladovací systémy velmi důležitou roli. Můžeme skladovat různé druhy energie, jako např. mechanickou, elektrickou, tepelnou a další.

V této bakalářské práci se zaměřím především na akumulaci tepelné energie. Toto téma je staré stovky, možná tisíce let. Akumulace tepelné energie umožňuje skladování chladu nebo tepla k jeho pozdějšímu využití. Teplo se nejčastěji akumuluje v izolovaných kapalných nebo pevných látkách. Obr. 1.1 ukazuje některé metody skladování tepelné energie, které je možné principiálně rozdělit na fyzikální a chemické procesy [1].



Obr. 1.1: Možnosti skladování tepelné energie [3]

Akumulace tepelné energie pomocí citelného tepla znamená, že energie je uskladněna pomocí teplotního rozdílu daného média, ovšem nikoli změnou jeho fáze. Systém využívá tepelnou kapacitu a změnu teploty během procesu nabíjení a vybíjení. Množství akumulované energie je závislé na změně teploty, hmotnosti a tepelné kapacitě dané látky.

$$Q = m \cdot c \cdot (T_2 - T_1) \quad (1.1)$$

kde	Q	množství akumulovaného tepla (J)
	c	měrná tepelná kapacita ($\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}$)
	m	hmotnost (kg)

T_2	teplota nabitého systému (K)
T_1	teplota vybitého systému (K)

V současné době je většina zařízení pro akumulaci tepelné energie založena právě na akumulaci citelného tepla i přes to, že tyto systémy nemají velkou hustotu skladování energie. Hlavní výhodou tohoto způsobu akumulace tepelné energie je v podstatě neomezený počet cyklů nabíjení a vybíjení. Nejvyužívanější látkou je voda, která je relativně levná a má vysokou tepelnou kapacitu. Plyny mají obvykle velice nízkou objemovou tepelnou kapacitu, proto se pro akumulaci citelného tepla nepoužívají.

Další možností je skladování tepelné energie pomocí latentního tepla. Latentní teplo je energie potřebná k fázové změně látky. Při této změně se nemění její teplota, ale její fáze. Množství uložené energie je závislé na hmotnosti a měrném skupenském teple.

$$L = m \cdot l \quad (1.2)$$

kde	L	skupenské teplo (J)
	l	měrné skupenské teplo ($\text{J} \cdot \text{kg}^{-1}$)

Nejvíce užívanou metodou při skladování latentního tepla je změna pevná – kapalná fáze. Rovnice 1.3 popisuje akumulaci tepla při změně z pevné fáze na kapalnou fázi z počáteční teploty T_3 na konečnou teplotu T_4 .

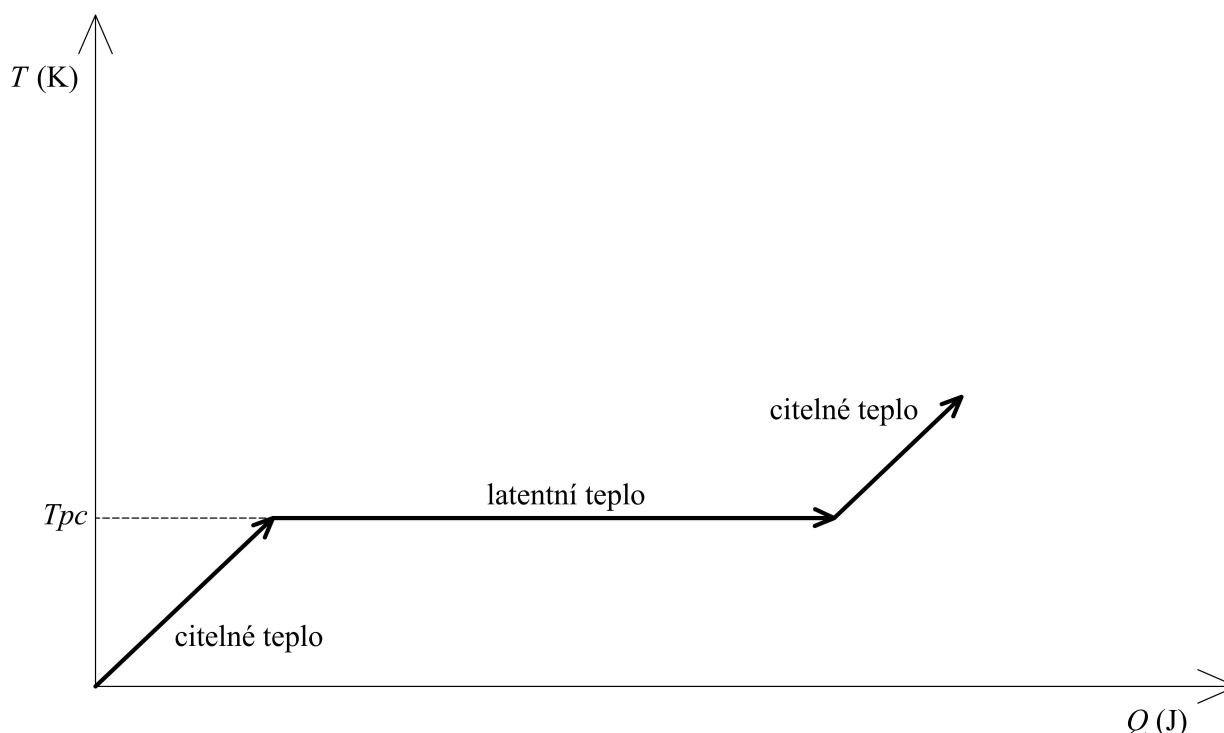
$$Q = m \cdot [(T_{pc} - T_3) \cdot c_s + l + (T_4 - T_{pc}) \cdot c_l] \quad (1.3)$$

kde	Q	množství akumulovaného tepla (J)
	T_{pc}	teplota fázové změny (K)
	T_3	počáteční teplota (před nabitím) (K)
	c_s	měrná tepelná kapacita pevné látky ($\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}$)
	T_4	teplota koncová (po nabití) (K)
	c_l	měrná tepelná kapacita kapalně látky ($\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}$)

Změna objemu se mezi těmito fázemi pohybuje maximálně kolem 10 %. U změny pevná – pevná fáze dochází ke změně krystalizační struktury při malé změně objemu. Při této fázové změně je množství uvolněné nebo uskladněné energie velmi malé. Během změny plynná – kapalná fáze dochází k velkým změnám objemu, což brání širšímu využití [1], [3], [16].

2. Phase Change Materials

Phase Change Materials (PCM) jsou látky se změnou skupenství, které využívají k ukládání tepelné energie citelné i latentní teplo. PCM především využívají fázových změn tání a tuhnutí. Na obr. 2.1 je schématicky naznačena akumulace tepelné energie u PCM. Teplota T_{pc} je teplota fázové změny látky [1].



Obr. 2.1: Fázový diagram ukládání tepla u PCM [1]

Protože dochází pouze k malým změnám objemu látky, můžeme říci, že akumulované teplo je rovno změně entalpie [1].

$$\Delta Q = \Delta H = m \cdot \Delta h \quad (2.1)$$

kde	ΔQ	změna tepla (J)
	ΔH	změna entalpie (J)
	Δh	měrná změna entalpie ($\text{J} \cdot \text{kg}^{-1}$)

2.1. Požadavky na PCM

Požadavky na PCM jsou především závislé na daném využití. Dají se shrnout do fyzikálních, technických a ekonomických požadavků.

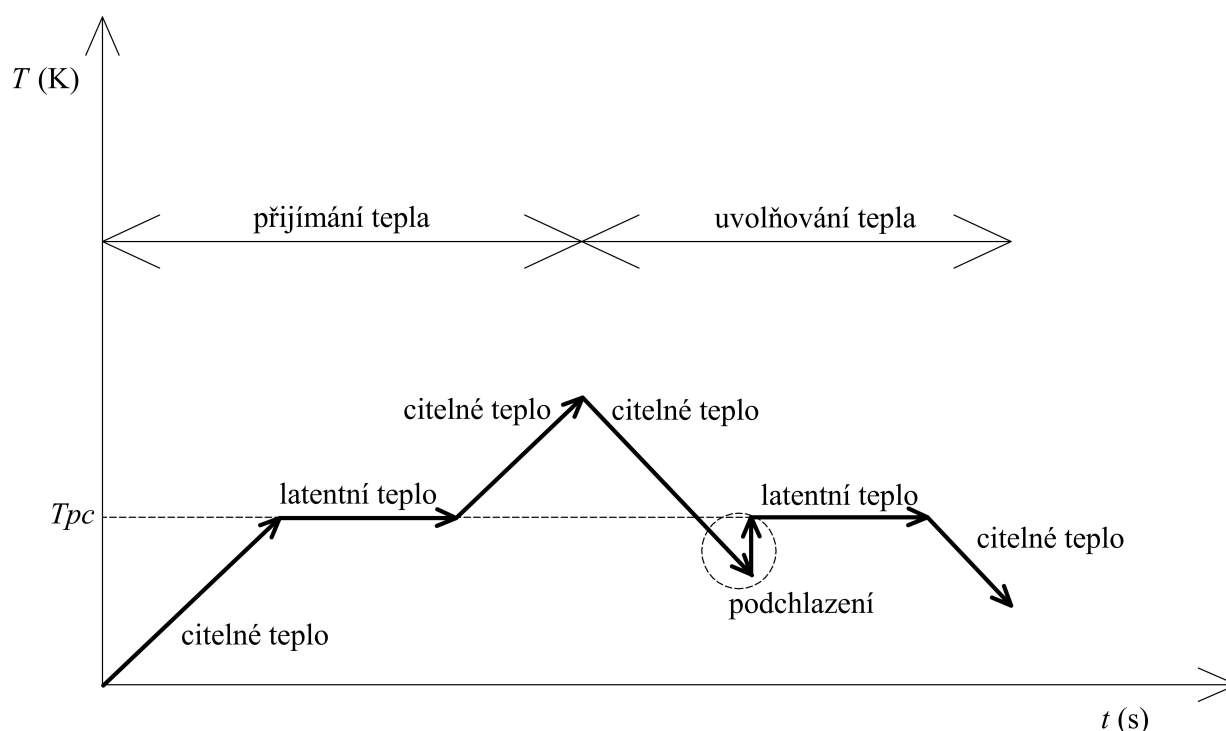
2.1.1. Fyzikální požadavky

Teplota fázové změny látky T_{pc} – klíčová pro správné ukládání a uvolňování latentního tepla u dané aplikace.

Velká fázová změna entalpie – slouží k akumulaci co největšího množství tepelné energie.

Počet cyklů fázové přeměny – tento požadavek je silně závislý na použití. Může se jednat pouze o jeden cyklus, pokud jde například o ochranu před ohněm, nebo o několik tisíc cyklů u akumulačních jednotek.

Malé nebo žádné podchlazení – jev, při kterém musí být dosaženo nižší teploty než teploty tání, aby materiál začal tuhnout (obr. 2.2).



Obr. 2.2: Schématická změna teploty během tání a tuhnutí PCM s podchlazením [1]

Dobrá tepelná vodivost – důležitá pro přijetí nebo uvolnění dostatečného množství tepelné energie za určitý čas.

2.1.2. Technické požadavky

Malá změna objemu – menší požadavky na mechanickou stabilitu nádob obsahující PCM.

Chemická stabilita – zajištění dlouhé životnosti PCM vystavených nejrůznějším vnějším vlivům (vysoká teplota, radiace).

Kompatibilita PCM s okolními materiály – zajištění dlouhé životnosti nádoby obsahující PCM a okolních materiálů v případě úniku PCM z nádoby.

Bezpečnostní omezení – konstrukce zásobníků tepelné energie může být omezena zákony, které mohou vyžadovat použití netoxických a nehořlavých materiálů.

2.1.3. Ekonomické požadavky

Nízká cena – konkurenceschopnost PCM s jinými způsoby ukládání energie.

Dobrá recyklovatelnost – ochrana životního prostředí [1], [2], [16].

3. Třídění PCM

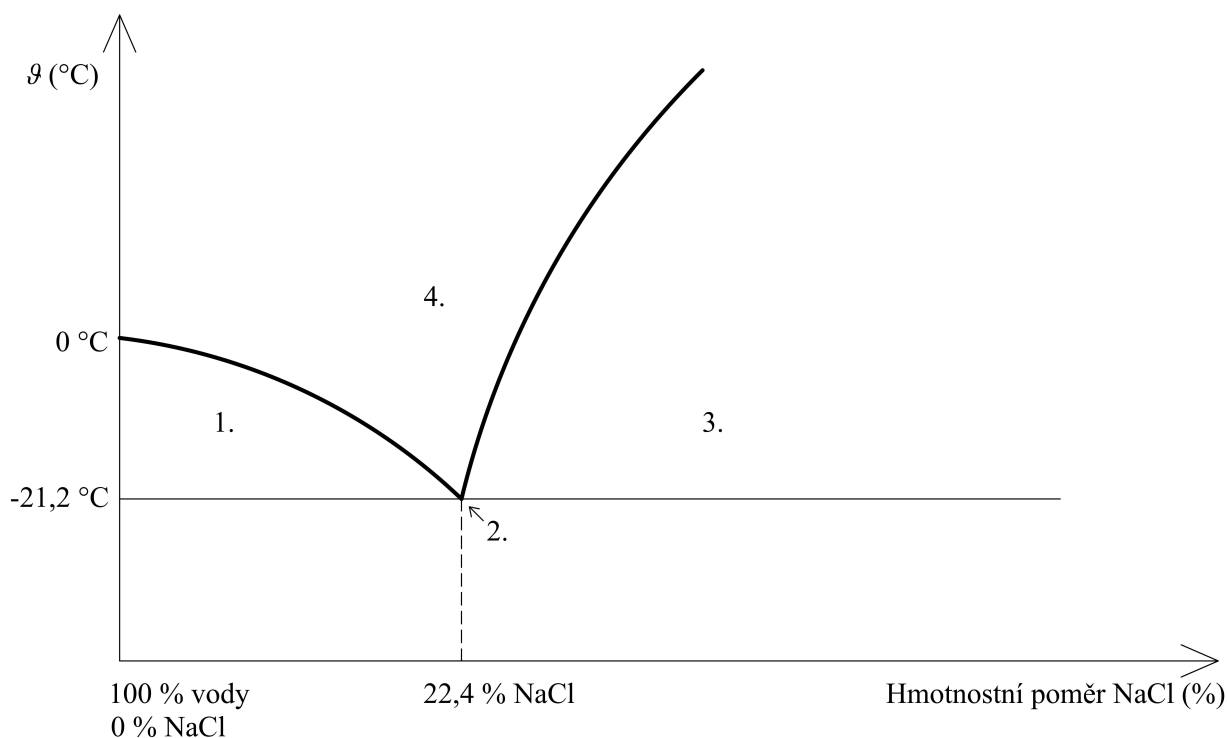
Základní rozdělení PCM je na eutektika, anorganické látky a organické látky. V posledních desetiletích byly pro využití jako PCM testovány tisíce různých materiálů a sloučenin. Nejznámější látka, která se jako PCM využívá přes 2000 let, je voda [1].

3.1. Eutektika

Eutektikum je tuhá směs dvou látek, jejichž krystaly se při tuhnutí vytvářejí společně. Do této skupiny PCM řadíme směsi vody a soli s teplotou tání nižší než 0 °C. V závislosti na hmotnostním poměru vody a soli rozlišujeme směs podeutektickou, směs nadeutektickou a čisté eutektikum. Na obr. 3.1 je zjednodušený fázový diagram směsi chloridu sodného a vody. Hmotnostní poměr chloridu sodného ve vodě výrazně ovlivňuje teplotu tání celé směsi. Teplota tání vody je 0 °C a chloridu sodného 801 °C. Pokud tuto směs smícháme ve vhodném hmotnostním poměru (22,4 % NaCl a 77,6 % H₂O), získáme čisté eutektikum a teplota tání klesne na -21,2 °C (eutektický bod). Nejznámější využití tohoto jevu v praxi je solení silnic v zimních měsících. Při solení silnic se ovšem ani zdaleka nedosahuje tohoto hmotnostního poměru NaCl ve směsi, proto teplota, do které solení silnic funguje, se pohybuje kolem -6 °C.

Jednotlivé oblasti na uvedeném obrázku fázového diagramu vyjadřují tento stav směsi:

1. směs podeutektická – kapalná fáze směsi, ve které se tvoří krystalky vody
2. čisté eutektikum – pevné fáze směsi jsou vzájemně promíchány
3. směs nadeutektická – kapalná fáze směsi, ve které se tvoří krystalky soli
4. kapalná fáze směsi



Obr. 3.1: Fázový diagram směsi vody a chloridu sodného [1]

Tepelná vodivost těchto látek je podobná jako u vody. Změna objemu během tání a tuhnutí se pohybuje mezi 5 % až 10 %. Mají výbornou hustotu skladování tepelné energie. Chemicky jsou velmi stabilní, ale mohou způsobit korozi jiných materiálů, např. kovů. Většina těchto látek není toxická. Mají široké komerční využití pro akumulaci chladu. Do této skupiny se často řadí i voda. Tab. 3.1 ukazuje typické příklady eutektik využívaných jako PCM [1], [2], [15].

Tab. 3.1: Eutektika využívaná jako PCM [1]

Materiál	Teplota tání (°C)	Entalpie tání (kJ/kg)	Hustota (kg/m ³)
Al(NO ₃) ₃ (30,5 % hm.)/H ₂ O	-30,6	131	1283 (kapalina) 1251 (pevná látka)
NaCl (22,4 % hm.)/H ₂ O	-21,2	222	1165 (kapalina) 1108 (pevná látka)
KCl (19,5 % hm.)/ H ₂ O	-10,7	283	1126 (kapalina) 1105 (pevná látka)
H ₂ O	0	333	998 (kapalina) 917 (pevná látka)

3.2. Anorganické látky

Anorganické látky pokrývají široký rozsah teplot tání. Ve srovnání s organickými látkami mají podobnou entalpii tání vzhledem k hmotnosti, ale díky jejich vyšší hustotě, mají vyšší entalpii tání vzhledem k jejich objemu. Jejich hlavní nevýhodou je materiálová kompatibilita,

protože mohou způsobit korozi kovů. Anorganické látky používané jako PCM se dále dělí na hydráty solí, soli a kovy [1], [2].

3.2.1. Hydráty solí

Hydráty solí jsou látky složené z anorganických solí a vody a tvoří krystalickou pevnou látku s obecným vzorcem $AB \cdot nH_2O$. Jejich teplota tání se pohybuje od 5 °C do 130 °C. Mají dobrou hustotu skladování tepelné energie s ohledem na jejich hmotnost a ještě lepší vzhledem k objemu. Mají relativně vysokou tepelnou vodivost a chemicky jsou velmi stabilní, ale mohou způsobit korozi u jiných materiálů. Změna objemu během tání a tuhnutí se pohybuje do 10 %. Hlavní problém u většiny hydrátů solí používaných jako PCM je podchlazení, které u některých hydrátů solí může být až 80 °C. Další jejich nevýhodou je nekongruentní tání, které způsobuje fázovou separaci a tím způsobuje problém s cyklickou stabilitou. Během tuhnutí se vytvoří pevná fáze vody a koncentrovanější roztok, což je obecně nižší hydrát stejné soli. Kvůli rozdílné hustotě se koncentrovanější roztok soli usazuje na dně nádoby a tím dochází k fázové separaci. Tab. 3.2 ukazuje některé příklady hydrátů solí používaných jako PCM [1], [2].

Tab. 3.2: Hydráty solí využívané jako PCM [1]

Materiál	Teplota tání (°C)	Entalpie tání (kJ/kg)	Hustota (kg/m ³)
$LiClO_3 \cdot 3H_2O$	8	155	1530 (kapalina) 1720 (pevná látka)
$KF \cdot 3H_2O$	18,5	231	1447 (kapalina) 1455 (pevná látka)
$CaCl_2 \cdot 6H_2O$	29,30	171, 190	1562 (kapalina) 1710 (pevná látka)
$LiNO_3 \cdot 3H_2O$	30	296	– –
$Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$	32	254	– 1458 (pevná látka)
$Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$	35–44	280	1442 (kapalina) 1522 (pevná látka)
$Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$	48–55	187, 209	1670 (kapalina) 1750 (pevná látka)
$Na(CH_3COO) \cdot 3H_2O$	58	226, 264	1280 (kapalina) 1450 (pevná látka)
$Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$	78	265, 280	1937 (kapalina) 2180 (pevná látka)
$Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	89, 90	149, 163	1550 (kapalina) 1636 (pevná látka)

Tab. 3.2: Hydráty soli používané jako PCM - pokračování tabulky [1]

Materiál	Teplota tání (°C)	Entalpie tání (kJ/kg)	Hustota (kg/m ³)
MgCl ₂ ·6H ₂ O	117	165, 169	1450 (kapalina) 1569 (pevná látka)

3.2.2. Soli

Soli používané jako PCM mají teplotu tání nad 150 °C. Mají dobrou tepelnou vodivost, ale mohou způsobit korozi kovů. Soli se vždy skládají ze dvou prvků, ale nedochází u nich k fázové separaci. Podchlazení se pohybuje jen kolem několika °C. Jejich bezpečné využití a cena se silně liší v závislosti na typu soli. Tab. 3.3 ukazuje některé příklady solí používaných jako PCM [1], [2].

Tab. 3.3: Soli využívané jako PCM [1]

Materiál	Teplota tání (°C)	Entalpie tání (kJ/kg)	Hustota (kg/m ³)
LiNO ₃	254	360	1780 (kapalina) 2140 (pevná látka)
NaNO ₃	307	172	1900 (kapalina) 2266 (pevná látka)
KNO ₃	333	266	1890 (kapalina) 1900 (pevná látka)
MgCl ₂	714	452	2140 (kapalina) –
NaCl	801	492	2160 (kapalina) –
Na ₂ CO ₃	854	276	2533 (kapalina) –
KF	857	452	2370 (kapalina) –
K ₂ CO ₃	897	236	2290 (kapalina) –

3.2.3. Kovy

Jako PCM se používají kovy s nízkou teplotou tání a eutektické směsi kovů. O širším využití kovů jako PCM se vzhledem k jejich vysoké hmotnosti neuvažuje, přestože jejich hlavní výhodou je vysoká tepelná vodivost. Jejich použití přináší mnoho technických problémů. Tab. 3.4 ukazuje některé příklady kovů používaných jako PCM [2].

Tab. 3.4: Kovy využívané jako PCM [2]

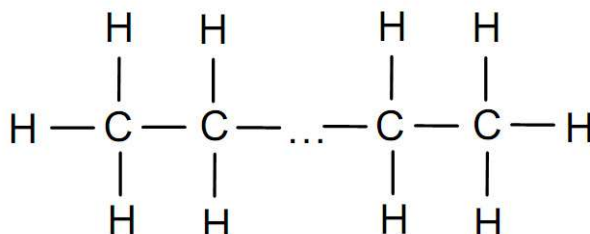
Materiál	Teplota tání (°C)	Entalpie tání (kJ/kg)	Hustota (kg/m ³)
Gallium	30	80,3	5907 (kapalina) 6095 (pevná látka)
Bi-Pb-Sn-Cd-In (eutektikum)	18	90,9	– –
Bi-Cd-In (eutektikum)	61	25	– –
Bi-Pb-In (eutektikum)	70	29	– –
Bi-In (eutektikum)	72	25	– –
Bi-Pb (eutektikum)	96	–	– –

3.3. Organické látky

Tyto látky pokrývají rozsah teplot tání od 0 °C do 200 °C. Většina organických látek není stabilní při vyšších teplotách, kvůli jejich kovalentním vazbám. Organické látky, s výjimkou cukerných alkoholů, mají nižší entalpii tání vzhledem k objemu, kvůli jejich nižší hustotě. Organické látky, používané jako PCM, se dělí na parafíny, mastné kyseliny a cukerné alkoholy [1], [2].

3.3.1. Parafíny

Parafíny, též alkany, jsou nepoužívanější organické PCM. Jedná se o nasycené uhlovodíky bez násobných vazeb mezi atomy uhlíku. Uhlíková kostra je lineární a jejich obecný vzorec je C_nH_{2n+2} (obr. 3.2).



Obr. 3.2: Chemická struktura lineárních alkanů [1]

Mají dobrou hustotu skladování tepelné energie a tuhnou kongruentně s žádným nebo velmi malým podchlazením. Jejich tepelná vodivost je však nízká a jedná se o hořlavé látky. Při

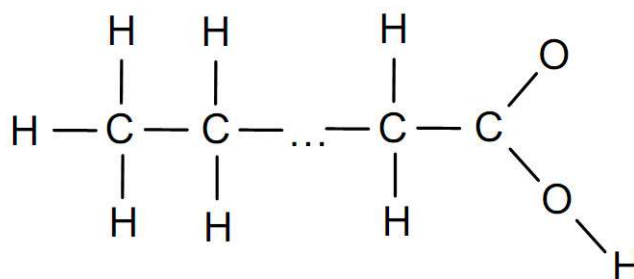
tání dochází ke zvýšení jejich objemu okolo 10 %. Parafíny jsou nerozpustné ve vodě a nereagují ani s většinou běžných chemických látek. Zajímavostí je, že slovo parafín pochází z latiny a znamená málo reagující. Kompatibilita parafínů s kovy je velmi dobrá, ale u plastů mohou způsobit jejich změkčení. Tab 3.5 ukazuje příklady některých parafínů. Z tabulky je patrné, že se vzrůstajícím počtem atomů uhlíku v uhlíkovém řetězci roste i teplota tání. Tetradekan ($C_{14}H_{30}$) je nejmenší n-alkan, který má teplotu tání nad $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ [1], [2].

Tab. 3.5: Parafíny využívané jako PCM [1]

Materiál	Teplota tání ($^{\circ}\text{C}$)	Entalpie tání (kJ/kg)	Hustota (kg/m^3)
$C_{14}H_{30}$	6	230	760 (kapalina) –
$C_{15}H_{32}$	10	212	770 (kapalina) –
$C_{16}H_{34}$	18	210, 238	760 (kapalina) –
$C_{17}H_{36}$	19	240	776 (kapalina) –
$C_{18}H_{38}$	28	200, 245	774 (kapalina) 814 (pevná látka)
$C_{20}H_{42}$	38	283	779 (kapalina) –
$C_{30}H_{62}$	66	–	775 (kapalina) –

3.3.2. Mastné kyseliny

Mastné kyseliny jsou charakterizovány obecným vzorcem $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{2n}\text{COOH}$. Na rozdíl od parafínů, jeden konec molekuly končí karboxylovou skupinou COOH (obr. 3.3).



Obr. 3.3: Chemická struktura mastných kyselin [1]

Entalpie tání je podobná jako u parafínů a teplota tání vzrůstá s délkou uhlíkového řetězce. Mastné kyseliny mají velmi dobrou cyklickou stabilitu, protože obsahují pouze jednu

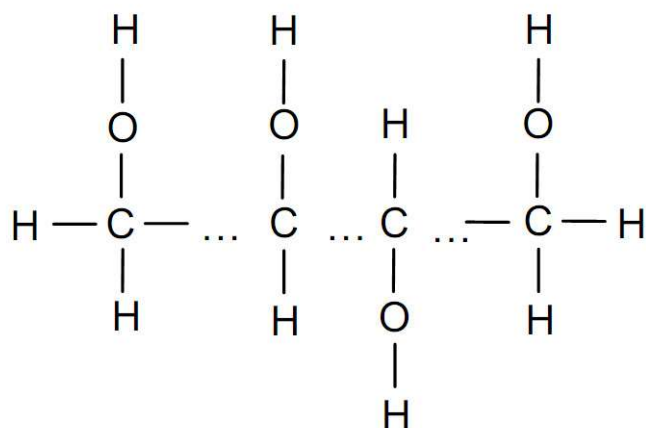
komponentu, a proto nemůže dojít k fázové separaci. Podobně jako parafíny mají nízkou tepelnou vodivost a malou nebo žádnou hodnotu podchlazení. Tab. 3.6 ukazuje některé příklady mastných kyselin používaných jako PCM [1].

Tab. 3.6: Mastné kyseliny využívané jako PCM [1]

Materiál	Teplota tání (°C)	Entalpie tání (kJ/kg)	Hustota (kg/m ³)
CH ₃ (CH ₂) ₆ COOH	16	149	901 (kapalina) 981 (pevná látka)
CH ₃ (CH ₂) ₈ COOH	32	153	886 (kapalina) 1004 (pevná látka)
CH ₃ (CH ₂) ₁₀ COOH	42–44	178	870 (kapalina) 1007 (pevná látka)
CH ₃ (CH ₂) ₁₂ COOH	58	186, 204	861 (kapalina) 990 (pevná látka)
CH ₃ (CH ₂) ₁₄ COOH	61, 64	185, 203	850 (kapalina) 989 (pevná látka)

3.3.3. Cukerné alkoholy

Teplota tání se u cukerných alkoholů využívaných jako PCM pohybuje od 90 °C do 200 °C. Na rozdíl od většiny organických látek tuhnutí s nezanedbatelným podchlazením. Jejich obecná struktura je HOCH₂[CH(OH)]_nCH₂OH (obr. 3.4).



Obr. 3.4: Chemická struktura cukerných alkoholů [1]

Většina cukerných alkoholů má dobrou hustotu skladování tepelné energie s ohledem na jejich hmotnost a ještě lepší vzhledem k objemu. Cukerné alkoholy jsou bezpečné látky, erythritol a xylitol jsou používány jako sladidla místo cukru. Tab. 3.7 ukazuje některé příklady cukerných alkoholů používaných jako PCM [1].

Tab. 3.7: Cukerné alkoholy využívané jako PCM [1]

Materiál	Teplota tání (°C)	Entalpie tání (kJ/kg)	Hustota (kg/m³)
Xylitol C ₅ H ₇ (OH) ₅	94	263	– 1500 (pevná látka)
D-Sorbitol C ₆ H ₈ (OH) ₆	97	185	– 1520 (pevná látka)
Erythritol C ₄ H ₆ (OH) ₄	120	340	1300 (kapalina) 1480 (pevná látka)
D-Mannitol C ₆ H ₈ (OH) ₆	167	316	– 1520 (pevná látka)
Galactitol C ₆ H ₈ (OH) ₆	188	351	– 1520 (pevná látka)

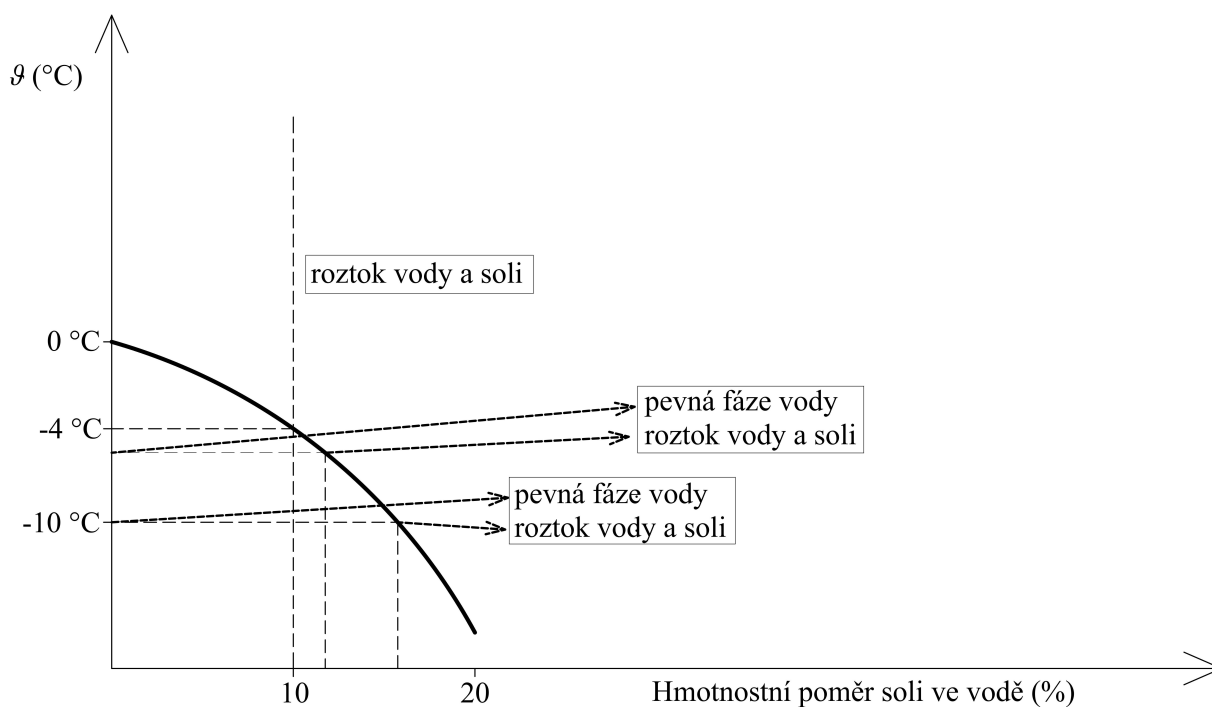
3.4. Typické problémy PCM

Mezi hlavní problémy těchto látek patří fázová separace, podchlazení, způsob zapouzdření, mechanická stabilita a tepelná vodivost [1].

3.4.1. Fázová separace látek

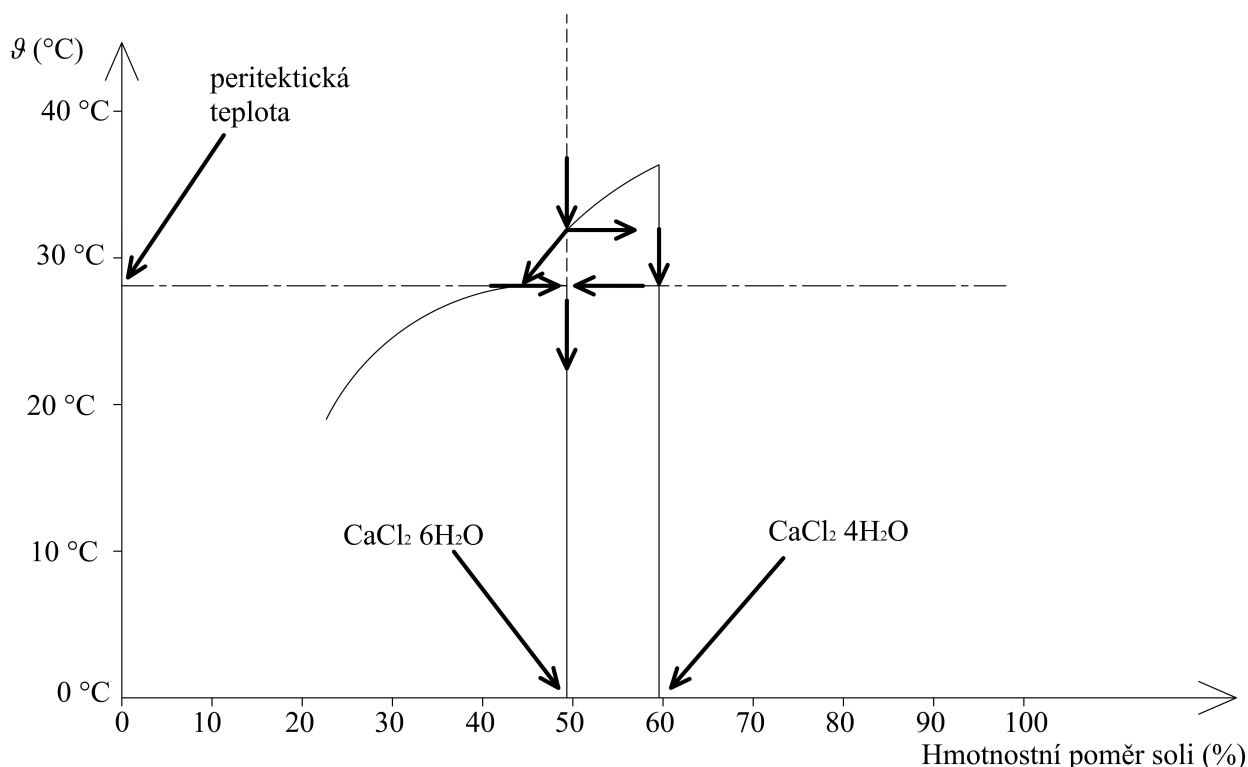
U PCM rozlišujeme tři typy tání: kongruentní tání, nekongruentní tání a semi-kongruentní tání. Příklad materiálu, který má kongruentní tání, je např. voda. Pokud vodu v kapalně fázi zchladíme pod teplotu tání, bude mít voda v pevné fázi stejné homogenní složení jako předtím.

Nekongruentní tání pozorujeme například u sloučenin vody a soli. Například roztok vody a soli s hmotnostním složením 10 % soli a 90 % vody je homogenní do teploty -4 °C (obr. 3.5). Pokud tento roztok zchladíme pod tuto teplotu, přechází část kapalně fáze vody ze směsi na tuhou fázi a zbylá kapalně fáze má větší koncentraci soli. To znamená, že se sloučenina rozdělí na dvě rozdílné fáze. Díky rozdílné hustotě, bude fáze s vyšší hustotou (roztok vody a soli) klesat na dno nádoby a fáze s menší hustotou (pevná fáze vody) bude stoupat vzhůru. Tomuto jevu se říká fázová separace.



Obr. 3.5: Neshodné tání roztoku soli a vody [1]

Posledním typem je semi-kongruentní tání. Pro něj je charakteristické, že během tání hydrátů solí vzniká pevná fáze hydrátu s menším počtem molekul vody a kapalná fáze s nižší koncentrací soli. Příkladem takového chování může být hexahydrát $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Hmotnostní poměr je přibližně 50 % vody a 50 % CaCl_2 . Ochlazování kapalně fáze této látky je na obr. 3.6 naznačeno šipkami. Pokud tuto kapalinu ochladíme, nevznikne ihned pevná fáze hexahydrátu $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, ale vzniká pevná fáze tetrahydrátu $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ a kapalná fáze s nižší koncentrací soli. Při teplotě 28 °C se pevná fáze tetrahydrátu $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ a kapalná fáze s nižší koncentrací soli sloučí a vytvoří zase pevnou fázi hexahydrátu $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Tato přeměna pevné fáze a kapalně fáze na pevnou fázi se nazývá peritektickou transformací a teplota, při které k tomuto ději dochází, peritektická teplota. Pokud je pevná fáze hexahydrátu $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ zahřívána nad tuto teplotu, vzniká opět pevná fáze tetrahydrátu $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ a kapalná fáze s nižší koncentrací soli. Dalším zahříváním vzniká opět homogenní směs. Problém tedy spočívá v přechodném kroku, kdy se projeví rozdílná hustota obou fází. Pevná fáze $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ díky své hustotě klesá dolů a kapalná fáze s menší koncentrací CaCl_2 stoupá vzhůru. To zabraňuje reverzibilitě procesu tání a tuhnutí, která se snižuje s každým cyklem nabíjení a vybíjení [1], [12].



Obr. 3.6: Semi-kongruentní tání $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ [1]

Problém s fázovou separací je tedy ten, že lokálně nemusí být dána správná koncentrace molekul k vytvoření PCM a nedochází k úplnému ztuhnutí PCM. To znamená, že latentní teplo se tuhnutím neuvolní celé, ale pouze jeho část. Fázová separace tedy může značně snížit množství akumulované tepelné energie.

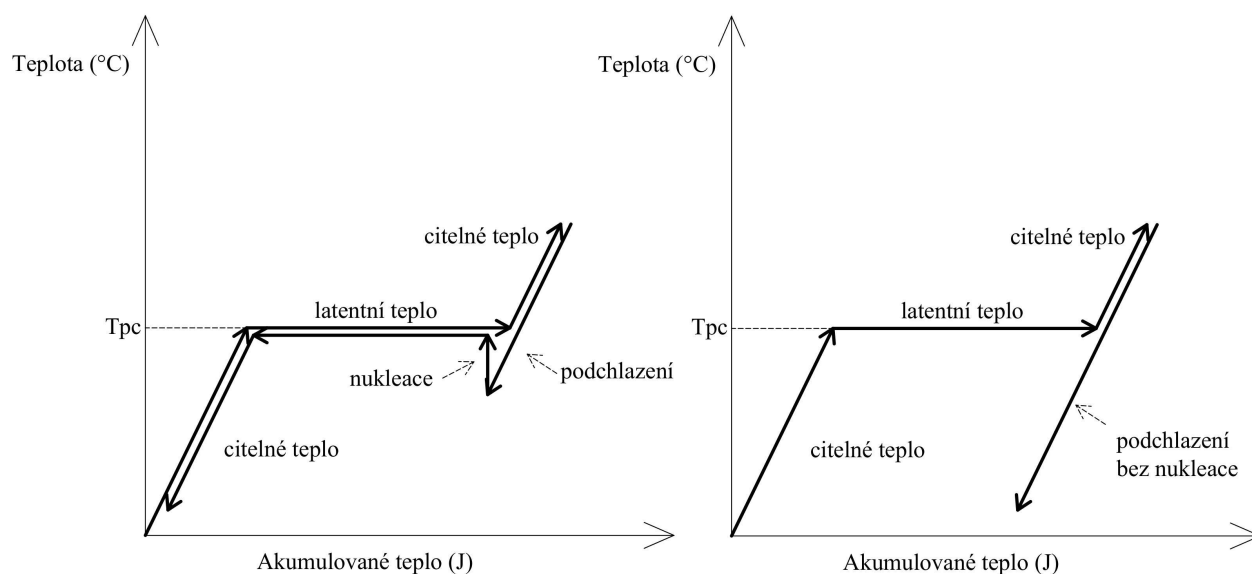
Pokud už vznikla fázová separace v PCM, nejjednodušší způsob jak se jí zbavit, je umělé míchání. Tento způsob se ovšem nedá použít vždy a značně omezuje skladovací koncepci.

Druhá možnost je využití difuzního způsobu pro homogenizaci. Difuze je ovšem účinná pouze na malé vzdálenosti. Toho se dá dosáhnout použitím mělkých nádob pro PCM. Další způsob je využití gelu např. z polymeru. Gel drží rozdílné fáze blízko sebe v mikroskopickém měřítku. Stejněho efektu jako při použití gelu, může být dosaženo pomocí mikroporézních materiálů. Další možnost, jak zmenšit vzdálenost fázové separace, je zahuštění PCM. Jedná se většinou o přidání aditiv, čímž se zvýší viskozita PCM.

Je tedy také třetí způsob, který je nejobtížnější, ale také pravděpodobně nejúčinnější. Spočívá v přidávání různých aditiv k PCM, dokud není dosaženo shodného tání [1].

3.4.2. Podchlazení látek

Mnoho PCM netuhne přímo při teplotě tání, ale začne tuhnout až po dosažení nižší teploty a poté začnou uvolňovat uložené latentní teplo. Během tání se látky chovají stejně a podchlazení zde nehraje žádnou roli. Pokud látka nezačne tuhnout, latentní teplo se neuvolní a materiál ukládá a uvolňuje pouze citelné teplo. Z těchto důvodů může být podchlazení závažný problém. Na obr. 3.7 je znázorněno malé podchlazení s nukleací a velké podchlazení bez nukleace.



Obr. 3.7: Podchlazení s nukleací a bez ní [1]

Při krystalizaci nevzniká pevná fáze okamžitě. Podmínkou je přítomnost krystalizačních jader. Jedná se o tuhé zárodky v kapalně směsi. Vytvoření krystalizačního jádra probíhá buď formou homogenní nukleace nebo formou heterogenní nukleace. Homogenní nukleace nastává bez přítomnosti cizích fází a částic. Dochází k vychýlení stability soustavy určitým stupněm podchlazení a následně vznikají zárodky pevné fáze, které dále rostou. Proti soudržnosti vznikajících shluků působí snaha systému o vyrovnání vznikajícího koncentračního gradientu. Zárodky jsou proto velmi nestabilní a často se rozpadají. Heterogenní nukleace je v přírodě i technologické praxi mnohem častější a rychlejší než homogenní nukleace. Zárodky pevné fáze vznikají na cizích površích (stěny nádoby, částice cizích tuhých fází, nečistoty a další) a nukleace probíhá snadněji i za menšího podchlazení a její energetická bariéra je nižší než u homogenní nukleace.

Nejjednodušší způsob jak snížit podchlazení u PCM, je přidání speciálních aditiv. Jedná se o nukleátory, které způsobí heterogenní nukleaci. Tato aditiva jsou vytvořena pro většinu běžně používaných PCM a snižují podchlazení až na několik málo °C. Většina nukleátorů má podobnou strukturu jako PCM, aby umožnily růst zárodků pevné fáze na jejich povrchu. Důležitá je především vyšší teplota tání nukleátorů než teplota tání daného PCM, aby nedocházelo k jejich deaktivaci, když je PCM v kapalně fázi. Problém u této metody je, že mnoho nukleátorů má teplotu tání vyšší než dané PCM jen o 10 °C až 20 °C.

Další možností je nechat část PCM dostatečně ochlazenou, aby vždy v jejím objemu byla alespoň část pevné fáze. Při tuhnutí se pak využívá homogenní nukleace. K potřebnému lokálnímu ochlazení se využívá např. tzv. cold finger technique. Tato metoda využívá studeného místa v nádobě, způsobeného např. slabší izolací nebo chlazením [1], [13].

3.4.3. Zapouzdření látek

U většiny aplikací se používá zapouzdřené PCM. Pro zapouzdření je hned několik důvodů. Prvním je zabránění kontaktu PCM s okolním prostředím, které by mohlo být znečištěno a nebo by mohlo dojít ke změně ve složení PCM. Povrch zapouzdření navíc slouží k přenosu tepla a u některých aplikací zvyšuje i mechanickou stabilitu. Zapouzdření dělíme většinou na makro zapouzdření a mikro zapouzdření.

U prvního typu zapouzdření je PCM obsaženo většinou v nějakých obalech nebo nádobách jako např. váčky, trubky, koule, panely, fólie a další. Obsah zapouzdřeného PCM bývá většinou od několika mililitrů až po několik litrů. Zapouzdření slouží v podstatě jako výměník tepla, a proto je vytvořeno z tepelně dobře vodivého materiálu, většinou z kovu nebo plastu. Díky jejich nižší ceně jsou velice rozšířené a běžné. Jejich hlavní výhodou je zlepšení manipulace s PCM a možnost snížení externí změny objemu. Na obr. 3.8 je příklad makro zapouzdřeného PCM v obalech. Tyto konkrétní vzorky obsahují eutektická PCM a jsou využívány např. pro přepravu biologického materiálu v nemocnicích.



Obr. 3.8: Různé vzorky PCM

Druhý typ zapouzdření má velikost od 1 mikrometru do několika stovek mikrometrů. Malý objem PCM je zapouzdřen v polymerní kapsli kulovitého tvaru. Volí se vhodný polymerní materiál pro kapsli, aby se zabránilo možným reakcím s PCM. Toto zapouzdření je zatím technicky proveditelné jen pro organické látky. Kvalita těchto mikrokapslí se hodnotí jako poměr mezi aktivní látkou a obalovým materiálem. Mezi jejich hlavní výhody patří snadné začlenění do jiných materiálů a zlepšení tepelné vodivosti s okolím, díky většímu povrchu k objemu. Další výhodou je zlepšení cyklické stability tím, že fázová separace je omezena na mikroskopické vzdálenosti a že objem PCM, který unikne při poškození mikrokapsle je velmi malý. Z

organických materiálů se využívá především parafín. Existuje několik technik výroby, které jsou závislé především na vlastní akumulční látce a materiálu obalu. Prášek tvořený mikrokapslemi může být následně aplikován v kompozitu s jinými materiály. Jejich nevýhodou je fakt, že se zvyšuje možnost podchlazení. Nyní se tento typ komerčně využívá jen na látky nerozpustné ve vodě. Na obr. 3.9 je mikro zapouzdření ve formě prášku [1].



Obr. 3.9: Mikro zapouzdření ve formě prášku [18]

3.4.4. Mechanická stabilita a tepelná vodivost

PCM jsou často kombinovány se dvěma nebo více substancemi různých vlastností k vytvoření kompozitních materiálů, které tímto získají nové nebo pozměněné vlastnosti. Aby byly zachovány vlastnosti kompozitu, musí být velikost struktur v kompozitu mikroskopická.

Ve světové literatuře jsou kompozity zvyšující mechanickou stabilitu označovány jako tvarově-stabilní PCM (shape-stabilized PCM - ss-PCM). Nezávisle na stavu fáze PCM je tvar udržován podporující strukturou. Příklad takového kompozitu může být ss-parafín, který se vytvoří přidáním parafínu na mikroskopické úrovni do podporující struktury, např. do polyethylenu s vysokou hustotou (high-density polyethylene - HDPE). U těchto kompozitů nedochází k úniku PCM ze struktury HDPE ani při vysokých hmotnostních koncentracích PCM (až 75 %). Z tohoto důvodu není potřeba ani žádná nádoba a tyto kompozity mohou být libovolně tvarovány, což může být vhodné pro mnoho aplikací. Společnost Rubitherm Technologies GmbH vytvořila celou sadu kompozitních materiálů s parafínem jako PCM v polymerové struktuře. Jejich hlavní nevýhodou je však nízká tepelná vodivost.

Další možností zvýšení mechanické stability je impregnace PCM do mechanicky stabilního porézního nebo nasákavého materiálu. Příkladem může být impregnace dřevovláknitých desek parafínem. Jejich hlavní nevýhodou je, že PCM může ovlivnit pevnostní charakteristiku daného materiálu.

Proces nabíjení a vybíjení PCM je závislý na tepelné vodivosti. Pokud je tato tepelná vodivost nízká, čas nabíjení a vybíjení se prodlužuje. V tekuté fázi může být tepelná vodivost částečně zlepšena prouděním, ale u pevné fáze se toto řešení nedá využít. Další možností je přidání materiálu s vyšší tepelnou vodivostí na makroskopické úrovni, např. přidáním malých

kovových kousků. Nicméně tímto krokem se sníží nebo znemožní proudění v tekuté fázi, proto je velmi důležité vybrat optimální řešení. Pro zvýšení tepelné vodivosti se také využívají kovové pěny. Během posledních několika let technologie výroby kovových pěn různých pórovitostí a struktur značně pokročily. Byly testovány kombinace vody a parafínu jako PCM s hliníkovou pěnou. Při relativní hustotě 6 % a pórovitosti 94 % se pohybovala tepelná vodivost pěny kolem $6 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$.

Pro parafíny a hydráty solí se ke zvýšení tepelné vodivosti využívá grafit. Toto řešení navrhla společnost ZAE Bayern a nechala si jej patentovat. U kompozitu grafitu a PCM (85 % objemu) se pohybuje tepelná vodivost v rozmezí od $2 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$ do $30 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$ [1].

4. Běžně dostupné PCM

Běžně dostupné PCM jsou v rozsahu teplot tání od $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ do $120\text{ }^{\circ}\text{C}$. Využívají se ve stavebnictví, textilním průmyslu, automobilovém průmyslu, zásobování, elektronice, potravinářství, akumulacích nádrží, lékařství, klimatizačních systémech a mnoha dalších odvětvích. Nejvyužívanější PCM jsou na bázi hydrátů solí, parafinů nebo eutektik. K dosažení lepších vlastností se mění kompozice, přidávají se různá aditiva, zahušťují se, atd. Díky výzkumu množství komerčně využívaných PCM neustále roste a jejich cena se pohybuje od $0,5\text{ €/kg}$ do 10 €/kg . Mezi známé producenty patří německá firma Rubitherm Technologies GmbH. Tato společnost nabízí celou řadu kompozitních materiálů s parafinem jako PCM. Další významná společnost ze Spojených států amerických Microtek Laboratories, Inc. nabízí PCM ve formě makro zapouzdření, suchého prášku, vlhkého dortu a kaše (obr. 4.1) [1], [17].



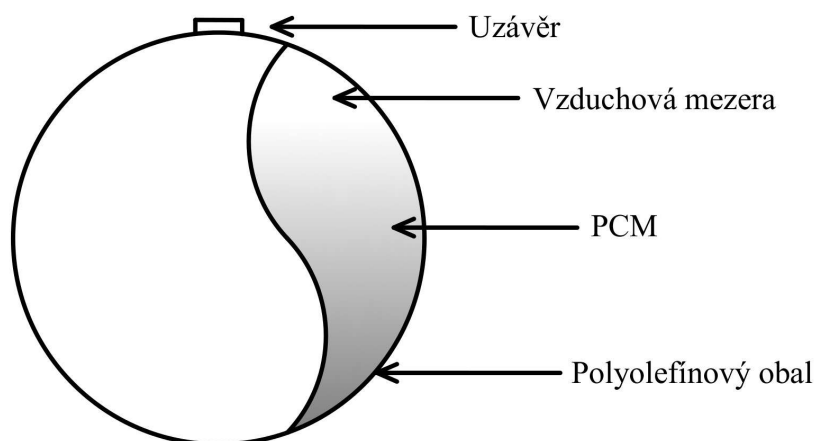
Obr. 4.1: Nabídka od firmy Microtek Laboratories, Inc. [17]

Existuje celá řada výrobků z PCM, proto jsem se zaměřil na ty, které jsem ve vzorovém protokolu měřil. Jedná se o akumulacní jednotky a zahřívací vzorky.

4.1. Akumulační jednotky

Společnost, která se zabývá výrobou akumulacních jednotek z PCM, je francouzská firma CRISTOPIA. Tyto akumulacní jednotky se nejčastěji umísťují do ocelových akumulacních nádrží (tanků), kde prostor mezi nimi je vyplněn teplonosnou látkou. Teplonosná látka zajišťuje výměnu tepla mezi akumulacními jednotkami a systémem. Přibližně 60 % objemu nádrže tvoří akumulacní jednotky a zbylých 40 % je tvořeno teplonosnou látkou. Jako teplonosná látka se nejčastěji používá mono-ethylenglykol. Velikost akumulacních nádrží je dimenzována podle akumulacní kapacity.

Tato společnost má v sortimentu různá PCM v teplotním rozsahu $-33\text{ }^{\circ}\text{C}$ až $+27\text{ }^{\circ}\text{C}$. Jejich akumulacní jednotky se prodávají ve dvou rozdílných průměrech 77 mm a 98 mm a obal je z polyolefinového materiálu. Životnost akumulacních jednotek je dle technické dokumentace až 10 000 cyklů. Z obr. 4.2 je patrné, že v akumulacní jednotce je vzduchová kapsle, která zabraňuje objemovým změnám jednotky při tuhnutí [4], [6].



Obr. 4.2: Akumulační jednotka CRISTOPIA [4]

Různým požadavkům na teplotu fázové změny odpovídají různé typy akumulčních jednotek viz. tab. 4.1. Hodnoty jsou uvedeny pro 1 m³, což odpovídá 2548 akumulčních jednotek o průměru 77 mm, nebo 1222 akumulčních jednotek o průměru 98 mm [4].

Tab. 4.1: Fyzikální vlastnosti akumulčních jednotek CRYSTOPIA pro 1 m³ [4]

Typ	Teplota fázové změny	Latentní teplo (kWh)	Citelné teplo		Koeficient přenosu tepelné energie		hmotnost (kg)	Provozní teplota (°C)
	(°C)		Pev. fáze (kWh/°C)	Kap. fáze (kWh/°C)	Krystalizace (kW/°C)i	Tání (kW/°C)		
SN.33	-33	44,6	0,7	1,08	1,6	2,2	724	-40 až +60
SN.29	-28,9	39,3	0,8	1,15	1,6	2,2	681	
SN.26	-26,2	47,6	0,85	1,2	1,6	2,2	704	
SN.21	-21,3	39,4	0,7	1,09	1,6	2,2	653	
SN.18	-18,3	47,5	0,9	1,24	1,6	2,2	706	
AN.15	-15,4	46,4	0,7	1,12	1,15	1,85	602	-25 až +60
AN.12	-11,7	47,7	0,75	1,09	1,15	1,85	620	
AN.10	-10,4	49,9	0,7	1,07	1,15	1,85	617	
AN.06	-5,5	44,6	0,75	1,1	1,15	1,85	625	
AN.03	-2,6	48,3	0,8	1,2	1,15	1,85	592	
AC.00	0	48,4	0,7	1,1	1,15	1,85	560	
AC.27	+27	44,5	0,86	1,04	1,15	1,85	867	

Výrobou a prodejem PCM pro akumulaci chladu a tepla se zabývala i česká společnost

Unichterm s.r.o. Tato firma vyráběla akumulční jednotky COOLSTAR-B o vnějším průměru 75 mm. Akumulční jednotky byly vyráběny ve 4 variantách podle teploty fázové změny. COOLSTAR-B6 s teplotou tání $-6\text{ }^{\circ}\text{C}$ a COOLSTAR-B0 s teplotou tání $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ sloužily pro akumulaci chladu. COOLSTAR-B28 s teplotou tání $28\text{ }^{\circ}\text{C}$ COOLSTAR-B65-A s teplotou tání $65\text{ }^{\circ}\text{C}$ byly určeny pro akumulaci tepla. Teplonosné látky se používaly na bázi glykolů. V tab. 4.2 je seznam jejich fyzikálních vlastností pro 1 m^3 [5].

Tab. 4.2: Fyzikální vlastnosti 1 m^3 násypu (2680 akumulčních jednotek) [5]

COOLSTAR	B6	B0	B28	B65-A
Teplota fázové změny ($^{\circ}\text{C}$)	-6	0	28	65
Latentní teplo (kWh)	43,9	47,3	43,6	28,9
Citelné teplo pev. fáze (kWh/ $^{\circ}\text{C}$)	0,7	0,69	0,79	0,47
Citelné teplo kap. fáze (kWh/ $^{\circ}\text{C}$)	1	1	0,95	0,6
Vybíjecí výkon (tavení) (kW/ $^{\circ}\text{C}$)	2	2	1,5	1,4
Teplota vybíjení ($^{\circ}\text{C}$)	≥ -2	≥ -4	≤ 23	≤ 60
Nabíjecí výkon (krystalizace) (kW/ $^{\circ}\text{C}$)	1,4	1,4	2	1,7
Teplota nabíjení ($^{\circ}\text{C}$)	≤ -10	≤ -4	≥ 33	≥ 70
Hmotnost (kg)	615	552	858	935

Společnost Unichterm s.r.o. mi zapůjčila vzorek B65-A a prototyp B65-B. U prototypu B65-B nejsou změřeny přesné fyzikální vlastnosti, protože se celý projekt zastavil. B65-A má složení KNO_3 , hexahydrát $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ a aditiva proti podchlazení a fázové separaci. Fotografie tohoto typu je na obr. 4.3 [5].



Obr. 4.3: Akumulační jednotka COOLSTAR-B65-A

Na obr. 4.4 je fotografie akumulační jednotky B65-B. V této akumulační jednotce je směs parafinů a aditiv, které zajišťují odolnost proti podchlazení a fázové separaci. Přesné hmotnostní složení jednotlivých složek a aditiv mně nejsou známy. Tyto informace jsou obchodním tajemstvím společnosti [5].



Obr. 4.4: Akumulační jednotka COOLSTAR-B65-B

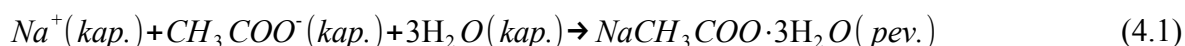
Společnost Unichterm s.r.o. se výrobou těchto akumulačních jednotek již nezabývá [5].

4.2. Zahřívací vzorky

Zahřívací vzorky jsou dostupné v rozmanitých tvarech, barvách nebo velikostech. Uvnitř obalu je podchlazená kapalina a kovová destička. Při ohnutí kovové destičky, dochází k rychlé krystalizaci a k uvolnění latentního tepla. Po vychladnutí je obsah obalu tvrdý s viditelnou krystalickou strukturou. Pro opětovné použití je nutné vložit zahřívací vzorek do horké vody a počkat, dokud nedojde ke změně pevné fáze na fázi kapalnou. Někteří výrobci udávají životnost zahřívacích vzorků až 1000 cyklů. Jejich velkou výhodou je, že v podchlazeném stavu mohou

zůstat celé měsíce i roky. Pro ukládání tepla se podchlazené hydráty solí, především octan sodný, využívají přes 100 let. Současná podoba těchto zahřívacích vzorků s kovovou destičkou jako spouštěčem se začala objevovat na konci 70. let minulého století.

Na obr. 4.5 je zahřívací vzorek v kapalné fázi. Látka uvnitř tohoto zahřívacího vzorku se nazývá octan sodný, hydrát soli, který je možné podchladit na pokojovou teplotu. Podchlazená kapalina je stabilní, protože spontánní změně fáze brání nukleační bariéra, která zabraňuje růstu makroskopických částí krystalického materiálu. V kapalné fázi jsou ionty Na^+ a CH_3COO^- rozpuštěny ve vodě. Pro krystalizaci jsou začleněny do krystalické struktury 3 moly vody na každý mol soli a chemickou reakcí vzniká trihydrát octanu sodného [1], [10], [11].



Obr. 4.5: Zahřívací vzorek v kapalné fázi

Pro spuštění krystalizace je nutný spouštěcí impuls, což je v tomto případě ohnutí kovové destičky. Na obr. 4.6 je znázorněn stav začátku krystalizace. Když trihydrát octanu sodného začne krystalizovat, dochází k uvolňování latentního tepla a teplota zahřívacího vzorku vzroste na teplotu tání, která je pro trihydrát octanu sodného $58\text{ }^\circ\text{C}$ [1], [10], [11].



Obr. 4.6: Zahřívací vzorek v přechodu na pevnou fázi

Pevná fáze trihydrátu octanu sodného má polykrystalickou strukturu a rychlost růstu krystalů je přibližně $5 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$. Vydávání tepla se pohybuje v časovém intervalu od 20 minut do 1 hodiny. Množství uvolněného tepla je závislé na teplotě, při které začne krystalizace, protože část latentního tepla je spotřebována k ohřátí na teplotu tání. Z tohoto důvodu je logické, že čím větší bude podchlazení, tím méně latentního tepla se uvolní. Na obr. 4.7 je zahřívací vzorek ve stavu pevné fáze. Výrobci většinou nedoporučují dlouhodobější skladování v této fázi [1], [10], [11].



Obr. 4.7: Zahřívací vzorek v pevné fázi

Ačkoliv došlo ke značnému zlepšení v uživatelské přívětivosti a vlastností spouštěčů, dochází přesto k určitým problémům. Především se jedná o neúmyslné spuštění spouštěče a také o nefunkčnost spouštěče po nějaké době.

I přes dlouhou historii používání, existují nejasnosti ohledně fungování spouštěče. Jednou z mylných hypotéz je i ta, že pro start krystalizace je nutná pouze mechanická manipulace se zahřívacím vzorkem, která vydá impuls a spustí krystalizaci. Tuto teorii lze však vyvrátit tím, že bodáním tupým objektem či hozením zahřívacího vzorku proti překážce se krystalizace nespustí.

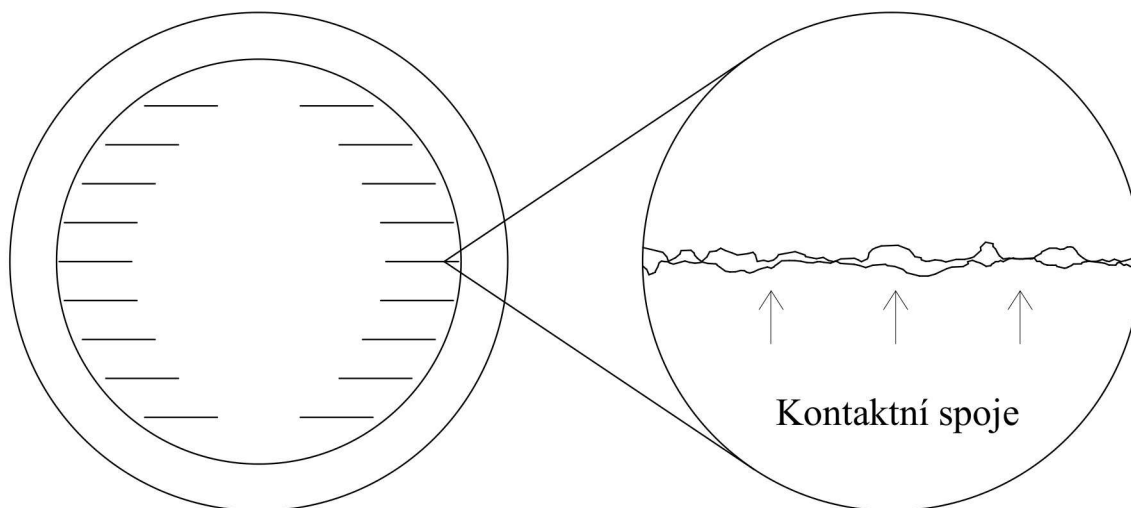
Ke spuštění krystalizace slouží pouze spouštěč. Na obr. 4.8 je znázorněn nejběžnější

spouštěč, dutá kovová destička. Funguje tak, že uchovává částice krystalizačních jader při změně z pevné fáze na fázi kapalnou. Tato jádra jsou izolována ve spouštěči i během podchlazení kapalné fáze. Při mechanické manipulaci se spouštěčem se dostanou krystalizační jádra do podchlazené kapaliny a způsobí homogenní nukleaci [1], [10], [11].



Obr. 4.8: Dutá kovová destička [10]

Důvod, proč jsou krystalizační jádra uchována nad teplotou tání je ten, že mikroskopické částice jsou uvězněny mezi protilehlými povrchy spouštěče a díky vysokému lokálnímu tlaku mají vyšší teplotu tání. Pokud nejsou zachována žádná další krystalizační jádra po opakovaném používání, spouštěč přestane fungovat. Na obr. 4.9 je mikroskopické zobrazení kontaktních spojů u kovové destičky [10], [11].



Obr. 4.9: Mikroskopické zobrazení protilehlých ploch rozparků u kovové destičky [10]

Maximální teplota tání trihydrátu octanu sodného, který je sevřený mezi kontaktními spoji z nerezové oceli ve spouštěči, se pohybuje kolem 166 °C. Cyklus fungování zahřívacích vzorků vypadá následovně. Pevnou fázi v zahřívacím vzorku změním na kapalnou fázi ponořením do horké vody. Sevřená krystalizační jádra ve spouštěči zůstávají v pevné fázi, protože teplota okolní

vody nedosáhne jejich teploty tání. Jádra jsou izolována ve spouštěči i během podchlazení kapalně fáze. Při mechanické manipulaci se spouštěčem dochází k uvolnění jader krystalů a tím dochází ke kontaktu obou fází a spustí se nukleace [10], [11].

5. Měření PCM

Přesná znalost jednotlivých parametrů PCM je nezbytná pro jejich další využívání. Důležité charakteristiky jako jsou např. tepelná kapacita, tepelná vodivost, hustota a viskozita jsou závislé na teplotě. V principu se zdá velmi jednoduché charakterizovat daný vzorek PCM, ale naměřené výsledky jsou ovlivněné tím, jaký způsob měření použijeme. Prozatím jediná existující norma pro měření PCM byla vytvořena v Německu. Jedná se o normu, která byla definována v rámci institutu RAL s cílem zajištění kvality PCM. RAL je nezávislý institut, který je zodpovědný za udělování značek kvality (Gütezeichen) různým společnostem. Pro získání tohoto ocenění, musí PCM splnit několik podmínek, které jsou definovány v rámci kritérií kvality. Tyto kritéria popisují, co se bude měřit, jak se to bude měřit a limity, kterých musí být dosaženo k získání RAL-Gütezeichen pro PCM. Na obr. 5.1 je tento štítek znázorněn [19].



Obr. 5.1: Štítek kvality PMC [19]

Mezi standardní měřicí metody pro teplotní analýzy, které tento institut využívá patří diferenční skenovací kalorimetrie s tepelným tokem (heat flux differential scanning calorimetry – hf-DSC) a metoda T-historie (T-history method) [7], [8].

5.1. Diferenční skenovací kalorimetrie s tepelným tokem

Tato metoda určuje množství tepla absorbovaného měřeným vzorkem během teplotního programu. Pro tuto metodu lze použít pouze vzorky velmi malých hmotností (1 až 100 mg), které se vkládají do keramických nebo kovových misek popř. folií, aby byl zajištěn dobrý kontakt s topným tělískem a teplotními čidly. Teplotní vývoj měřeného vzorku je v píce porovnán s teplotním vývojem referenčního vzorku umístěným ve stejné pozici. Během měření dochází k teplotním rozdílům, které jsou zaznamenány a využity k určení tepelného toku mezi píčkou a měřeným vzorkem. Při používání této metody rozlišujeme dynamický mód a izotermický krokový mód. [8], [14], [14].

5.1.1. Dynamický mód

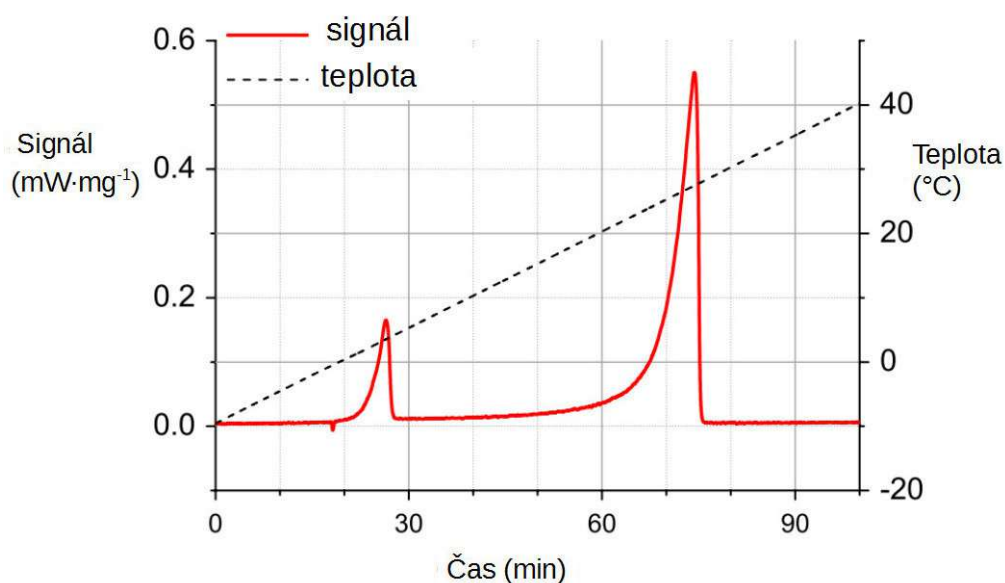
Nejběžnější operační mód pro hf-DSC je teplotní program s konstantní rychlostí ohřívání nebo chlazení. Typická rychlost chlazení nebo ohřevu se pohybuje od $0,5 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ do $10 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$.

Jsou použita 3 měření se stejným teplotním programem, ale rozdílným obsahem misek (prázdná, s referenčním vzorkem a s měřeným vzorkem). Tepelná kapacita měřeného vzorku je funkcí teploty a je dána vzorcem 5.1.

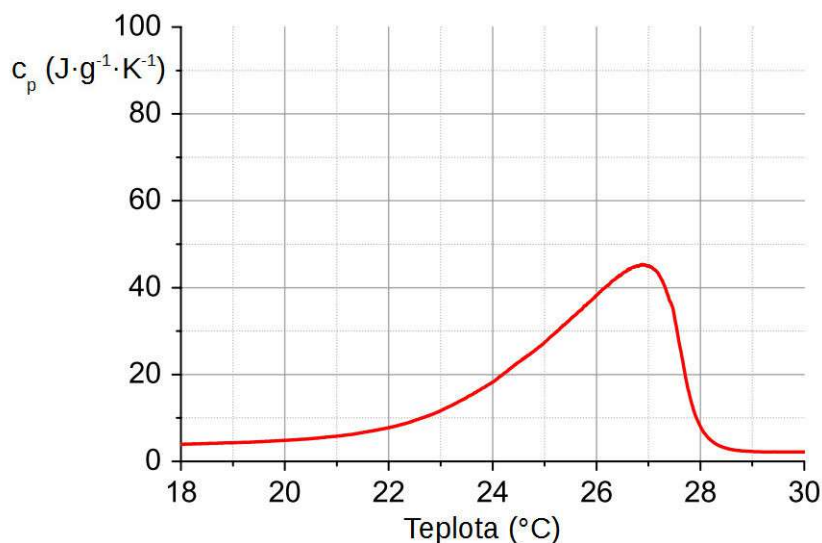
$$c_{(p, \text{měřený vzorek})}(T) = c_{(p, \text{referenční vzorek})} \cdot \left[\frac{U_{(\text{měřený vzorek})} - U_{(\text{prázdný})}}{U_{(\text{referenční vzorek})} - U_{(\text{prázdný})}} \right] (T) \cdot \frac{m_{(\text{měřený vzorek})}}{m_{(\text{referenční vzorek})}} \quad (5.1)$$

kde	$c_{p, \text{měřený vzorek}}$	tepelná kapacita měřeného vzorku ($\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}$)
	$c_{p, \text{referenční vzorek}}$	tepelná kapacita referenčního vzorku ($\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}$)
	$U_{\text{měřený vzorek}}$	signál při měření měřeného vzorku ($\text{mW} \cdot \text{mg}^{-1}$)
	$U_{\text{referenční vzorek}}$	signál při měření referenčního vzorku ($\text{mW} \cdot \text{mg}^{-1}$)
	$U_{\text{prázdný}}$	signál při měření prázdné misky ($\text{mW} \cdot \text{mg}^{-1}$)
	$m_{\text{měřený vzorek}}$	hmotnost měřeného vzorku (kg)
	$m_{\text{referenční vzorek}}$	hmotnost referenčního vzorku (kg)

Typický teplotní program a signál dynamického módu je na obr. 5.2. Vyhodnocení tohoto signálu je na obr. 5.3 [8], [9], [14].

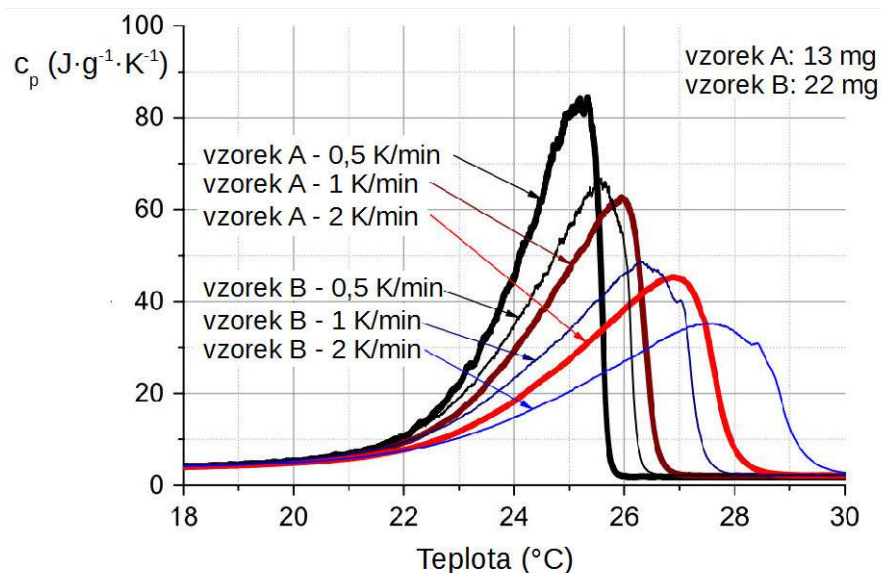


Obr. 5.2: Typický teplotní program a signál dynamického módu [8]



Obr. 5.3: Vyhodnocení signálu dynamického módu [8]

Pokud máme stejnou hmotnost vzorku a měříme při stejném teplotním programu, výsledky jsou téměř identické. Při měření stejného materiálu s jiným teplotním programem a jinou hmotností vzorku však docházíme k jiným výsledkům (obr. 5.4). U PCM je tato nepřesnost vyšší, protože obecně mají dobrou schopnost akumulace tepelné energie, ale nízkou tepelnou vodivost [8], [14].



Obr. 5.4: Výsledky měření při různých teplotních programech a hmotnostech vzorků [8]

Důvodů těchto rozdílných výsledků je celá řada. Jedním z nich je ten, že při měření jsou senzory teploty na povrchu píčky. Z tohoto důvodu, měřená teplota na povrchu píčky je vyšší než průměrná teplota vzorku při ohřívání a nižší než průměrná teplota vzorku při chlazení. Efekt kontinuálního chlazení nebo ohřívání tak vede k teplotnímu gradientu ve vzorku. Pokud je rychlost ohřívání nebo chlazení vysoká, změřená schopnost akumulace tepelné energie je

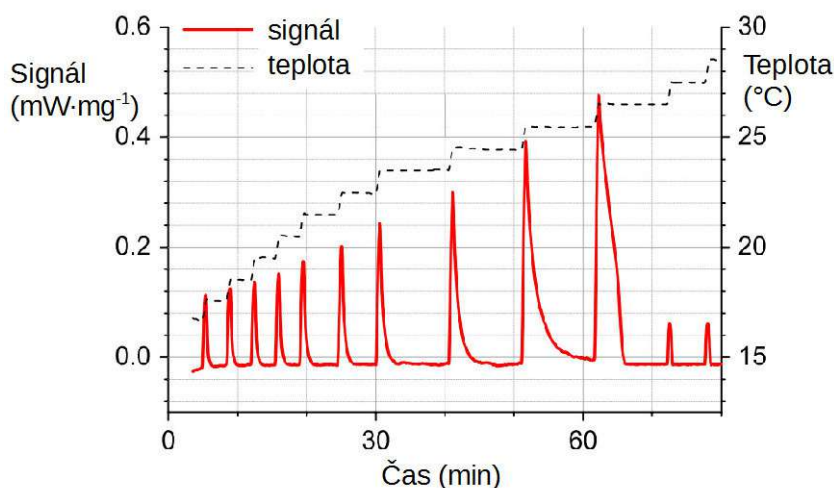
systematicky posunutá k vyšší nebo nižší teplotě.

Kvůli tomuto jevu musí být k zajištění termodynamické rovnováhy ve vzorku chlazení nebo ohřívání dostatečně pomalé. Pokud tomu tak není, teplo dodané u každého záznamu hodnot nemůže být správně přiřazeno k měřené teplotě, což může vést k závažným chybám v datech o akumulaci tepelné energie v závislosti na teplotě. Jestliže budeme velmi pomalu ohřívát nebo ochlazovat měřený vzorek, získáváme slabý signál a snižuje se tím přesnost měření.

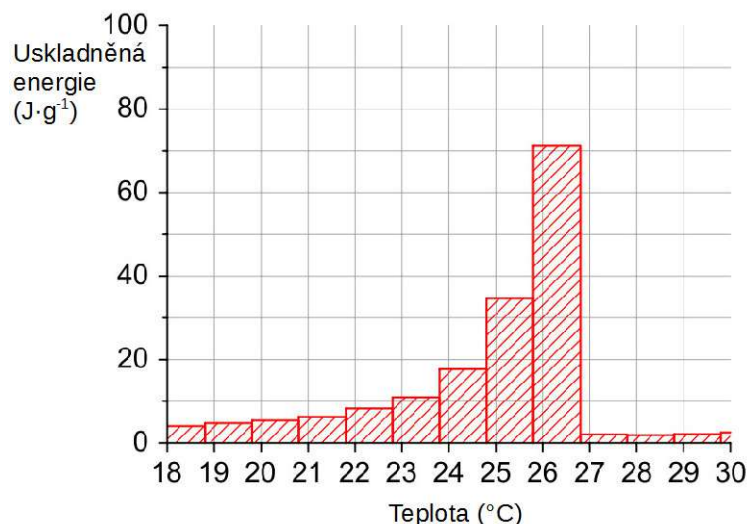
Velikost měřeného vzorku taktéž ovlivňuje přesnost měření. Malý vzorek nemusí být dostatečně reprezentativní, kvůli různým příměsím, které PCM obsahují. Navíc podchlazení je pro malé vzorky často vyšší, takže podchlazení naměřené touto metodou nemusí být přesné [8], [9], [14].

5.1.2. Krokový mód

V tomto módu je pírka zahřívána v krokových intervalech v přednastaveném rozsahu teplot. Jedná se o krátké teplotní programy ohřívání nebo chlazení. Poté následuje časový interval, kdy neprobíhá žádné ohřívání nebo chlazení. Teplota vzorku sleduje program s časovým zpožděním a detekuje se signál. Když se signál vrátí na nulu, měřený a referenční vzorek je v izotermickém stavu a může následovat další krok. Prostor pod špičkou v grafu je úměrný množstvím tepla absorbovaném vzorkem v daném kroku. Velkou výhodou oproti dynamickému módu je to, že nejistota měření teploty vzorku je přesně známá a je ohraničena velikostí daných kroků. Na obr. 5.5 je typický teplotní program a signál krokového módu. Na obr. 5.6 je vyhodnocení tohoto signálu [8], [9], [14].



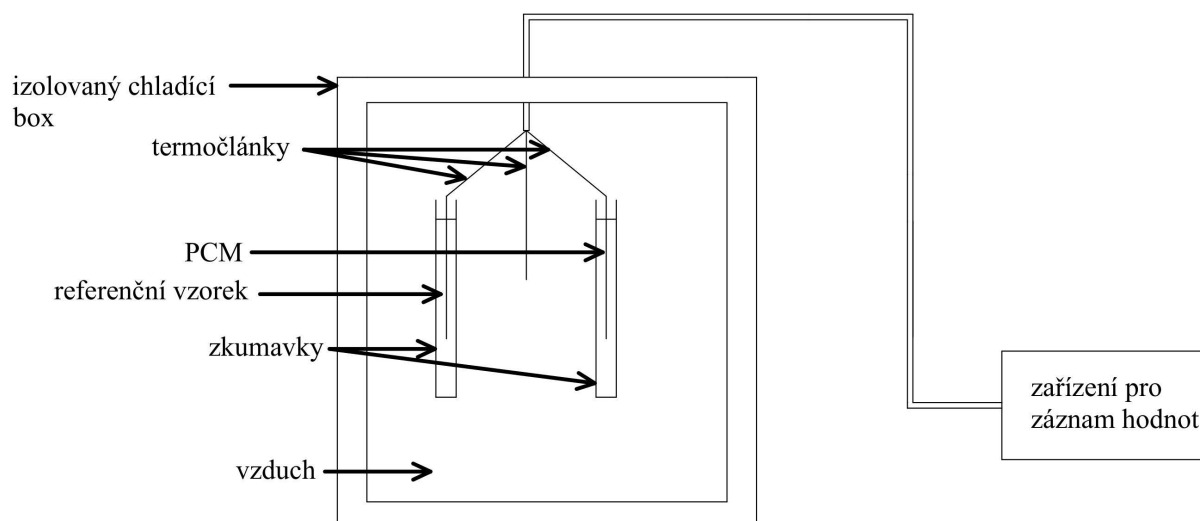
Obr. 5.5: Typický teplotní program a signál krokového módu [8]



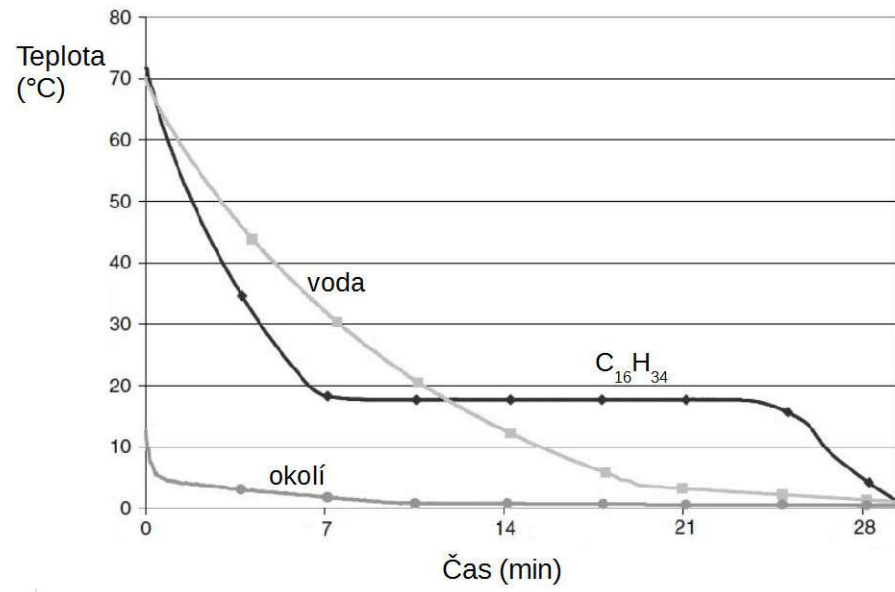
Obr. 5.6: Vyhodnocení signálu krokového módu [8]

5.2. Metoda T-historie

Metoda T-historie se využívá pro měření větších vzorků, většinou kolem 20 ml, což jsou mnohem větší vzorky ve srovnání s hf-DSC. Používají se dvě identické zkumavky, nebo kelímky. Jedna je naplněna měřeným PCM a druhá referenčním vzorkem. Oba vzorky jsou ohřívány ve vodní lázni na určitou teplotu a následně jsou umístěny do chladicí komory. Během času je zaznamenávána teplota. Od odezvy referenčního materiálu je určen tepelný tok, který je závislý na teplotě zkumavky nebo kelímku. Poté je určen tepelný tok vzorku a měření je vyhodnoceno. Přibližné schéma měření je na obr. 5.7. Na obr. 5.8 je záznam hodnot z měření parafinů $C_{16}H_{34}$. [8], [9], [14].



Obr. 5.7: Schéma měření metodou T-historie [9]



Obr. 5.8: Záznam teplot metodou T-historie [9]

6. Závěr

Bakalářská práce seznamuje s problematikou PCM. V jednotlivých kapitolách jsou sepsány základní požadavky na PCM, jejich základní rozdělení na eutektika, anorganické látky a organické látky a jejich typické problémy jako jsou fázová separace, podchlazení a další.

V navazující kapitole jsou zmíněna některá běžně dostupná PCM a firmy které se výrobou PCM zabývají. Výrobou a prodejem PCM se zabývala i česká společnost Unichterm s.r.o. Tato společnost vyráběla a prodávala akumulční jednotky pro akumulaci chladu i tepla ve 4 různých variantách dle teplot tání a složení. Zapůjčila mi dvě akumulční jednotky COOLSTAR-B65-A a prototyp COOLSTAR-B65-B se stejnými teplotami tání, ale jiným složením PCM. První akumulční jednotka je složená ze směsi dusičnanů a druhá ze směsi parafinů. Proti podchlazení a fázové separaci jsou do obou akumulčních jednotek přidána různá aditiva.

Mezi rozšířené výrobky z PCM patří zahřívací vzorek. Uvnitř zahřívacího vzorku je kovová destička a octan sodný, který má teplotu tání 58 °C. Jde o hydrát soli, který je možné podchladiť na pokojovou teplotu. Při ohnutí kovové destičky začne PCM rychle krystalizovat a uvolňovat latentní teplo. Kovová destička, neboli spouštěč, funguje tak, že izoluje pevná krystalizační jádra během podchlazení a při mechanické manipulaci je uvolní a spustí homogenní nukleaci. Pro opětovné nabití je nutné vložit zahřívací vzorek do horké vody a počkat dokud se nezmění jeho fáze.

V příloze je vytvořen vzorový protokol na měření zahřívacích vzorků a akumulčních jednotek. Měření bylo zrealizováno ve směšovacím kalorimetru, pro záznam teploty během měření sloužil program Data Logger. V protokolu je měření dvou zahřívacích vzorků kruhového a obdélníkového tvaru. Zahřívací vzorky byly vybity ve vodě při pokojové teplotě a následně nabitý při teplotě blízké varu vody. První obdélníkový zahřívací vzorek (128 g) uvolnil při vybíjení 25326,27 J a druhý kruhový zahřívací vzorek (115 g) uvolnil při vybíjení 21268,71 J. Jejich účinnost byla přibližně stejná a to kolem 73 %.

Měření akumulčních jednotek se stejnou teplotou tání 65 °C, ale jiným složením, bylo realizováno podobným způsobem. Nabité vzorky byly vloženy do vody o pokojové teplotě a vybity. Vzorek B65-A uvolnil při vybíjení 28697,28 J a vzorek B65-B uvolnil při vybíjení 25662,42 J. Při porovnání s vodou při stejném teplotním rozdílu mezi nabíjením a vybíjením ($\Delta T \approx 40$ °C) je voda účinnější pro akumulaci tepelné energie. Použití měřených akumulčních jednotek může být tedy vhodné pouze pro akumulaci při malých teplotních rozdílech mezi stavem nabito a vybito. V tomto malém teplotním rozdílu však musí dojít k jejich kompletní fázové změně. Vzorový protokol může nadále sloužit studentům Fakulty elektrotechniky a komunikačních technologií VUT v Brně.

Použitá literatura


- [1] MEHLING H., LUISA F. *Heat and cold storage with PCM an up to date introduction into basics and applications*. Berlin: Springer, 2008. ISBN 9783540685579.
- [2] ATUL S., TYAGI V.V. , CHEN C.R., BUDDHI D. *Review on thermal energy storage with phase change materials and applications*. [online]. [cit. 2015-03-03]. Volume 13, Issue 2, February 2009. Pages 318-345, ISSN 1364-0321. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1364032107001402>
- [3] OSTRÝ M. *Využití akumulace tepla při změnách skupenství v budovách*. [online]. [cit. 2015-04-06]. Dostupné z: <http://www.vutium.vutbr.cz/tituly/pdf/ukazka/978-80-214-4697-7.pdf>
- [4] *Firemní literatura CRISTOPIA*. <http://www.cristopia.com>
- [5] *Firemní literatura UNICHTERM*. <http://www.coolstar.cz>
- [6] BAHR J. *Využití skupenských přeměn teplonosných látek pro zvyšování efektivnosti soustav TZB*. Brno 2010. Disertační práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta stavební, Ústav technických zařízení budov.
- [7] GSCHWANDER S., LAZARO A., F. CAZEZA L., GÜNTHER E., FOIS M., CHUI J. *Development of a Test-Standard for PCM and TCM Characterization, Part 1 Characterization of Phase Change Materials*. [online]. [cit. 2015-05-03]. Dostupné z: http://www.iea-eces.org/files/a4.3.a2_appendix_wga2_1.pdf
- [8] GÜNTHER E., HIEBLER S., MEHLING H., REDLICH R. *Enthalpy of Phase Change Materials as a Function of Temperature: Required Accuracy and Suitable Measurement Methods*. [online]. [cit. 2015-05-03]. Dostupné z: <http://link.springer.com/article/10.1007%2Fs10765-009-0641-z>
- [9] KARATHIA S. F. *Analysis of thermal properties of phase change materials (PCM) using differential scanning calorimeter (DSC)*. [online]. [cit. 2015-05-03]. Dostupné z: <http://repositori.udl.cat/bitstream/handle/10459.1/45827/Sheth.pdf?sequence=4>
- [10] SANDNES B. *The physics and the chemistry of the heat pad*. Department of Physics, University of Oslo. [online]. [cit. 2015-04-01]. Dostupné z: http://www.researchgate.net/profile/Bjornar_Sandnes/publication/216753609_The_physics_and_the_chemistry_of_the_heat_pad/links/08ab0687af9b6f193a51d93a.pdf
- [11] VÍCHA V., FORMÁNEK P. *Heat Pack*. [online] [cit. 2015-04-06]. Dostupné z: http://vnuf.cz/papers/11_25_Vicha.pdf
- [12] OSTRÝ M. *PCM solutions*. [online]. [cit. 2015-04-12]. Dostupné z: <http://pcm.solutions/pcm-2/pcm/3/>
- [13] RAGASOVÁ I. *Krystalizace v podchlazeném vodném roztoku sacharózy*. Pardubice,

2012. Diplomová práce. Univerzita Pardubice, Technická fyzikální chemie. [online]. [cit 2015-04-12]. Dostupné z:
http://dspace.upce.cz/bitstream/10195/46233/3/RagasovaI_Krystalizace_v_podchlazenem_JS_2012.pdf
- [14] GÜNTHER E., HIEBLER S., MEHLING H. *Determination of the heat storage capacity of PCM and PCM-Objects as function of temperature*. [online]. [cit 2015-05-02]. Dostupné z:
http://intra.web.stockton.edu/eyos/energy_studies/content/docs/FINAL_PAPERS/11B-2.pdf
- [15] Wikipedia. *Eutektikum*. [online]. [cit. 2015-04-11]. Dostupné z:
<http://cs.wikipedia.org/wiki/Eutektikum>
- [16] ZAVORALOVÁ P. *PCM ve stavebnictví Díl 1: Základní charakteristiky PCM*. [online] [cit. 2015-03-12]. Dostupné z: <http://stavba.tzb-info.cz/izolace-strechy-fasady/7360-pcm-ve-stavebnictvi-dil-1-zakladni-charakteristiky-pcm>
- [17] *Microtek laboratories Inc*. Dostupné z: <http://www.microteklabs.com/>
- [18] *Micro-encapsulated phase-changing material*. [online]. [cit 2015-03-19]. Dostupné z:
<http://designsociety.dk/2013/05/09/micro-encapsulated-phase-changing-material/>
- [19] *RAL- Gütezeichen*. [online]. [cit. 2015-04-17]. Dostupné z: <http://www.pcm-ral.de/en/homepage.html>

Seznam příloh

Příloha A - Vzorový protokol.....	50
-----------------------------------	----

Příloha A - Vzorový protokol

	Předmět:			
	Jméno:		Tomáš Mareček, 152867	
	Ročník:	3	Měřeno dne:	15.4.2015
Spolupracovali:				
Název úlohy:	Měření PCM			

Úkol měření

- 1) Měření zahřívacích vzorků.
 - a) Určete tepelnou kapacitu kalorimetru.
 - b) Určete množství tepla uvolněného zahřívacími vzorky při vybíjení a naměřené hodnoty vyneste do grafu.
 - c) Určete množství tepla přijatého zahřívacími vzorky při nabíjení a určete tepelné ztráty během nabíjení. Naměřené hodnoty vyneste do grafu.
 - d) Spočítejte účinnost zahřívacích vzorků.
 - e) Měření zhodnoťte.
- 2) Měření akumulacních jednotek.
 - a) Určete tepelnou kapacitu kalorimetru, pokud k měření použijete jiný kalorimetr, než v předchozím měření.
 - b) Určete množství tepelné energie uvolněné akumulacními jednotkami při vybíjení a naměřené hodnoty vyneste do grafu.
 - c) Naměřená data vyhodnoťte a srovnajte schopnost akumulace tepla akumulacní jednotky se schopností akumulace tepla vodou při stejném teplotním rozdílu mezi stavem nabití a vybití.

Teoretický rozbor

PCM (Phase Change Materials) jsou látky se skupenskou změnou a využívají k akumulaci tepelné energie latentní i citelné teplo. Latentní teplo je velké množství tepelné energie, které je uvolněné nebo pohlceno v průběhu fázové přeměny. Tento děj se pro daný materiál uskutečňuje za konstantní teploty. Nejvyužívanější metoda pro skladování tepelné energie je pevná-kapalná změna fáze. Změna objemu se u této fázové změny pro většinu materiálů pohybuje kolem 10 %.

Tisíce různých materiálů a sloučenin byly testovány pro využití jako PCM v posledních

desetiletích. Nejznámější a zároveň nejvyužívanější látka, která se jako PCM využívá přes 2000 let je voda. Základní rozdělení PCM je na eutektika, anorganické látky a organické látky. Eutektika využívaná jako PCM jsou směsi vody a soli s teplotou tání nižší než 0 °C. Anorganické látky pokrývají široký rozsah teplot tání, ale jejich hlavní nevýhodou je materiálová kompatibilita, protože mohou způsobit korozi u kovů. Anorganické látky se dále dělí na hydráty solí, soli a kovy. Organické látky pokrývají rozsah teplot tání od 0 °C do 200 °C a dále se dělí na parafíny, mastné kyseliny a cukerné alkoholy. Nejčastější problémy PCM jsou fázová separace, podchlazení a nízká tepelná vodivost. Tyto problémy se především řeší přidáváním různých aditiv.

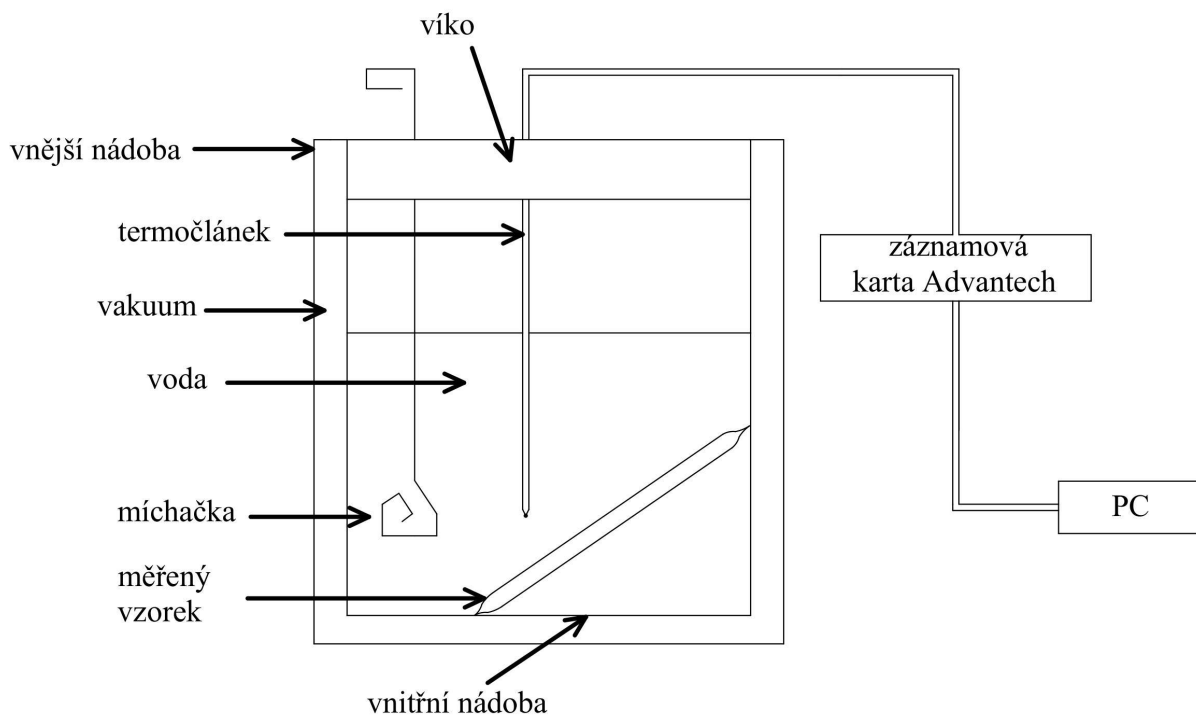
Běžně používané PCM jsou dostupné v rozsahu teplot od -40 °C do 120 °C. Využívají se ve stavebnictví, akumulacích nádrží, textilním průmyslu a mnoha dalších odvětvích. Většina těchto PCM je založena na hydrátech solí, parafínech nebo eutektikách.

K měření jsou k dispozici čtyři druhy vzorků. Dva zahřívací vzorky, jeden ve tvaru kruhu s průměrem 11,5 cm a druhý ve tvaru obdélníku s rozměry 13 × 9 cm. Další dva vzorky jsou akumulacní jednotky COOLSTAR-B65-A a COOLSTAR-B-65 B s teplotami tání 65 °C. První akumulacní jednotka je složená ze směsi dusičnanů, druhá ze směsi parafínů. Proti podchlazení a fázové separaci jsou do obou jednotek přidána různá aditiva.

Zahřívací vzorek se skládá z podchlazené kapaliny, kovové destičky a obalu. Látka uvnitř se nazývá octan sodný, který má teplotu tání 58 °C. Jedná se o hydrát soli, který je možné podchladiť na pokojovou teplotu. Ke spuštění krystalizace slouží spouštěč. Nejběžnější spouštěč je dutá kovová destička. Funguje tak, že uchovává částice krystalizačních jader při změně z pevné fáze na kapalnou fázi. Tato jádra jsou izolována ve spouštěči i během podchlazení kapalnou fázi. Při mechanické manipulaci se spouštěčem se dostanou krystalizační jádra do podchlazené kapaliny a spustí homogenní nukleaci.

Schéma měření

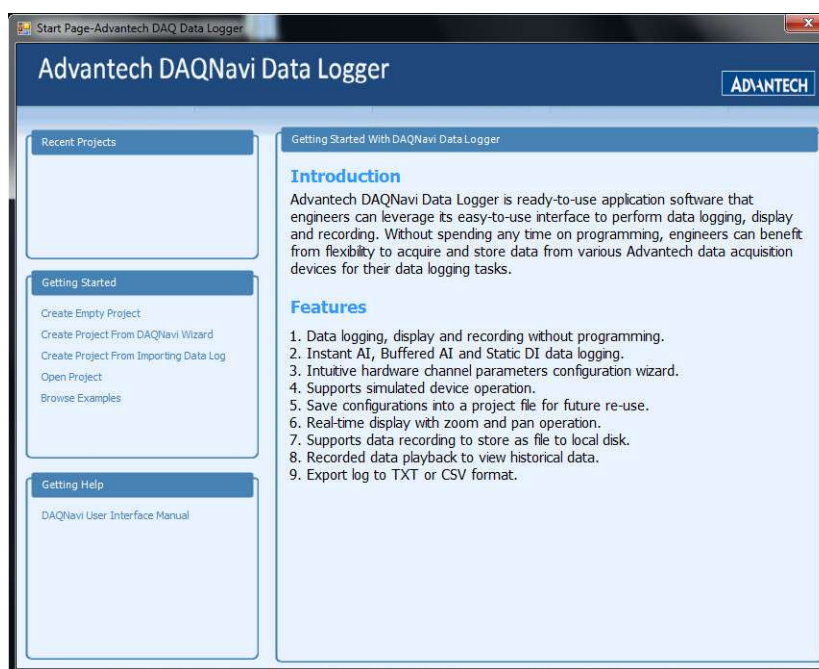
Přibližné schéma měření je naznačeno na obr. A.1. Pro měření využijte směšovací kalorimetr a termočlánek. Termočlánek připojte na svorky AI0+ a AI0- záznamové karty Advantech. Pro záznam a export naměřených hodnot slouží program Data Logger nainstalovaný na počítači.



Obr. A.1: Přibližné schéma měření

Nastavení programu Data Logger

- 1) Spustíte program Data Logger a zvolíte z nabídky Create Empty Project (obr. A.1).



Obr. A.2: Nastavení programu Data Logger

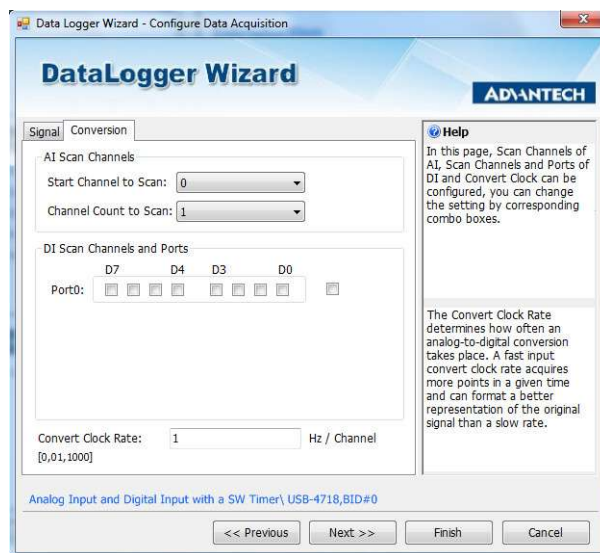
- 2) Z horní lišty klikněte na Add Acquisition.

- 3) Následně vyberte Analog Input and Digital Input with a SW Timer a klikněte na next.
- 4) Vyberte USB-4718, BID # 0 a klikněte na next.
- 5) Na kanálu 0 změňte Value Range type na T/C J type (obr. A.3) a klikněte na next.



Obr. A.3: Nastavení programu Data Logger

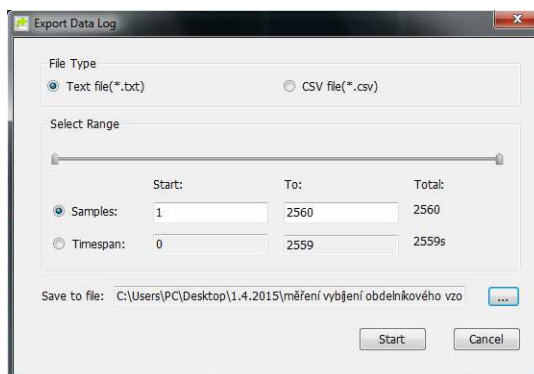
- 6) U DI Scan Channels and Ports zrušte zaškrtnutí všech portů a Convert Clock Rate nastavte na 1 Hz/Channel (obr. A.4). Klikněte na tlačítko Finish.



Obr. A.4: Nastavení programu Data Logger

- 7) V horní liště vyberte Acquisition a v rozbalovacím menu zaškrtněte Enable Record.
- 8) Pro start záznamu naměřených hodnot termočlánkem, klikněte v horní liště na Start Acquisition.
- 9) Pro ukončení záznamu hodnot klikněte na Stop Acquisition.

- 10) Pro export hodnot z programu Data Logger vyberte v horní liště Export Data Log, z nabídky zvolte Text file a v nabídce Samples vyberte všechny vzorky. Následně zadejte místo uložení souboru a klikněte na tlačítko Start (obr. A.5).



Obr. A.5: Nastavení programu Data Logger

Postup měření

- 1) Měření zahřívacích vzorků.
 - a) Určete tepelnou kapacitu kalorimetru.
 - b) Do kalorimetru nalijte 1 kg vody o pokojové teplotě, nechte několik minut ustálit a následně ohněte kovový plíšek v zahřívacím vzorku a vložte jej do vody. Pomocí programu Data Logger zaznamenávejte naměřené teploty po dobu 30 minut.
 - c) Určete jaké teplo uvolnil zahřívací vzorek při vybíjení.
 - d) Do kalorimetru nalijte 1 kilogram vody o teplotě kolem 90 °C. (Při vyšších teplotách vody klesá její hustota, proto je nutné nalít kilogram, nikoli litr). Nechte několik minut ustálit a vložte do kalorimetru vybitý zahřívací vzorek. Pomocí programu Data Logger zaznamenávejte naměřené teploty po dobu 30 minut.
 - e) Stejný postup (a–d) opakujte pro druhý vzorek.
 - f) Do kalorimetru nalijte přibližně stejný objem vody jako se zahřívacím vzorkem (jedná se o přibližně 1,15 kg vody) o teplotě kolem 90 °C a nechte několik minut ustálit. Následně pomocí programu Data Logger zaznamenávejte naměřené teploty po dobu 60 minut. Toto měření slouží k určení tepelných ztrát, které vznikají během nabíjení.
 - g) Určete množství tepelných ztrát při nabíjení a množství tepla, které spotřebuje samotný zahřívací vzorek na nabití.
 - h) Do grafu vyneste naměřené hodnoty a přiložte tabulku vybraných naměřených hodnot.
 - i) Určete účinnost zahřívacích vzorků a měření zhodnoťte.
- 2) Měření akumulacních jednotek.
 - a) Určete tepelnou kapacitu kalorimetru, pokud použijete jiný kalorimetr.
 - b) Vložte akumulacní jednotku do vody o teplotě kolem 90 °C a počkejte minimálně 30 minut, než se akumulacní jednotka nabije.
 - c) Zaznamenejte si teplotu vody, na kterou jste akumulacní jednotku nabily a vložte jí do studené vody o hmotnost 1 kg.

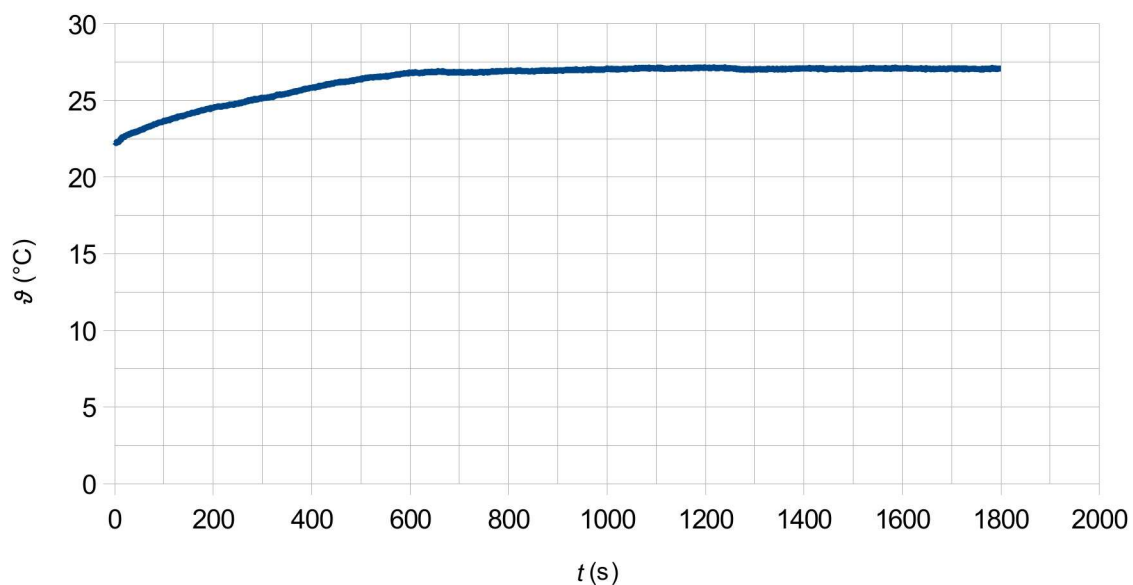
- d) Zaznamenávejte naměřené teploty při vybíjení akumulční jednotky pomocí programu Data Logger minimálně po dobu 30 minut a naměřené hodnoty vynesete do grafu a přiložte tabulku vybraných naměřených hodnot.
- e) Opakujte body zadání (a–d) pro druhou akumulční jednotku.
- f) Spočítejte množství tepla uvolněného akumulční jednotkou a srovnajte její schopnost akumulovat teplo s vodou při stejném teplotním rozdílu mezi nabitím a vybitím.
- g) Měření zhodnoťte.

Měření zahřívacích vzorků

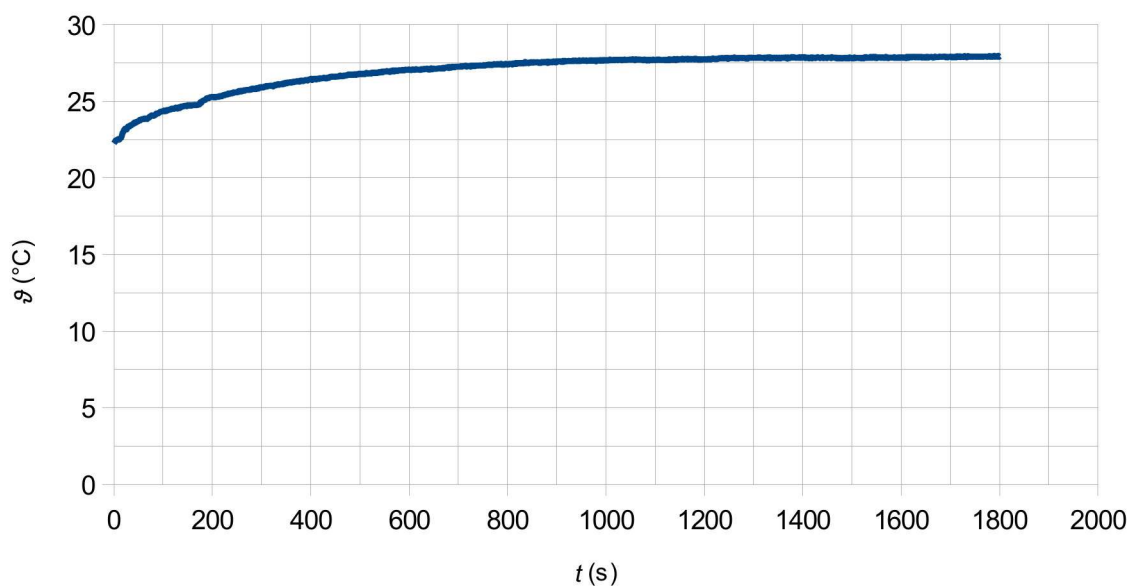
Tab. A.1: Vybrané naměřené hodnoty

Čas (s)	Vybíjení kruhového vzorku (°C)	Vybíjení obdélníkového vzorku (°C)	Nabíjení kruhového vzorku (°C)	Nabíjení obdélníkového vzorku (°C)
0	22,3	22,24	89,16	88,88
10	22,36	22,52	88,7	88,49
20	22,62	23,06	88,2	87,93
40	22,89	23,52	87,59	87,31
60	23,14	23,84	86,77	86,74
90	23,55	24,21	85,71	86,02
130	23,93	24,55	84,81	85,17
180	24,37	25,02	83,71	84,32
250	24,78	25,57	82,66	83,15
330	25,38	26,06	81,78	82,34
420	25,95	26,51	81,07	81,17
520	26,52	26,83	80,6	80,31
630	26,83	27,1	80,35	79,55
740	26,83	27,31	80,12	79,05
870	26,97	27,55	79,91	78,78
1000	27,08	27,65	79,81	78,5
1200	27,13	27,74	79,53	78,16
1400	27,07	27,85	79,29	77,89
1600	27,1	27,85	79,07	77,56
1800	27,07	27,92	78,88	77,29

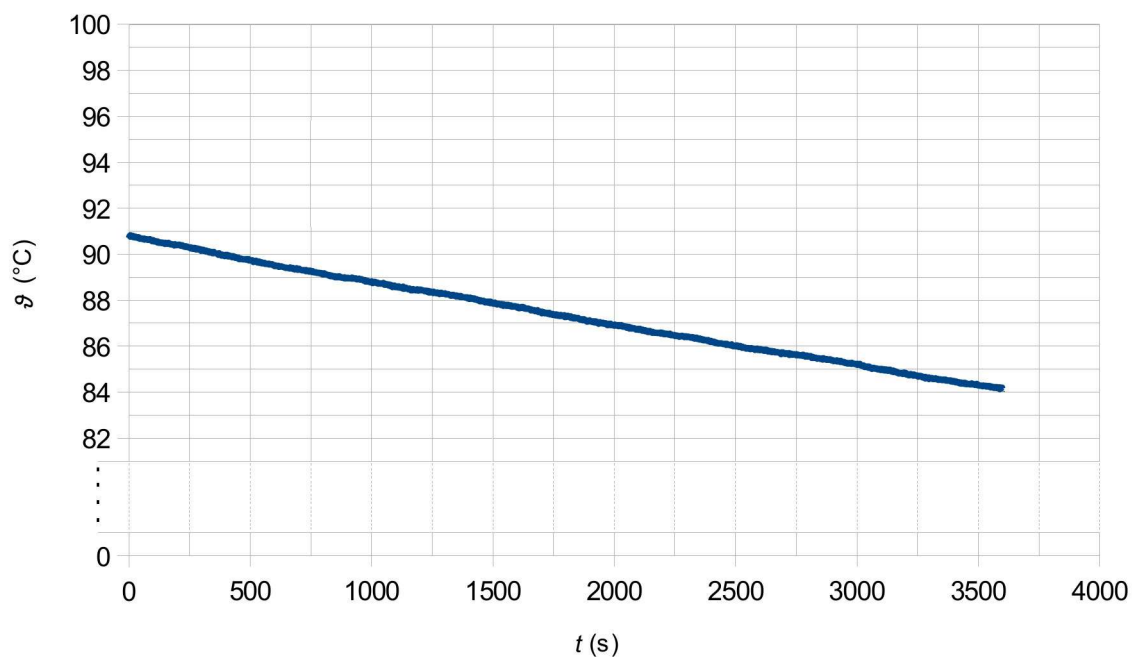
Grafické závislosti



Obr. A.6: Graf vybíjení kruhového zahřívacího vzorku

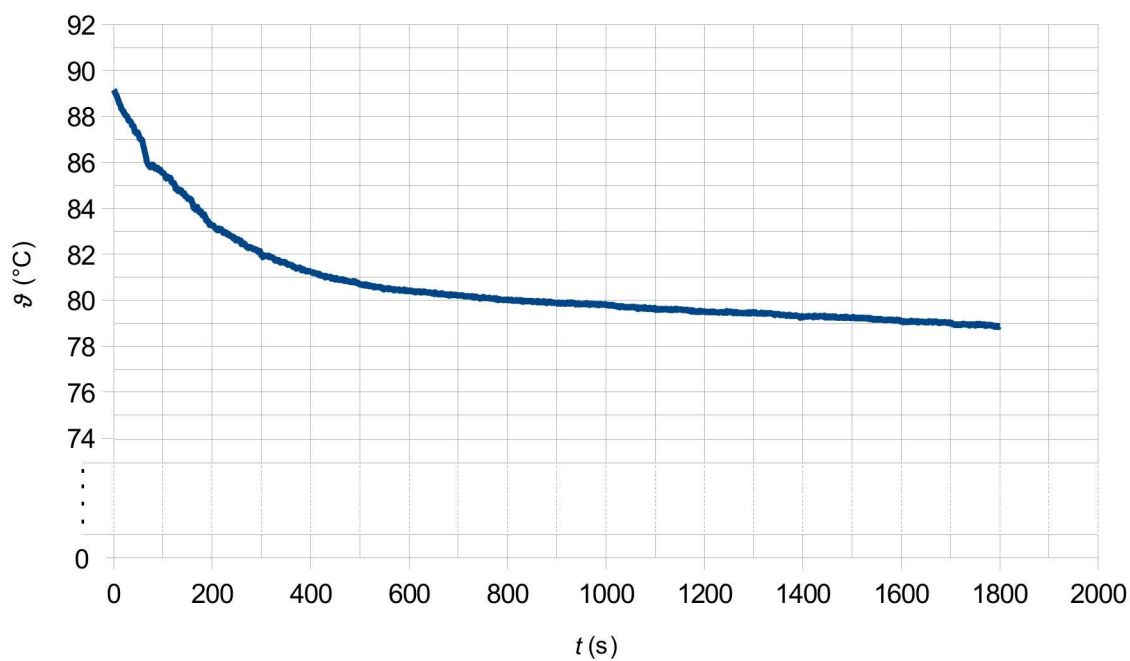


Obr. A.7: Graf vybíjení obdélníkového zahřívacího vzorku

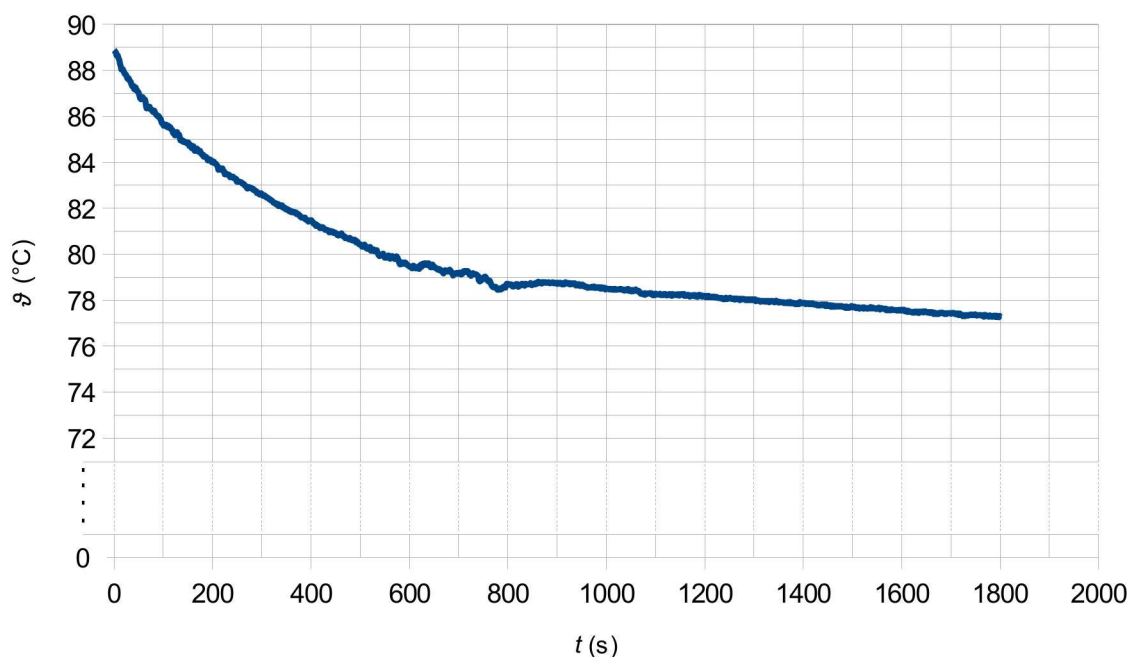


Obr. A.8: Graf poklesu teploty v kalorimetru

Rovnice ztrát: $\vartheta(t) = -0,001837 \cdot t + 90,654326$



Obr. A.9: Graf nabíjení kruhového zahřívacího vzorku



Obr. A.10: Graf nabíjení obdélníkového zahřívacího vzorku

Výpočty

Určení tepelné kapacity kalorimetru

Pro určení tepelné kapacity kalorimetru využijeme kalorimetrickou rovnici (rovnice A.1). Při rozdílu teplot můžeme předpokládat $\Delta T \approx \Delta \vartheta$, proto můžeme dosazovat v jednotkách $^{\circ}\text{C}$. Protože při vyšších teplotách vody klesá její hustota, je nutné vodu vážit. Do kalorimetru nalijeme vodu o hmotnosti m_1 a necháme ji v kalorimetru několik minut ustálit. Poté změříme její teplotu ϑ_1 . Následně přilijeme do kalorimetru vodu o hmotnosti m_2 a teplotě ϑ_2 . Po ustálení změříme výslednou teplotu v kalorimetru ϑ .

$$m_2 \cdot c_1 \cdot (\vartheta_2 - \vartheta) = m_1 \cdot c_1 \cdot (\vartheta - \vartheta_1) + C_1 \cdot (\vartheta - \vartheta_1) \quad (\text{A.1})$$

$$C_1 = \frac{m_2 \cdot c_1 \cdot (\vartheta_2 - \vartheta) - m_1 \cdot c_1 \cdot (\vartheta - \vartheta_1)}{\vartheta - \vartheta_1}$$

$$C_1 = \frac{0,404 \cdot 4180 \cdot (53 - 33,7) - 0,662 \cdot 4180 \cdot (33,7 - 23)}{33,7 - 23} = 278,85 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

kde	C_1	tepelná kapacita kalorimetru ($\text{J} \cdot \text{K}^{-1}$)
	m_2	hmotnost vody o vyšší teplotě (kg)
	c_1	měrná tepelná kapacita vody ($\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}$)
	ϑ_2	teplota vody o vyšší teplotě ($^{\circ}\text{C}$)
	ϑ	teplota vody po ustálení ($^{\circ}\text{C}$)

m_1	hmotnost vody o nižší teplotě (kg)
ϑ_1	teplota vody o nižší teplotě (°C)

Vybíjení kruhového zahřívacího vzorku

$$Q_{v1} = m_3 \cdot c_1 \cdot (\vartheta_4 - \vartheta_3) + C_1 \cdot (\vartheta_4 - \vartheta_3) \quad (\text{A.2})$$

$$Q_{v1} = 1 \cdot 4180 \cdot (27,07 - 22,3) + 278,85 \cdot (27,07 - 22,3) = 21268,71 \text{ J}$$

kde	Q_{v1}	teplo uvolněné kruhovým zahřívacím vzorkem (J)
	m_3	hmotnost vody (kg)
	ϑ_4	teplota vody na konci měření (°C)
	ϑ_3	teplota vody na začátku měření (°C)

Vybíjení obdélníkového zahřívacího vzorku

$$Q_{v2} = m_3 \cdot c_1 \cdot (\vartheta_6 - \vartheta_5) + C_1 \cdot (\vartheta_6 - \vartheta_5) \quad (\text{A.3})$$

$$Q_{v2} = 1 \cdot 4180 \cdot (27,92 - 22,24) + 278,85 \cdot (27,92 - 22,24) = 25326,27 \text{ J}$$

kde	Q_{v2}	teplo uvolněné obdélníkovým zahřívacím vzorkem (J)
	ϑ_6	teplota vody na konci měření (°C)
	ϑ_5	teplota vody na začátku měření (°C)

Ztráty v kalorimetru

Rovnice ztrát z obr. A.8 je lineární a její tvar je následující.

$$\vartheta(t) = -0,001837 \cdot t + 90,654326 \quad (\text{A.4})$$

Pro určení poklesu teploty ji upravíme na tvar.

$$\vartheta_{ztr} = 0,001837 \cdot t \quad (\text{A.5})$$

Vzhledem k tomu, že obě měření probíhala po dobu 30 minut dosadíme za $t = 1800$.

$$\vartheta_{ztr} = 0,001837 \cdot 1800 = 3,31 \text{ } ^\circ\text{C}$$

Pokles teploty vody v kalorimetru za 30 minut je $\vartheta_{ztr} = 3,31 \text{ } ^\circ\text{C}$. Nyní můžeme určit tepelné ztráty.

$$Q_{ztr} = m_4 \cdot \vartheta_{ztr} \cdot c_1 + C_1 \cdot \vartheta_{ztr} \quad (\text{A.6})$$

$$Q_{ztr} = 1,15 \cdot 3,31 \cdot 4180 + 278,85 \cdot 3,31 = 16834,16 \text{ J}$$

kde	Q_{ztr}	tepelné ztráty při nabíjení vzorků (J)
	m_4	hmotnost vody (kg)
	ϑ_{ztr}	pokles teploty vody v kalorimetru ($^\circ\text{C}$)

Nabíjení kruhového zahřívacího vzorku

$$Q_{pl} = m_3 \cdot c_1 \cdot (\vartheta_8 - \vartheta_7) + C_1 \cdot (\vartheta_8 - \vartheta_7) - Q_{ztr} \quad (\text{A.7})$$

$$Q_{pl} = 1 \cdot 4180 \cdot (89,16 - 78,88) + 278,85 \cdot (89,16 - 78,88) - 16834,16 = 29002,82 \text{ J}$$

kde	Q_{pl}	teplo přijaté kruhovým zahřívacím vzorkem (J)
	ϑ_8	teplota vody na začátku měření ($^\circ\text{C}$)
	ϑ_7	teplota vody na konci měření ($^\circ\text{C}$)

Nabíjení obdélníkového zahřívacího vzorku

$$Q_{p2} = m_3 \cdot c_1 \cdot (\vartheta_{10} - \vartheta_9) + C_1 \cdot (\vartheta_{10} - \vartheta_9) - Q_{ztr} \quad (\text{A.8})$$

$$Q_{p2} = 1 \cdot 4180 \cdot (88,88 - 77,29) + 278,85 \cdot (88,88 - 77,29) - 16834,16 = 34843,91 \text{ J}$$

kde	Q_{p2}	teplo přijaté obdélníkovým zahřívacím vzorkem (J)
	ϑ_{10}	teplota vody na začátku měření ($^\circ\text{C}$)
	ϑ_9	teplota vody na konci měření ($^\circ\text{C}$)

Srovnání obou vzorků

Tab. A.2: Srovnání obou vzorků

Typ vzorku	Hmotnost vzorku (g)	Teplo přijaté při nabíjení (J)	Teplo uvolněné při vybíjení (J)	Účinnost (%)
kruhový zahřívací vzorek	115	29002,82	21268,71	73,33
obdélníkový zahřívací vzorek	128	34843,91	25326,27	72,68

Dle tabulky je jasné, že zahřívací vzorek s vyšší hmotností uvolnil i přijal více tepla. Příklad výpočtu účinnosti pro kruhový zahřívací vzorek.

$$\eta = \frac{Q_{vl}}{Q_{pl}} \cdot 100 \quad (\text{A.9})$$

$$\eta = \frac{21268,71}{29002,82} \cdot 100 = 73,3 \%$$

kde η účinnost zahřívacího vzorku (%)

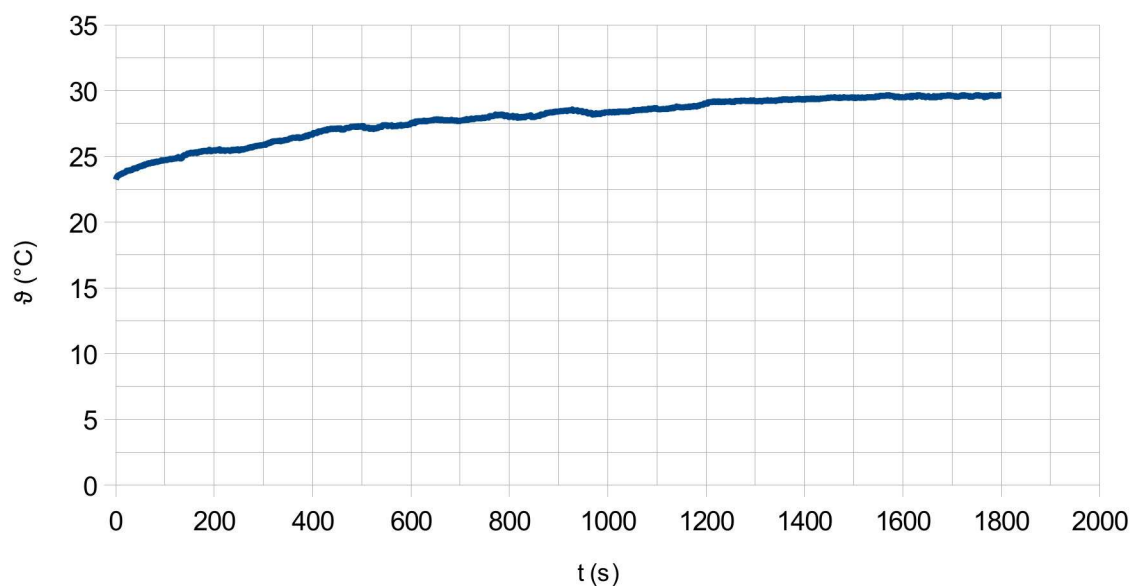
Měření akumulčních jednotek

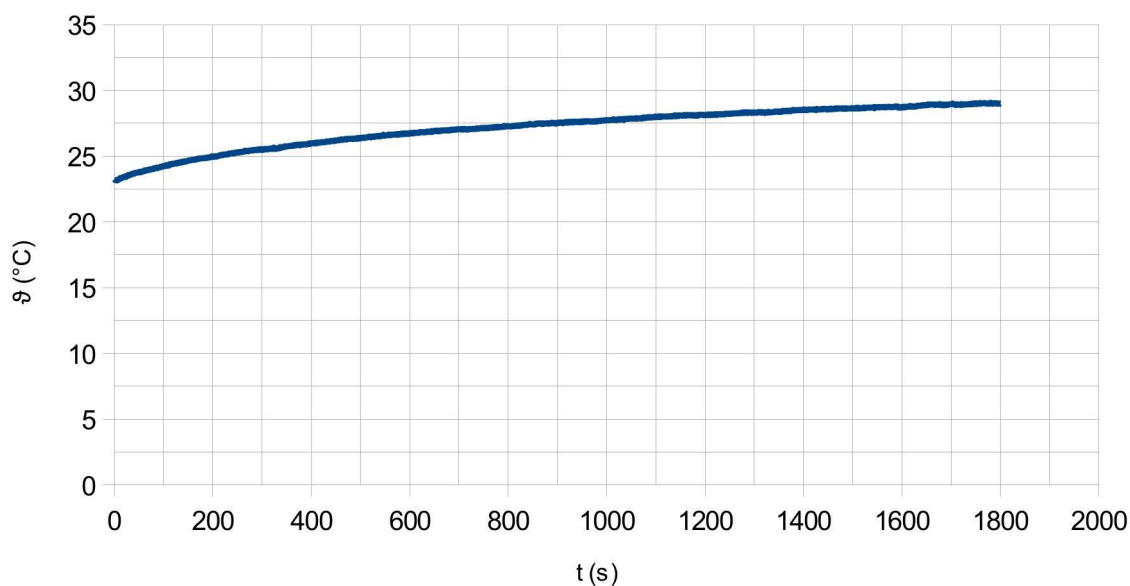
Tab. A.3: Vybrané naměřené hodnoty

Čas (s)	Akumulční jednotka B65-A (°C)	Akumulční jednotka B65-B (°C)
0	23,22	23,25
10	23,63	23,24
20	23,82	23,41
40	24,1	23,66
60	24,35	23,85
90	24,64	24,13
130	24,9	24,48
180	25,43	24,84
250	25,45	25,29
330	26,15	25,58
420	26,95	26,03

Tab. A.3: Naměřené hodnoty - pokračování tabulky

Čas (s)	Akumulační jednotka B65-A (°C)	Akumulační jednotka B65-B (°C)
520	27,15	26,49
630	27,7	26,84
740	27,91	27,11
870	28,2	27,47
1000	28,36	27,75
1200	29	28,14
1400	29,37	28,53
1600	29,49	28,73
1800	29,65	29

Grafické závislosti*Obr. A.11: Graf vybíjení akumulční jednotky B65-A*



Obr. A.12: Graf vybíjení akumulční jednotky B65-B

Výpočty

Určení tepelné kapacity kalorimetru

Protože jsem pro měření použil jiný kalorimetr, je nutné, určit znovu tepelnou kapacitu kalorimetru.

$$C_2 = \frac{m_6 \cdot c_1 \cdot (\vartheta_{13} - \vartheta_{11}) - m_5 \cdot c_1 \cdot (\vartheta_{11} - \vartheta_{12})}{\vartheta_{11} - \vartheta_{12}} \quad (\text{A.10})$$

$$C_2 = \frac{0,5 \cdot 4180 \cdot (60,94 - 40,65) - 0,5 \cdot 4180 \cdot (40,65 - 22,78)}{40,65 - 22,78} = 283,03 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

kde	C_2	tepelná kapacita kalorimetru ($\text{J} \cdot \text{K}^{-1}$)
	m_6	hmotnost vody o vyšší teplotě (kg)
	ϑ_{13}	teplota vody o vyšší teplotě ($^{\circ}\text{C}$)
	ϑ_{11}	teplota vody po ustálení ($^{\circ}\text{C}$)
	m_5	hmotnost vody o nižší teplotě (kg)
	ϑ_{12}	teplota vody o nižší teplotě ($^{\circ}\text{C}$)

Vybíjení akumulční jednotky B65-A

$$Q_{v,3} = m_3 \cdot c_1 \cdot (\vartheta_{15} - \vartheta_{14}) + C_2 \cdot (\vartheta_{15} - \vartheta_{14}) \quad (\text{A.11})$$

$$Q_{v,3} = 1 \cdot 4180 \cdot (29,65 - 23,22) + 283,03 \cdot (29,65 - 23,22) = 28697,28 \text{ J}$$

kde	Q_{v3}	teplo uvolněné při vybíjení akumulární jednotky B65-A (J)
	ϑ_{15}	teplota vody na konci měření (°C)
	ϑ_{14}	teplota vody na začátku měření (°C)

Vybíjení akumulární jednotky B65-B

$$Q_{v4} = m_3 \cdot c_1 \cdot (\vartheta_{17} - \vartheta_{16}) + C_2 \cdot (\vartheta_{17} - \vartheta_{16}) \quad (\text{A.12})$$

$$Q_{v4} = 1 \cdot 4180 \cdot (29 - 23,25) + 283,03 \cdot (29 - 23,25) = 25662,42 \text{ J}$$

kde	Q_{v4}	teplo uvolněné při vybíjení akumulární jednotky B65-B (J)
	ϑ_{17}	teplota vody na konci měření (°C)
	ϑ_{16}	teplota vody na začátku měření (°C)

Srovnání akumulace tepelné akumulárních jednotek a vody

Rozhodl jsem se srovnat akumulární jednotky s vodou o stejném objemu. Objem obou akumulárních jednotek je přibližně 250 ml. Pokud zanedbáme změnu hustoty vody při vyšších teplotách a předpokladu $\rho_{\text{vody}} = 1000 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$, můžeme vzorky srovnat s 0,25 kg vody. Akumulární jednotka B65-A byla nabitá na teplotu $\vartheta_{18} = 70,12 \text{ °C}$ a kompletně vybitá při teplotě $\vartheta_{15} = 29,65 \text{ °C}$. Akumulární jednotka B65-B byla nabitá na teplotu $\vartheta_{19} = 71,14 \text{ °C}$ a vybitá při teplotě $\vartheta_{17} = 29 \text{ °C}$. Proto můžeme teoreticky porovnat jejich schopnost akumulovat tepelnou energii s vodou.

Akumulace citelného tepla vodou za stejného teplotního rozdílu mezi stavem nabito a vybito jako u akumulární jednotky B65-A.

$$Q_{w1} = m_7 \cdot c_1 \cdot (\vartheta_{18} - \vartheta_{15}) \quad (\text{A.13})$$

$$Q_{w1} = 0,25 \cdot 4180 \cdot (70,12 - 29,65) = 42291,15 \text{ J}$$

kde	Q_{w1}	citelné teplo akumulované vodou (J)
	m_7	předpokládaná hmotnost vody (kg)
	ϑ_{18}	teplota vody při nabití (°C)
	ϑ_{15}	teplota vody při vybití (°C)

Akumulace citelného tepla vodou za stejného teplotního rozdílu mezi stavem nabito a vybito jako u akumulární jednotky B65-B.

$$Q_{w2} = m_7 \cdot c_1 \cdot (\vartheta_{19} - \vartheta_{17}) \quad (\text{A.14})$$

$$Q_{w2} = 0,25 \cdot 4180 \cdot (71,14 - 29) = 44036,3 \text{ J}$$

kde	Q_{w2}	citelné teplo akumulované vodou (J)
	ϑ_{19}	teplota vody při nabití (°C)
	ϑ_{17}	teplota vody při vybití (°C)

Tab. A.4: Srovnání akumulčních jednotek s vodou

Typ vzorku	Hmotnost vzorku (g)	Objem vzorku (l)	Teplo uvolněné akumulčními jednotkami (J)	Teplo uvolněné vodou při stejném teplotním rozdílu (J)
Akumulační jednotka B65-A	347	0,25	28697,28	42291,15
Akumulační jednotka B65-B	180	0,25	25662,42	44036,3

Závěr:

Z grafů pro zahřívací vzorky je patrné, že při nabíjení i vybíjení dochází k největším změnám teploty během prvních 10 minut měření. Je nutné vzorky nabíjet i vybíjet delší dobu, aby došlo ke kompletní fázové změně. Kruhový zahřívací vzorek uvolnil při vybíjení 21268,71 J, druhý obdélníkový zahřívací vzorek uvolnil při vybíjení 25326,27 J. Účinnost zahřívacích vzorků vyšla pro oba typy přibližně 73 %. To znamená, že při podchlazení zahřívacího vzorku je část latentního tepla spotřebována k ohřátí na teplotu tání a také, že po fázové změně se zahřívací vzorek dále ohřívá citelným teplem na teplotu vody v kalorimetru.

Akumulační jednotka B65-A uvolnila při vybíjení 28697,28 J, druhá akumulční jednotka B65-B uvolnila při vybíjení 25662,42 J. Při porovnání akumulčních jednotek s vodou je patrné, že při rozdílu teplot mezi nabitím a vybitím přibližně 40 °C, je mnohem účinnější skladovat tepelnou energii pomocí citelného tepla vody. Měřené akumulční jednotky mohou být účinnější než voda při akumulaci tepelné energie v menších teplotních rozdílech, při kterých však proběhne jejich fázová změna. Další možnou příčinou jejich schopnosti malé akumulace tepelné energie může být i jejich možné opotřebení důsledkem staří.