

Факултет инжењерских наука Универзитета у Крагујевцу

Душан С. Минић
Складиштење топлотне енергије

Завршни рад

Крагујевац, 2014

Факултет инжењерских наука Универзитета у Крагујевцу



Назив студијског програма: Машинско инжењерство

Ниво студија: Основне академске студије

Модул: Енергетика и процесна техника

Предмет: Пренос топлоте и масе

Број индекса: 200/2009

Душан (Славиша) Минић
Складиштење топлотне енергије

Завршни рад

Комисија за преглед и одбрану:

1. Др Небојша Лукић, ред.проф. - ментор

2.

Датум одбране: _____

3.

Оцена: _____

У оквиру овог завршног рада кандидат треба да опише начине за складиштење соларне енергије у виду топлотне енергије. Да изврши детаљан опис складишта осетљиве топлоте и складишта латентне топлоте са акцентом на њихов рад и медијуме који се користе за складиштење топлоте. На крају, кандидат треба да донесе закључке на основу описа система, који су највише исплативи и енергетски најефикаснији.

Препоручена литература:

1. H.P. Garg, s. C. Mullick, A. K. Bhargava – Solar Thermal Energy Storage, Springer Science & Business Media, 1985
2. John A. Duffie, William A. Beckman - Solar Engineering of Thermal Processes, A Wiley-interscience, 1991

Крагујевац, 2013.

ментор:
Проф. Др Небојша Лукић

Резиме:

У оквиру овог завршног рада описани су начини за складиштење соларне енергије у виду топлотне енергије. Дат је детаљан опис складишта осетљиве топлоте и складишта латентне топлоте са акцентом на њихов рад и медијуме који се користе за складиштење топлоте. На крају, на основу описа система, донесени су закључци који су системи највише исплативи и енергетски најефикаснији.

Кључне речи:

Соларна енергија, Топлотна складишта, Осетљива топлота, Латентна топлота

Abstract:

The ways of solar heat energy storage have been presented in this B.Sc. thesis. A full description of sensible heat and latent heat storage has been given with an acent on their performance and the media used in heat storage. Finally, based on the system description, conclusions have been made on the most cost-effective and energetically most effective systems.

Keywords:

Solar energy, Thermal storage, Sensible heat, Latent heat

САДРЖАЈ

1 УВОД.....	5
2 СКЛАДИШТА СЕНЗИБИЛНЕ ТОПЛОТЕ.....	7
2.1 Складишта сензибилне топлоте и типови пуњења.....	8
2.2 Складишни медији осетљиве топлоте	11
2.2.1 Складиштење течним медијима	11
2.2.2 Складиштење са чврстим медијима.....	13
2.2.3 Складиштење са двоструким медијима	15
2.3 Мешовито течно складиште	15
2.4. Слојевито течно складиштење	23
2.5 Контејнери за складиштење воде.....	26
2.6 Складишни системи са насутим слојем.....	30
3 СКЛАДИШТА ЛАТЕНТНЕ ТОПЛОТЕ.....	32
3.1 Фазно променљиви материјали (PCM)	36
3.1.1 Чврсто – чврсте транзиције	36
3.1.2 Чврсто – течне трансформације	37
3.1.3 Хидрати соли	38
3.1.4 Друга неорганска једињења.....	39
3.1.5 Парафини.....	41
3.1.6 Непарафинске органске чврсте супстанце	41
3.2 Избор PCM - а.....	43
3.3 Складиштење у хидратима соли	45
3.3.1 Нуклеација и кристализација.....	45
3.4 Складиштење у парафинима	46
4 ПОРЕЂЕЊЕ РАЗЛИЧИТИХ ТИПОВА ЕНЕРГЕТСКИХ СКЛАДИШТА.....	51
5 ЗАКЉУЧАК	52
6 ЛИТЕРАТУРА	53

1 УВОД

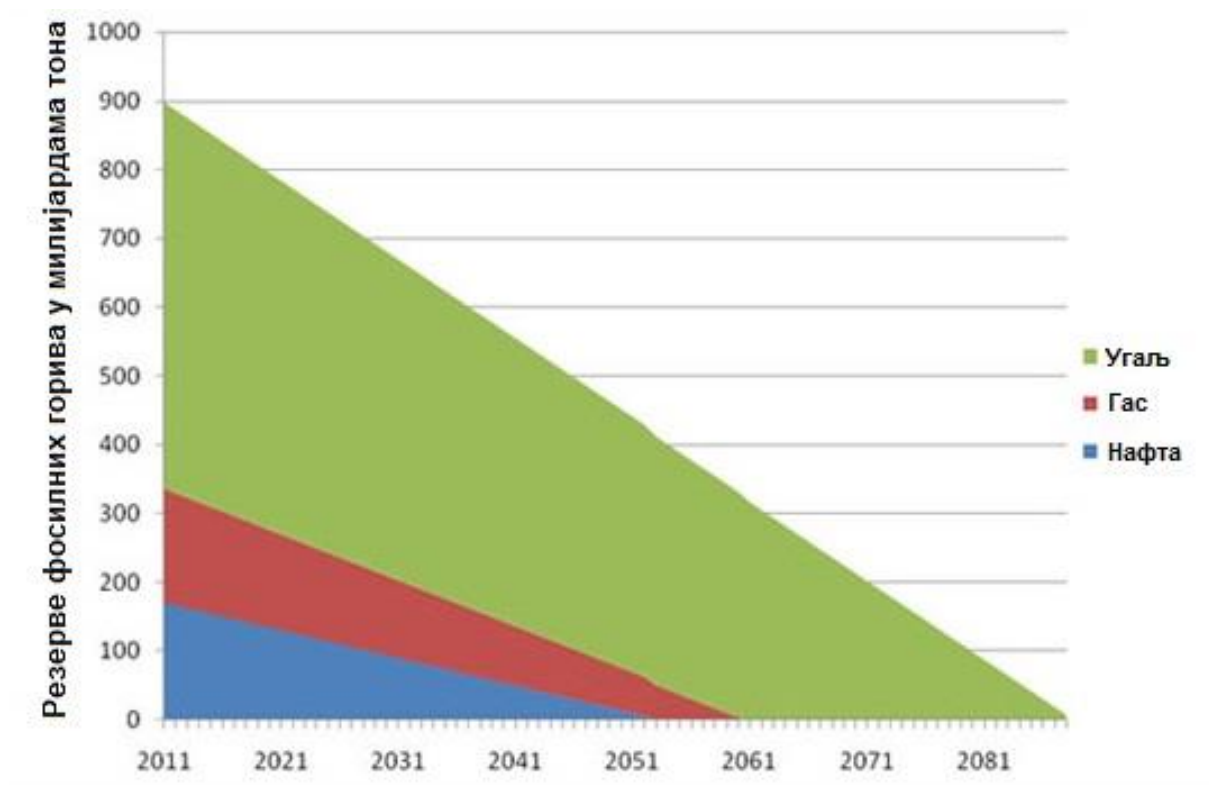
Соларна енергија је енергија сунчевог зрачења коју примећујемо у облику светла и топлоте којом нас наша звезда свакодневно обасипа. Сунце је највећи извор енергије на Земљи. Сем непосредног зрачења које греје Земљину површину и ствара климатске услове у свим појасевима, ово зрачење је одговорно и за стално обнављање енергије ветра, морских струја, таласа, водних токова и термалног градијента у океанима.

Сва конвенционална, фосилна, горива су такође један облик акумулиране енергије сунчевог зрачења. Ова енергија се акумулира у дугим хемијским и геолошким процесима где је заробљена испод површине Земље у облику угља, нафте или природног гаса.

Соларна енергија се може искористити на разне начине и употребити као топлотна, електрична, хемијска или механичка енергија. Најједноставнији начин сакупљања топлотне енергије јесте помоћу соларних колектора који дају топлу воду или топао ваздух који се могу користити за грејање воде у домаћинствима, базенима, радијаторима или у системима подног грејања.

Напредни начин је непосредна производња електричне енергије фотонапонским ћелијама. Овај начин подразумева да се постављањем панела полупроводничких особина и излагањем сунчевом зрачењу непосредно добија електрични напон односно електрична енергија.

Установљено је да ако се садашња стопа раста популације и експлатисање лако доступне енергије у фосилним горивима настави, онда се процењује да ће се резерве фосилних горива потрошити за мање од једног века, што се може видети на слици 1.1.

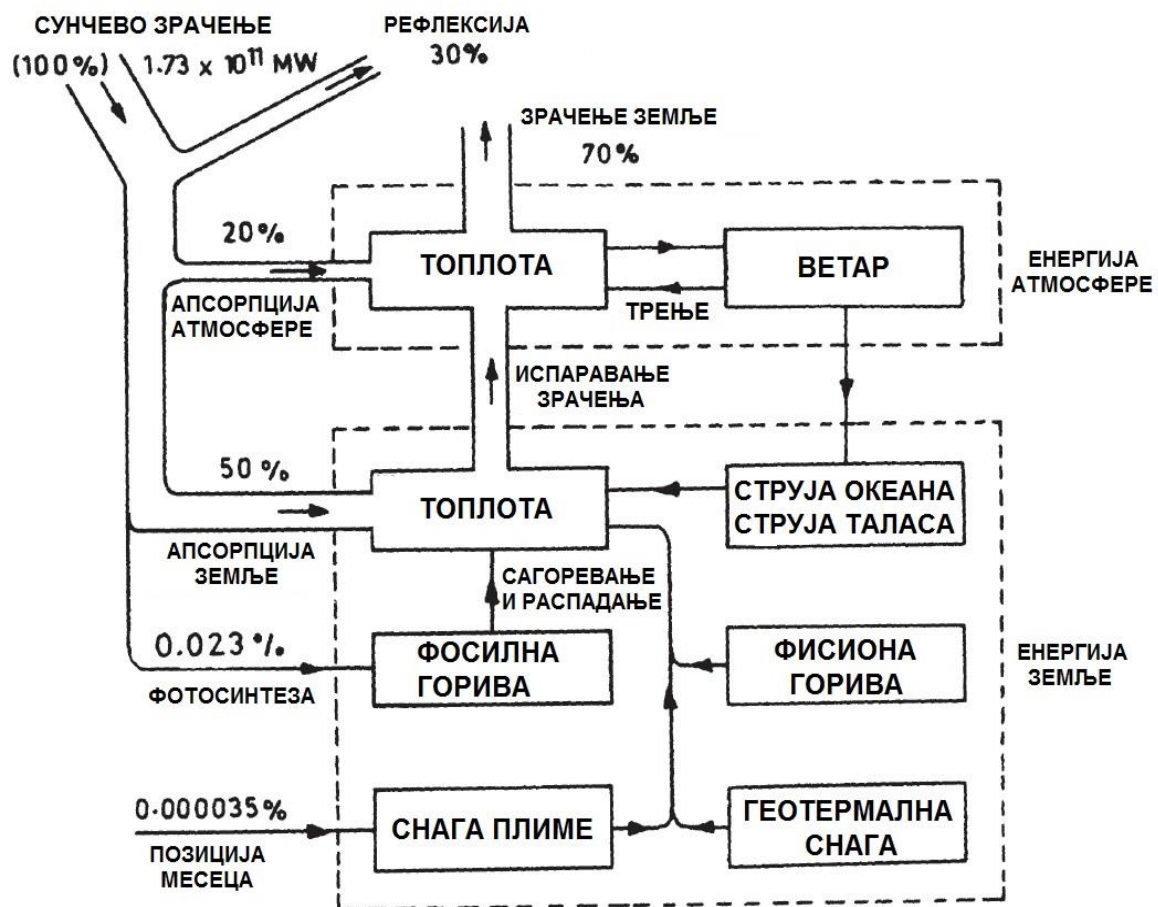


Слика 1.1 Дијаграм резерви фосилних горива

Складиште енергије може скратити време или неусклађеност између достављања и потрошње енергије, због тога игра виталну улогу у очувању енергије. Оно побољшава перформансе енергетског система равњањем и повећавањем поузданости. На пример, складиште ће побољшати снагу постројења нивелисањем оптерећења. Већа ефикасност би довела до уштеде енергије и побољшања ефикасности трошкова. Неке врсте обновљивих извора енергије могу обезбедити само непрекидано снабдевање енергијом као што је случај код соларних система. У већини система соларне енергије, резерва или помоћни извори енергије постају суштински значајни. Обезбеђивањем соларно топлотног складишта може се смањити потрошња енергије у великој мери и повећати соларно оптерећење фракција, чиме битно утичемо на уштеду резерви фосилних горива, угља, нафте и природног гаса.

Природа је ускладиштила велике количине соларне енергије у виду био масе и фосилних горива, међутим ови процеси захтевају много времена и ако садашња стопа индустријализације настави да се одржава и погодности вештачких система и даље буду на располагању, у том случају складиштење соларне енергије ће постати готово неопходно. Складиштење енергије у погодном облику, који се може претворити у захтевану форму је изазов данашњице свих научника.

Колико је соларна енергија важна као обновљиви извор енергије можемо видети на слици 1.2. Ипак једно је јасно, ако соларна енергија постане битан енергетски извор, ефикасан, економичан и поуздан, соларна топлотна складишта, као и сви други системи и методе складиштења енергије ће морати да се развију.



Слика 1.2 Глобални проток и складиштење енергије

2 СКЛАДИШТА СЕНЗИБИЛНЕ ТОПЛОТЕ

Топлотна енергија се може складиштити у виду сензибилне и латентне топлоте. Складишта сензибилне топлоте користе топлотни капацитет и промене температуре у материјалима током процеса пуњења или пражњења. Температура материјала за складиштење се повећава када се енергија апсорбује и опада приликом употребе енергије, тј. када се ускладиштена енергија почне користити. Један од одлика складишта сензибилне топлоте је тај да је процес пуњења и пражњења у потпуности реверзибилан за неограничен број циклуса током свог радног века. Изотермни рад складишта пружа термодинамичку предност у многим применама топлотних енергетских складишта. Међутим, данас већина топлотних складишта је базирано на принципу складишта сензибилне топлоте упркос чињеници да нису изотермални – пошто тренутна технологија није адекватна за дизајнирање таквог система.

Сензибилна топлота Q која се добија или губи у материјалу при промени температуре од T_1 до T_2 износи:

$$Q = m \int_{T_1}^{T_2} C_p dT = V \int_{T_1}^{T_2} \rho C_p dT \quad (2.1)$$

где m представља масу, C_p специфичну топлоту при константном притиску, ρ густину и V запремину материјала. Из овог обрасца се може видети да што је већа специфична топлота и густина, више енергије ће се ускладиштити у датој запремини материјала. Ипак, постоји још неколико других параметара који такође утичу на рад система, као што су радна температура, топлотна проводљивост, притисак паре, компатибилност између материјала складишта и контејнера, стабилност материјала при највишим температурама циклчног рада и такође, цена система. Генерално коришћење вредности за перформансе су:

1. однос цене и специфичне топлоте (Цена / C_p)
2. запремински топлотни капацитет, (ρC_p), на основу најниже вредности ρ на највишој очекиваној радној температури
3. топлотна проводљивост (k)

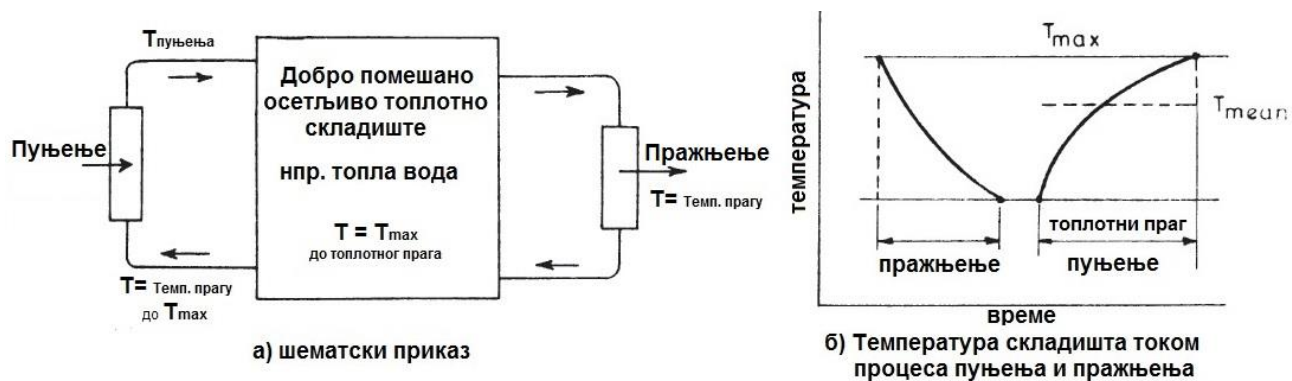
Количина материјала потребна за резервоар и такође топлотни губици су приближно пропорционални површини резервоара. Капацитет складишта је пропорционалан запремини резервоара. Већи резервоари имају мању површину у односу на запремину и стога су јефтинији и имају мање губитке по јединици складиштене енергије.

Ефикасност топлотног складишта се може дефинисати као однос између одвођења и довођења топлоте где је одведена топлота мања од доведене топлоте за износ губитка топлоте. Ова дефиниција ефикасности узима у обзир само енергетски баланс са становишта првог закона Термодинамике. Ипак, у случају осетљивих топлотних складишта температура складиштеног медијума опада због топлотних губитака и због тога је енергија доступна на нижој температури. Нижа температура флуида доводи до ниже стопе преноса енергије или доводи до захтевања већег размењивача топлоте.

У случају да ускладиштена топлотна енергија треба да се претвори у механичку енергију или неки други квалитетнији вид енергије, мора се узети у обзир не само количина, већ и квалитет енергијског пуњења и пражњења. Према томе дефиниција ефикасности, узимајући у обзир други закон Термодинамике: однос доступности енергије пражњења и доступности енергије пуњења.

2.1 Складишта сензибилне топлоте и типови пуњења

За одређене типове пуњења значајно је да се топлотна енергија испоручује на температурама једнаким или изнад одређеног температурног прага. Примери су апсорпција, хлађење и процеси грејања за одређене индустријске процесе као што су испаравања. Складишта сензибилне топлоте имају својствене недостатке током примене с обзиром на чињеницу да температура складишног материјала мора да расте изнад температурног прага када је енергија ускладиштена.



Слика 2.1 Складиште сензибилне топлоте са изотермалним пуњењем

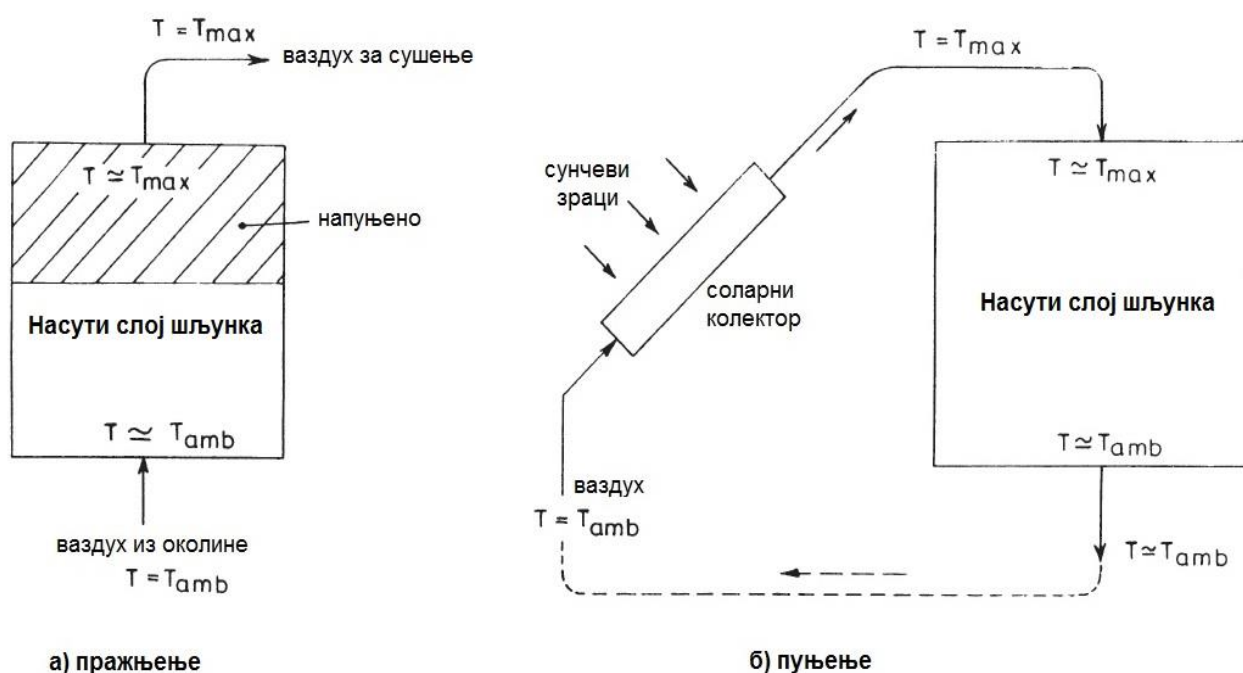
Према слици 2.1, температура у складишту опада током њеног пражњења све док не достигне температуру једнаку најнижој радној температури пуњења, под претпоставком да температура не опада преко размењивача топлоте. Током пуњења, температура складишта сензибилне топлоте константно расте. Пуњење се прекида када се достигне одређена температура у складишту, $T_{\max}$. Извор енергије треба да снабдева топлотном енергијом на температури топлотног прага до $T_{\max}$. Средња температура топлотног складишта и топлотни додатак током пуњења (игноришући повећања температуре у размењивачу топлоте), представља T_{mean} . Сада можемо извући следеће закључке о недостацима који прате складишта сензибилне топлоте:

I. Средња температура складиштења је виша од температурног прага. Што је температура у складишту већа то су и губици топлоте у складишта већи.

II. Ако је температура пуњења, T_{charge} константна, стопа пуњења се смањује како са наставља са пуњењем (будући да је стопа пуњења пропорционална разлици температуре пуњења флуидом и температуре складишта). Ако је извор енергије соларна енергија, ефикасност соларних колектора опада због већих топлотних губитака насталих због више температуре флуида на улазу.

III. Стопа испоруке енергије пуњења је функција температуре складишта. Ако температура пуњења остане константна док се температура складишта смањује током енергетског пражњења, доћи ће до све мање и мање испоруке енергије пуњења.

Одређене примене захтевају да енергија пуњења не буде на константној температури, већ у сталном порасту температуре. Када се пуњење састоји од течности или чврстих супстанци које се загревају, пренос топлоте на флуид мора бити у виду монотоног повећања температуре. У таквим применама, складишта сензибилне топлоте са разложеним слојевима су у ствари предност у односу на она са изотермалним складиштима базираним на латентној акумуляацији топлоте. Пример таквих пуњења јесте соларни клима уређај за сушење или загревање простора као и соларне топлане. Соларни клима уређаји за сушење са складиштем сензибилне топлоте са преградом за шљунак је приказан на слици 2.2.

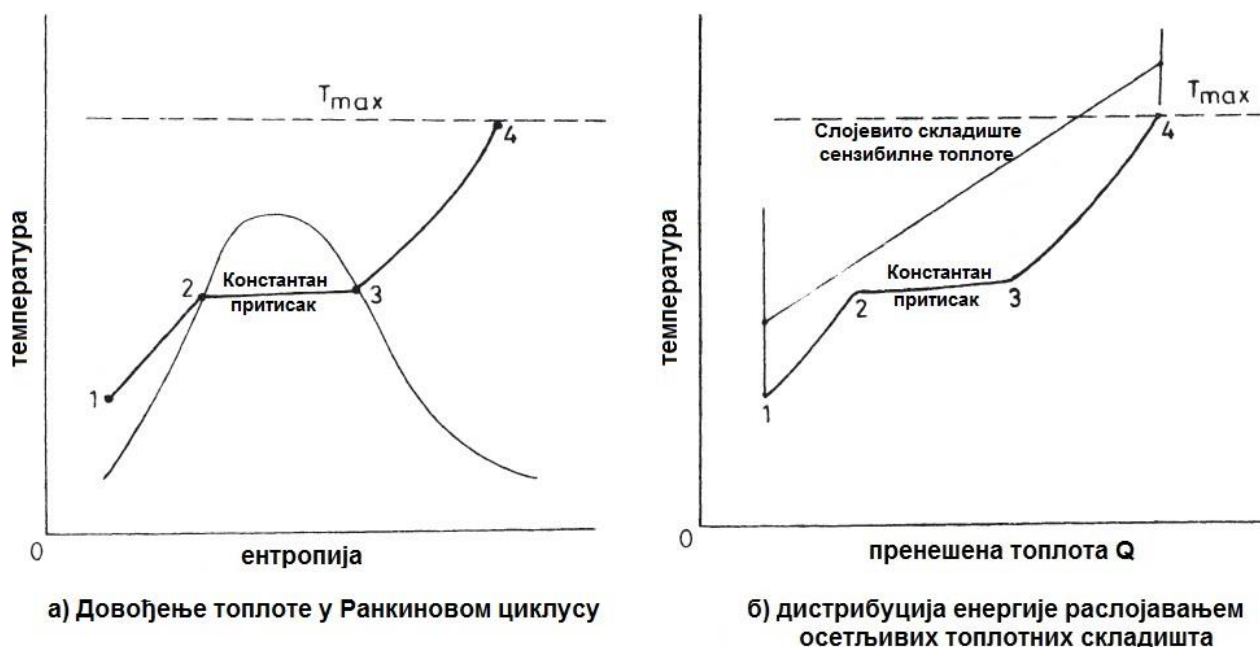


Слика 2.2 Складишта сензибилне топлоте за пуњење са монотоним порастом температуре

Образовање слојева је чак могуће и код складишта са преградом за шљунак. Температура на дну преграде може бити приближна собној температури, а на врху максимално дозвољене температуре сушења, T_{max} . Када се складиште празни, околни ваздух улази кроз отвор на дну преграде са шљунком где се загрева температуром од T_{amb} све до потребне температуре сушења, T_{max} . Током тог процеса ваздух долази у контакт са постепено растућом температуром у прегради са шљунком од дна ка врху. Тако се одвија пренос топлоте са камена на ваздух (у било којој тачки преграде) са малим температурним разликама. Такав пренос топлоте је приближно исти реверзибилном преносу топлоте посматрано кроз други закон Термодинамике. Када пуњење складишта почне, врућ ваздух из соларних колектора температуре приближне T_{max} улази у горњи део преграде са камењем. Услед кретања на доле кроз преграду, ваздух одаје топлотну енергију камењу и напушта преграду на температури приближној температури на дну преграде са камењем, T_{amb} . Исти ваздух се може рециклирати преко колекторске петље. Пошто је ваздух који улази на ниској

температури, топлотни губици колектора могу бити знатно смањени што доводи до веће ефикасности.

Парне термоелектране су генерално базиране на принципу Ранкинеовог циклуса са паром као радним флуидом. Топлота која је потребна у основном Ранкинеовом циклусу је приказана на слици 2.3.



Слика 2.3 Ранкинеов циклус електрана и складишта сензибилне топлоте

Вода се прво загрева до температуре кључања (1-2), од положаја 2 до 3 долази до претварања кључале воде у водену пару, где се након тога пара постепено загрева до тачке прегревања (3-4) све до температуре $T_{\max}$. Тако топлотно пуњење није изотермално, посебно на високом притиску. Процеси 1-2 и 3-4 захтевају монотонно загревање. Таква температурна пуњења могу се решити образовањем слојева код складишта сензибилне топлоте са највишом температуром на врху. У таквим системима, већи део складишта је на температури испод $T_{\max}$, само један део је на температури изнад $T_{\max}$ (Слика под б). Ако је складиште напуњено соларном енергијом, флуид у соларном колектору који се налази на дну складишта је на ниској температури што доводи до мањих губитака топлоте и веће ефикасности соларних колектора. Уколико би користили складиште латентне топлоте, цело складиште би требало да буде на температури већој од $T_{\max}$ доводећи до улазне температуре колектора изнад $T_{\max}$. Излазна температура колектора би у том случају била још виша. Због тога би ефикасност колектора била много мања.

2.2 Складишни медији осетљиве топлоте

Складиштење осетљиве топлоте се може класификовати на основу топлотних складишних медија на:

1. складиштење течним медијима
2. складиштење чврстим медијима
3. складиштење двоструким медијима

2.2.1 Складиштење течним медијима

Термофизичка својства изабраних течности за складиштење осетљиве топлоте – течности којих има у изобиљу и које су економски исплативе – су дата у табели (2.1).

Флуид	Тип флуида	Температурни опсег (°C)	Густина (kg/m ³)	Капацитет топлоте J/kg K	Топлотна проводљивост (W/m °C)
Вода	–	0 до 100	1000	4190	0.63 на 38 °C
Вода - Етилен	–	–	1050	3470	–
Гликол 50/50	–	–	–	–	–
Caloria HT 43	нафта	–10 до 315	–	2300	–
Dowtherm A	нафта	12 до 260	867	2200	0.112 на 260 °C
Therminol 55	нафта	–18 до 315	–	2400	–
Therminol 66	нафта	–9 до 343	750	2100	0.106 до 343 °C
Етилен гликол	–	–	1116	2382	0.249 на 20 °C
Hitec	топљене соли	142 до 540	1680	1560	0.61
Моторно уље	нафта	све до 160 °C	888	1880	0.145
Ископана со	топљене соли	220 до 540	1733	1550	0.57
Литијум	течне соли	180 до 1300	510	4190	38.1
Натријум	течне соли	100 до 760	960	1300	67.5
Етанол	Органска течност	све до 78	790	2400	–
Пропанол	– до –	све до 97	800	2500	–
Бутанол	– до –	све до 118	809	2400	–
Изобутанол	– до –	све до 100	808	3000	–
Изопентанол	– до –	све до 148	831	2200	–
Октан	– до –	све до 126	704	2400	–

Табела 2.1. Течни медији за складиштење сензибилне топлоте

Од наведених, вода се може сматрати као најподеснија на температурама испод 100 °C. Предности и недостаци водног складишног система су:

- Предности

- Воде има у изобиљу и јефтина је
- лака је за руковање, није токсична и није запаљива
- има високу густину и високу специфичну топлоту
- поседује одлична својства за транспорт (добру термалну проводљивост и ниску вискозност)
- може да се користи и као складишни и као радни медиј (на тај начин се елиминишу размењивачи топлоте)
- до пуњења и пражњења енергије може доћи истовремено
- контрола воденог система је варијабилна и флексибилна
- овај систем подржава добро познате методе контроле

- Недостаци

- Вода се леди испод 0°C и кључа изнад 100°C на атмосферском притиску, лимитирајући на тај начин температурни опсег.
- има висок притисак паре на високим температурама (што ствара проблеме код складиштења)
- вода је корозивни медиј
- тешко се образују слојеви
- има низак површински напон – лако цури.

У случајевима великих складишта углавном није економично додавати антифриз у резервоар са водом. Довољно је заштитити колекторску петљу антифризом. Ово не представља озбиљан проблем зато што се петља колектора може изоловати од воде која је ускладиштена у резервоару тако што се прикључи размењивач топлоте између две течности.

Вода понекад остаје економски конкурентна на вишим температурама упркос потребе за судовима под притиском. Органска уља, топљиве соли и течни метали могу да реше проблеме притиска паре, али имају друга ограничења - у руковању, складиштењу, трошковима, капацитетима складиштења, корисном температурном опсегу, итд.

Ова ограничења се могу видети у табели 2.1. Упркос чињеници да се ови флуиди користе у комерцијалним операцијама, век трајања и трошкови соларног топлотног складишта ограничавају њихову употребу и примену, као што је то случај код загревања простора. Међутим, уља и топљиве соли се користе у солраним топлотним електранама.

Јефтино контејнирање течних медија за складиштење сензибилне топлоте је главни изазов са којим се треба суочити како би се смањио трошак система. За високо температурно топлотно складиштење у води и у другим течностима са високим притисцима паре у условима складиштења, потребан је јефтин суд под притиском. Једно од могућих решења је да се користи суд направљен од јефтиних блокова ливеног гвожђа који су спојени специјалним аксијалним челичним тетивама. За складиштење вруће воде могу се користити челични резервоари или резервоари од армираног бетона, пластике ојачане стакленим влакнима или дрвени резервоари оивичени винилом. Ако је резервоар цилиндричан, обично се поставља вертикално јер у хоризонталном положају долази до савијања греда и испупчења. Када су у питању челични резервоари, потребно их је заштитити од корозије неком врстом облагања, нпр. галванизацијом,

премазивањем пластифицираним бојама, или облагањем материјалима сличним гуми, као што је неопрен или каучук. Главна предност резервоара са стакленом вуном или пластичних резервоара ојачаних стакленом вуном је та да су отпорни на корозију. Већ постоји значајно искуство са резервоарима са стакленом вуном који се пуне уљем и њихова издржљивост је у великој мери доказана.

Бетонски резервоари се такође могу користити за складиштење воде под условом да су пажљиво дизајнирани како би одговорили на термалну експанзију проузроковану вишим температурама у складишту. Резервоари за складиштење, изграђени на градилишту могу да се поставе у углу подрума како би се уштедело на простору и трошковима.

2.2.2 Складиштење са чврстим медијима

Тешкоће због високог притиска водене паре и других ограничења код осталих течности могу се избећи складиштењем топлотне енергије као сензибилне топлоте у чврстим телима. Осим тога, чврста тела не цуре из контејнера. Неки чврсти материјали којих има у изобиљу и који су економски исплативи за складиштење сензибилне топлоте дати су у табели 2.2 заједно са њиховим термофизичким својствима.

Материјал	Густина (Kg/m^3)	Капацитет топлоте (J/Kg K)	Топлотна проводљивост $\text{W/m}^\circ\text{C}$
Алуминијум	2707	896	204 на 20°C
Алуминијум оксид	3900	840	–
Алуминијум сулфат	2710	750	–
Цигла	1698	840	0.69 на 20°C
Магнезит цигла	3000	1130	5.07
Бетон (песак и шљунак)	2240	1130	0.9 – 1.3
Ливено гвожђе	7900	837	29.3
Чисто гвожђе	7897	452	73.0 на 20°C
Калцијум хлорид	2510	670	–
Бакар	8954	383	385 на 20°C
Влажна земља	1700	2093	2.51
Сува земља	1260	795	0.25
Магнезијум оксид	3570	960	–
Калијум хлорид	1980	670	–
Калијум сулфат	2660	920	–
Натријум карбонат	2510	1090	–
Натријум хлорид	2170	920	–
Натријум сулфат	2700	920	–
Камен, гранит	2640	820	1.73 до 3.98
Кречњак	2500	900	1.26 до 1.33
Мермер	2600	800	2.07 до 2.94
Камен, пешчани	2200	710	1.83

Табела 2.2 Чврсти медији за складиштење сензибилне топлоте

Иако су специфична топлота и топлотна проводљивост ових неорганских чврстих тела веома ниске, ипак постоји неколико предности:

1. ова чврста тела имају низак притисак паре на високим температурама
2. не постоје проблеми у складиштењу зато што су ови материјали мање више инертни
3. ови чврсти материјали су јефтинији и свуда доступни

Производ густине и специфичне топлоте је важан параметар у евалуацији енергетске густине складиштења. Највиши производ у табели 2.2 је ливено гвожђе које скоро да достиже ниво енергетске густине складиштења воде. Међутим, ливено гвожђе је скупље од камена или цигле па је зато период исплативости много дужи. Корита са шљунком или гомиле камења генерално имају предност као материјали за складиштење због њихове ниске цене. Корито са шљунком или гомила камења се састоје од корита са набацаним каменим матријалом кроз који може да тече флуид који преноси топлоту. Ваздух се обично користи као медиј за пренос топлоте на ниским температурама. Велика површина камења и вијугав проток ваздуха кроз корито обезбеђују добар трансфер топлоте до или из ваздуха директним контактом. Међутим, губитак топлоте кроз корито шљунка (када нема протока ваздуха) због мале проводљивости је веома низак пошто камење има тек мали површински контакт са околним камењем, а ваздух је присутан у празнинама – стајаћи ваздух је слаб проводник топлоте. Из тих разлога није потребна велика изолација око складишта. Велика складишта од шљунка су погодна за постављање под земљом. Енергија која се складишти у складишном систему са насутим слојем зависи не само од термофизичких својстава материјала, већ и од неколико других параметара укључујући величину и облик камена, густину слоја, течности за трансфер топлоте, итд. Предности и недостаци оваквог система су:

- Предности

- Камења има у изобиљу и јефтин је
- камење је лако за руковање, није токсично и запаљиво
- могуће су високе температуре складиштења
- могу се избећи размењивачи топлоте
- нема залеђивања
- нема проблема због корозије

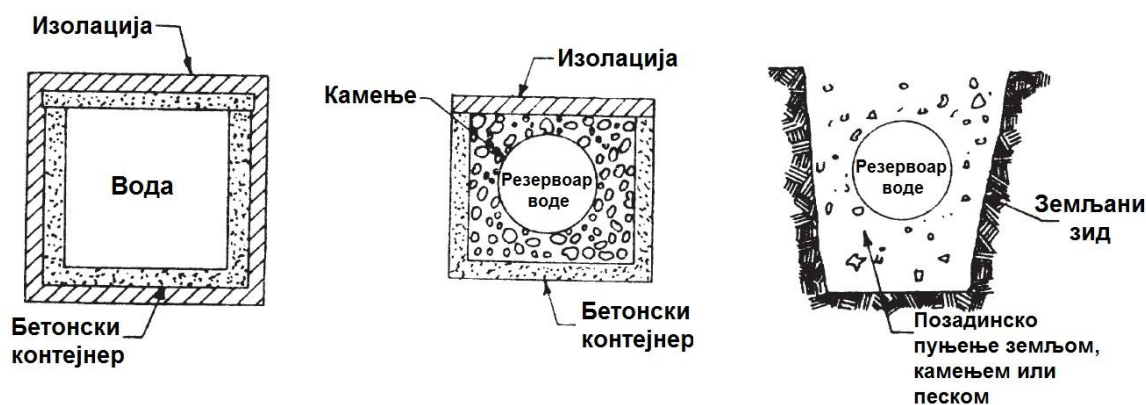
- Недостаци

- габарит складиштења је велики
- висок пад притиска грејног флуида
- истовремено пуњење и пражњење није могуће

Познатије примене ове врсте складиштења енергије су у загревању простора: складиштењем са насутим слојем камења и ваздухом као медијем за транспорт топлоте и у добро познатом Тромбовом зиду. Дугорочно складиштење у подземном камењу може бити привлачно. Међутим, довољно података о тестирању оваквог система још увек није доступно.

2.2.3 Складиштење са двоструким медијима

Чврсти и течни материјали за складиштење сензибилне топлоте могу се комбиновати на различите начине. Један од начина је да се заједно користе резервоар са водом и слој насут камењем – хибридни систем. Хибридни складишни системи са воденим резервоаром који је окружен насутим слојем камења се користе за соларно загревање простора. Три таква хибридна система проучена од стране Atomics International (SAD) су приказана на слици 2.4. Други начин је да се камење и уље сједине у једном истом суду. Такав систем се користи у применама соларне топлотне енергије како би се побољшала стратификација, као и како би дошло до смањења потребне количине течности која је релативно скупа. Овај концепт је првобитно предвиђао коришћење мешавине пешчаног гранита како би се смањила количина скупљег уља, Caloria HT 43, које се користило у складиштењу. Међутим, додавање чврстих материјала такође олакшава стратификацију температуре у суду за складиштење. Јединица са двоструким медијем се сматра прикладном за примену у комерцијаним електранама од 100 MW и већим.



Слика 2.4 Atomics International: хибридни складишни систем за сензибилну топлоту

2.3 Мешовито течно складиште

Ово је најраспрострањенији метод који се користи у складиштењу сензибилне топлоте. Већи део анализе који је представљен у овом одељку, а тиче се складиштења водом, важи и за друге течности. Једначина биланса транзитне енергије за складишни резервоар вруће течности може се значајно поједноставити ако се претпостави да је температура у складишном резервоару униформна (мешовито складиштење). За такво поједностављено течно складиште приказано на слици 2.5, енергетски биланс може се изразити као:

$$(mc_p)_s \frac{dT_s}{dt} = \dot{Q}_c - \dot{Q}_L - (UA)_s (T_s - T_a) \quad (2.2)$$

где је m маса, C_p специфична топлота течности у резервоару, t време, T_s и T_a су температуре течности у резервоару, односно амбијенталног ваздуха, $\dot{Q}_c$ флуks пуњења топлотном енергијом из топлотног извора, $\dot{Q}_L$ је флуks пражњења топлотне енергије, U у укупном трансферу топлоте представља коефицијент прелаза топлоте између течности у резервоару и спољашњег ваздуха, A је спољашња површина складишног резервоара. Ова једначина може да прикаже темепературу течности у било ком тренутку.



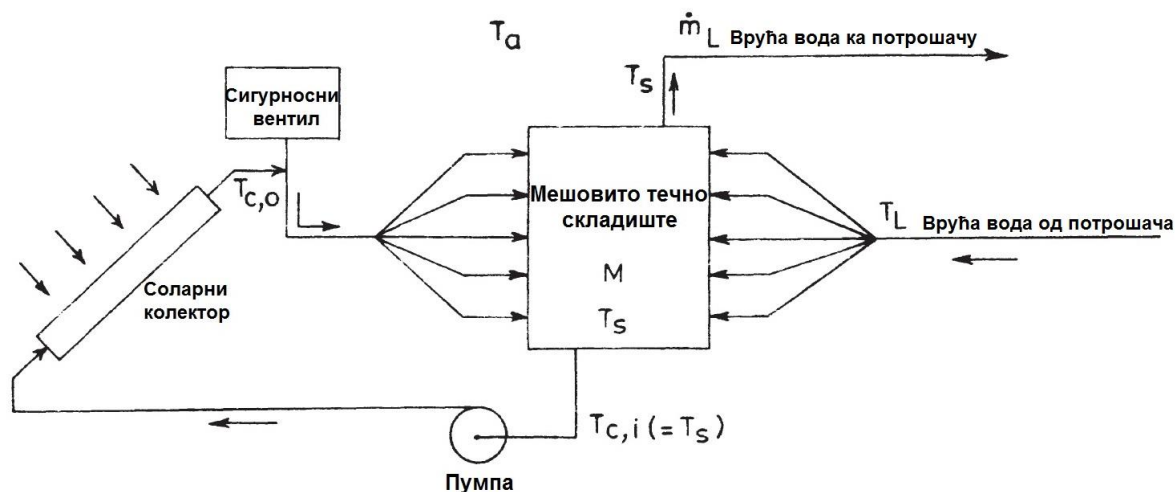
Слика 2.5 Мешовито течно складиште: биланс енергије

Ако се за подесно изабрани коначни временски интервал, Δt , $\dot{Q}_c$ и $\dot{Q}_L$, претпостави да су константни, онда се једначина 2.2 може написати за сваки временски интервал као:

$$T_{s,new} = T_{s,old} + \frac{\Delta t}{(M c_p)_s} [\dot{Q}_c - \dot{Q}_L - (UA)_s (T_{s,old} - T_a)] \quad (2.3)$$

Ова једначина се може користити за процену температуре воде у складишту на сат времена под условом да су познати пуњење и пражњење топлоте на сваких сат времена. У случају да се за пуњење овог складишта користи соларна топлотна енергија, Duffie и Beckman су показали да горњи метод даје успешне резултате када се узму интервали од сат времена. Ако се знају варирања стопе прикупљања соларне енергије $\dot{Q}_c$ на основу стопе протока течности у колектору и време варирања пуњења $\dot{Q}_L$, температура складишта T_s може се одредити као функција времена.

Случај I : Складишни резервоар без размењивача топлоте



Слика 2.6 Складишни резервоар без размењивача топлоте

У случају да се не користе размењивачи топлоте и да течност тече директно у и из складишта (слика 2.6) улазна температура соларног колектора*, T_c је исто као и температура у складишту T_s . Тада је флуks пуњења дат једначином:

$$\dot{Q}_c = F (\dot{m} c_p)_c (T_{c,o} - T_s) \quad (2.4)$$

где је $\dot{m}_c$ производ специфичне топлоте и протока флуида кроз колектор. F је контролна функција дефинисана као:

$$F=1, \text{ ако пумпа ради} \\ F=0, \text{ ако пумпа не ради}$$

Претпоставља се да не долази до пада температуре течности између колектора и резервоара.

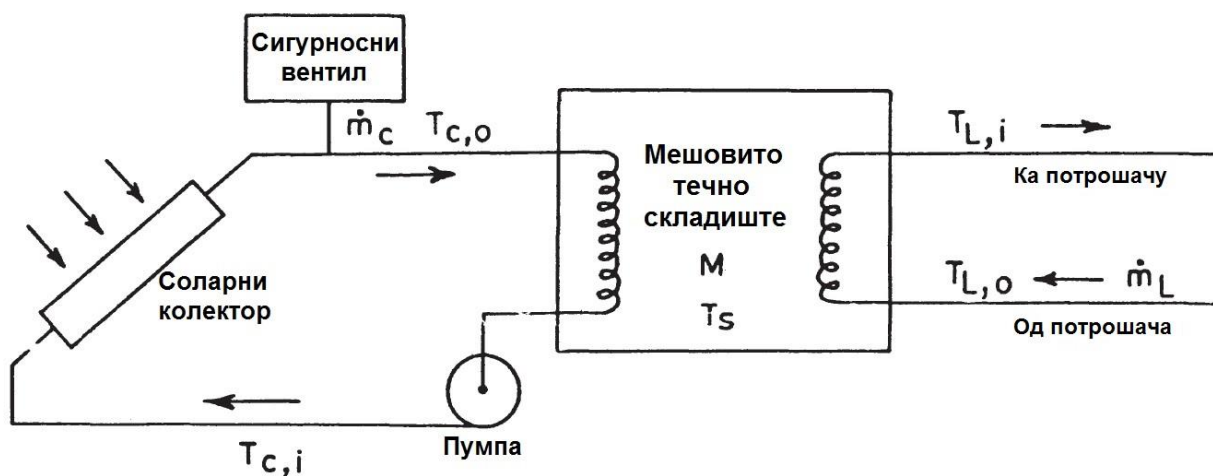
Слично томе, флуks пражњења топлоте ка потрошачу $\dot{Q}_L$ се може написати као:

$$\dot{Q}_L = (\dot{m} c_p)_L (T_s - T_L) \quad (2.5)$$

где је $\dot{m}_L$ производ стопе протока и протока флуида према потрошачу и опет се претпоставља да не постоји пад температуре између резервоара и потрошача.

*Овде је предвиђено да соларна енергија буде енергетски извор за пуњење складишта. Међутим, односи до којих долази су општи и подједнако примењиви за било који други енергетски извор који се може користити за пуњење складишта.

Случај II: Складишни резервоар са размењивачима топлоте



Слика 2.7 Складишни резервоар са размењивачима топлоте

Потпуно мешовито течностно складиште са размењивачима топлоте и за колектор и за потрошач приказано је на слици 2.7. Овде је флуks пуњења дат једначином:

$$\dot{Q}_c = (\dot{m} c_p)_c (T_{c,o} - T_{c,i}) \quad (2.6)$$

где је $(\dot{m} c_p)_c$ производ специфичне топлоте и протока флуида кроз колектор. Пад температуре течности колектора у протицању кроз размењивач топлоте у резервоару за складиштење ($T_{c,o} - T_{c,i}$), се може добити из добро познатог односа између ефикасности измењивача топлоте и броја јединица трансфера, а може се написати као:

$$\frac{T_{c,o} - T_{c,i}}{T_{c,o} - T_s} = 1 - \exp \left[- \frac{(UA)_c}{(\dot{m} c_p)_c} \right] \quad (2.7)$$

где је $(UA)_c$ производ површине и укупног коефицијента пролаза топлоте за размењивач топлоте између течности колектора и течности у складишту.

Слично, флуks пражњења је:

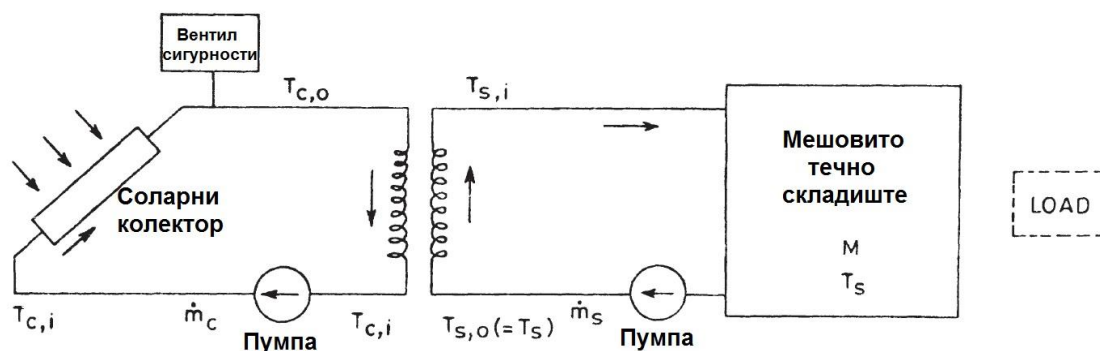
$$\dot{Q}_L = (\dot{m} c_p)_L (T_{L,i} - T_{L,o}) \quad (2.8)$$

Пораст температуре флуида при пражњењу док протиче кроз размењивач топлоте у складишту ($T_{L,i} - T_{L,o}$), може се добити као:

$$\frac{T_{L,i} - T_{L,o}}{T_s - T_{L,o}} = 1 - \exp \left[\frac{-(UA)_L}{(\dot{m} C_p)_L} \right] \quad (2.9)$$

где је $(UA)_L$ производ површине и укупног коефицијента пролаза топлоте за размењивач топлоте између течности у складишту и протока пражњења.

Случај III: Размењивач топлоте ван складишног резервоара



Слика 2.8 Размењивач топлоте ван складишног резервоара

Потпуно мешовито течностно складиште са размењивачем топлоте који је постављен ван складишта за трансфер топлоте од колектора до ускладиштене течности приказан је на слици 2.8. Стопа пуњења је дата као:

$$\dot{Q}_c = (\dot{m} C_p)_c (T_{c,o} - T_{c,i}) = (\dot{m} C_p)_s (T_{s,i} - T_{s,o}) \quad (2.10)$$

Пад температуре $(T_{c,o} - T_{c,i})$ се може добити из ефикасности измењивача топлоте. Ефикасност је дефинисана као:

$$\eta_L = \frac{(T_{c,o} - T_{c,i})}{(T_{c,o} - T_{s,o})} \quad (2.11)$$

Међутим, могуће је користити сложенију једначину за ефикасност (у поређењу са конвенционалном једначином) и која може да покрије специфичан опсег примарних и секундарних протока у било којој комбинацији. Један такав однос за ефикасност размењивача топлоте са омотачем и снопом цеви који повезује примарно и секундарно коло дат је као:

$$X = \sqrt{\frac{1}{2} \left(\frac{T_{c,o} - T_{c,i}}{T_{c,o} - T_{s,o}} \right)^2 + \left(\frac{T_{s,i} - T_{s,o}}{T_{c,o} - T_{s,o}} \right)^2} \quad (2.12)$$

Да би се добио однос између ефикасности колектора и температуре резервоара потребно је елиминисати $T_{c,i}$ и $T_{s,o}$, које су уведене присуством размењивача топлоте. Из једначине 2.10 имамо:

$$\frac{(T_{s,i} - T_{s,o})}{(T_{c,o} - T_{c,i})} = \frac{(\dot{m} c_p)_c}{(\dot{m} c_p)_s} = R = \frac{W_c}{W_s} \quad (2.13)$$

однос топлотних капацитета две струје. Комбинујући једначине (2.11) и (2.13) имамо:

$$\frac{T_{s,i} - T_{s,o}}{T_{c,o} - T_{s,o}} = R E \quad (2.14)$$

према томе следи:

$$X = \sqrt{\frac{E^2 (1 + R^2)}{2}} \quad (2.15)$$

и:

$$E = \sqrt{\frac{2 X^2}{1 + R^2}} \quad (2.16)$$

Одређивање другог фактора Y :

$$Y = \frac{A_p}{(\dot{m} c_p)_c} \quad (2.17)$$

Ово је однос површине колектора и топлоте по степену температурне разлике радног флуида и представља фактор у одређивању радне температуре колектора. Користећи једначину (2.11), можемо поново написати једначину (2.10)

$$\dot{Q}_c = (\dot{m} c_p)_c \cdot E \cdot (T_{c,o} - T_{s,o}) \quad (2.18)$$

Ова енергија се добија од соларног колектора и може се изразити у параметрима соларног колектора као:

$$\dot{Q}_c = A_p I \left[\eta'_o - \frac{U_L'}{I} \left(\frac{T_{c,o} + T_{c,i}}{2} - T_o \right) \right] \quad (2.19)$$

Решавање једначина (2.18) и (2.19) за учинак температуре колектора, $T_{c,o}$, по температури складиштене течности, следећи Jesch-а и Greaves-а:

$$T_{s,o} = T_{s,o} + \frac{Y}{E} I \left[\eta'_o - \frac{U'_L}{I} \left(\frac{T_{c,o} + T_{c,i}}{2} - T_o \right) \right] =$$

$$T_{s,o} + I \left[\frac{Y \cdot \eta'_o}{E} \right] - T_{c,o} \left[\frac{U'_L Y}{2E} (2-E) \right] + T_{s,o} \left[\frac{Y U'_L}{2} \right] + \frac{U'_L \cdot Y T_o}{E}$$

сабирањем чланова добијамо:

$$T_{c,o} = I \left[\frac{Y \eta'_o}{E + U'_L Y - \frac{1}{2} U'_L Y E} \right] + T_{s,o} \left[\frac{2 + U'_L Y}{2 + \frac{2U'_L Y}{E} + U'_L Y} \right] + T_o \left[\frac{U'_L Y}{E + U'_L Y - \frac{U'_L E Y}{2}} \right]$$

или:

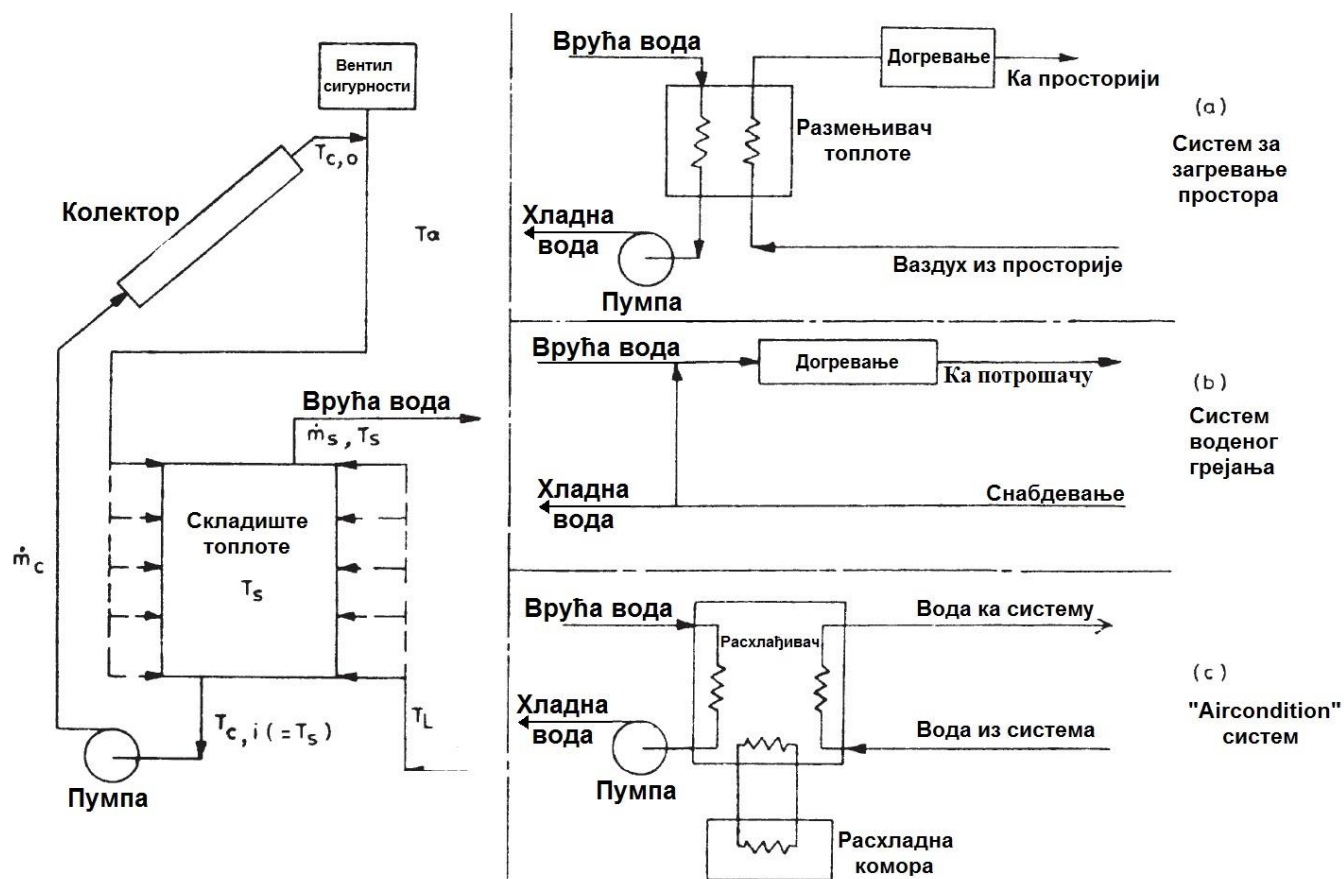
$$T_{c,o} = K_1 I + K_2 T_{s,o} + K_3 T_o \quad (2.20)$$

Ово је потребан израз за температуру колектора као функцију соларне радијације, температуре складишне течности и амбијенталне температуре. Температура течности која излази из складишта $T_{s,o}$, је једнака температури у складишту, T_s , пошто је складишна течност добро промешана. Ако је позната температура колектора, $T_{c,o}$, флуks пуњења се добија из једначине (2.18):

$$\dot{Q}_c = (\dot{m} c_p)_c E (T_{c,o} - T_s) \quad (2.21)$$

Из горњих примера видимо процедуре за добијање стопе флуksа пуњења, Q_c , у течном складишту и три различита случаја. Слично томе, можемо наћи и флуks повлачења енергије од стране потрошача, Q_L . Знајући ово, можемо сазнати температуру течности у складишту из једначина (2.2) или једначине (2.3).

Шематски дијаграм три пуњења складишних система на принципу соларног загревања воде приказани су на слици 2.9.



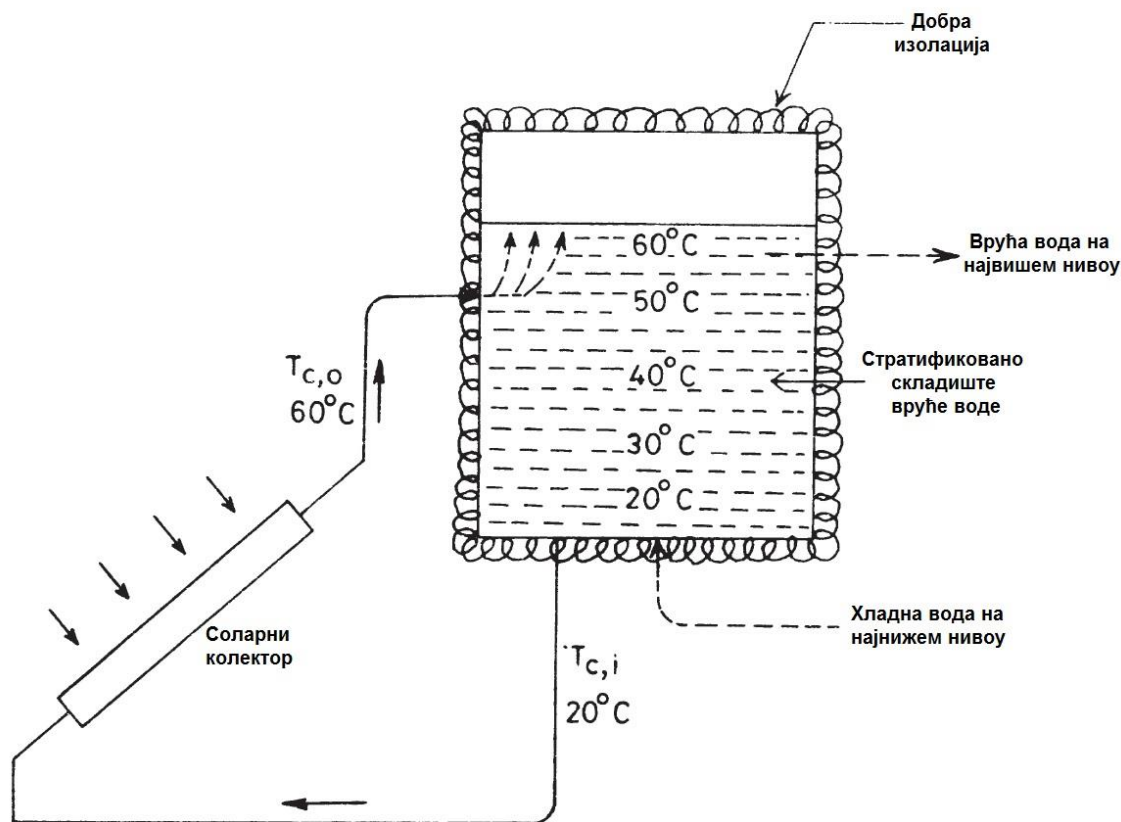
Слика 2.9 Соларни водени грејни систем

На левој страни је приказано прикупљање енергије и складишни систем који је заједнички за сва три пуњења. Компоненте оваког система су складишни резервоар, соларни колектор, циркулациона пумпа и вентил за ослобађање притиска (вентил сигурности).

2.4. Слојевито течно складиштење

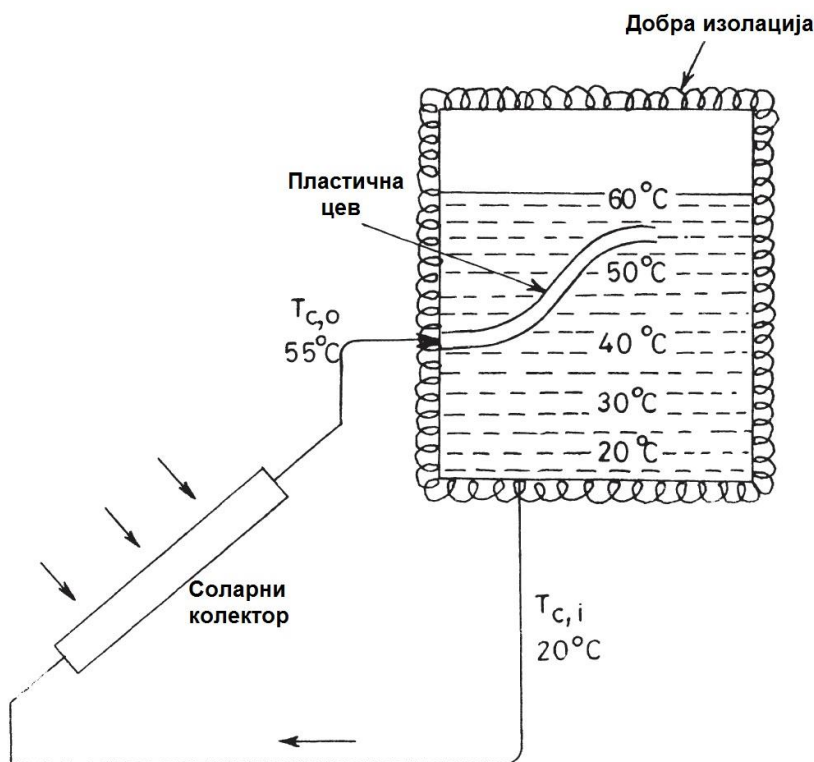
У претходној анализи се пошло од претпоставке да је температура складишта уједначена. Али у реалним ситуацијама температура течности у резервоару неће бити уједначена, посебно у вертикалном правцу. Топлија, лакша течност се складишти на врху хладније, теже течности што резултира термалном стратификацијом.

Долазећа врућа течност ће тражити сопствени ниво густине под условом да улази у резервоар малом брзином и да не изазове узбурканост течности у складишту. Као што је приказано на слици 2.10, врућа вода изван соларног колектора на $T_{с,о} = 60^{\circ}\text{C}$ полако улази у водени складишни резервоар на нивоу где је температура воде 50°C и подиже се увис због свог већег потиска, док не достигне ниво на ком је температура воде 60°C . У пракси, савршена стратификација није могућа пошто ће вода која улази у резервоар проузроковати одређену узбурканост и мешање. Шта више, постојала би и одређена количина дифузије због воде на улазу пре него што она достигне одређени ниво густине. Пошто је обезбеђена добра термална стратификација елиминисањем мешања, подједнако је важно одржати температурне слојеве. Због губитка топлоте са површине складишног резервоара, температура воде близу вертикалних зидова је нижа, што доводи до природних струја конвекције које уништавају температурне слојеве. Да би се одржала стратификација у дугим временским интервалима, резервоар треба обезбедити крајње добром термалном изолацијом или неким специјалним инсталацијама.



Слика 2.10 Природни циркулациони соларни грејач воде са стратификованим складиштем

Fisher и сарадници су дали интересантну идеју за минимализацију мешања и дифузије током складиштења са стратификацијом. Они су предложили употребу танке пластичне цеви исте густине као густина воде тако да је стабилна било где у воденим слојевима (не тоне на дно, нити плута по врху). На тај начин се крај цеви (слика 2.11) помера горе – доле у резервоару у складу са густином вруће воде која излази из колектора, постављајући га у прави део резервоара не нарушавајући му средње слојеве воде.



Слика 2.11 Пластична цев која помаже стратификацију

Стратификација никад није завршена, чак шта више, обим стратификације се не може са сигурношћу предвидети. Међутим, њени ефекти се могу поредити за хипотетички ограничене случајеве

1. потпуно стратификованог
2. у потпуности мешовитог
3. складишног резервоара са неограниченим капацитетом

Уједначена температура постоји у потпуно мешовитом течном складишту, тако да је температура течности која се извуче из складишта иста као и мешовита средња температура складишта, T_s . Ако је тај капацитет складиштења топлоте неограничен, температура се не повећава због енергије пуњења, па зато складиште увек остаје на температури повратне струје пуњења. У случају термалне стратификације у складишту, дошло је до побољшања перформанси и у складишту и у колектору.

Постоје три предности:

- I. У термално стратификованом резервоару вруће течности, течност са вишом температуром од укупне мешовите средње температуре може да се издвоји на врху резервоара и на тај начин да се побољша ефикасност потрошача.

- II. Ефикасност сакупљања из колектора је побољшана пошто је температура течности која улази у колектор нижа од мешовите средње температуре складишта.
- III. Стратификовано складиште може бити на нижој температури од мешовите средње температуре због било којег температурног захтева од стране потрошача, на тај начин смањујући губитак топлоте из складишног резервоара.

Апсолутни и релативни значај сваког од ових ефеката ће, наравно, зависити од дизајна соларног система и намене.

Термална стратификација која је до сада описана, настаје због сила потисака које обезбеђују највишу температуру на врху и најнижу на дну резервоара. Монотонно повећавање температуре од дна ка врху (са косим температурним градијентима) је могуће у таквој стратификацији. Међутим, пошто никада не долази до потпуне стратификације у реалном систему, алтернативни тип стратификације који ангажује вишеструке складишне резервоаре је такође значајан. Таква стратификација је заправо примењена стратификација: течност у различитим резервоарима остаје на различитим температурама чак и ако се течност у сваком резервоару потпуно измеша због физичке одвојености између резервоара. Већи део овог одељка је посвећен стратификацији изазваној потиском (такође познатој и као температурна стратификација). Форсирана стратификација се такође јавља у коритима са шљунком пошто врућ ваздух долази у контакт са различитим деловима корита у свом току, а ти делови корита који су загрејани до различитих температура не могу да се мешају.

Неколико истраживача је разматрало проблем топлотне стратификације у складишним системима соларне енергије. На пример, Davis, Bartera и Brumleva су приметили на основу експеримената да побољшање перформанси соларних система за загревање воде због стратификације износи 10%. Sharat и Loehrke су спровели детаљно истраживање перформанси система када се примени складиштење стратификованом водом. Они су истражили утицај великог броја параметара, као што је број сегмената резервоара који се користе у моделовању стратификације, стопа протока масе кроз колектор, ефикасност колектора, коефицијент градивног губитка, запремина складишног резервоара, висина резервоара у пропорцији са пречником, ефекти парцијалне стратификације, итд. За различите параметре који су узети у разматрање, корист од стратификације, мерена порастом разломка укупног топлотног пуњења соларном енергијом, варијала је од 5 – 15%. Lavan и Thompson су експериментално показали да се стратификација у складишним резервоарима са врућом водом побољшава са повећавањем висине резервоара у односу на пречник и у односу на разлику улазне и излазне температуре, а да екстракциона ефикасност може да варира од мање од 40% до више од 95% у зависности од комбинације дизајна параметара.

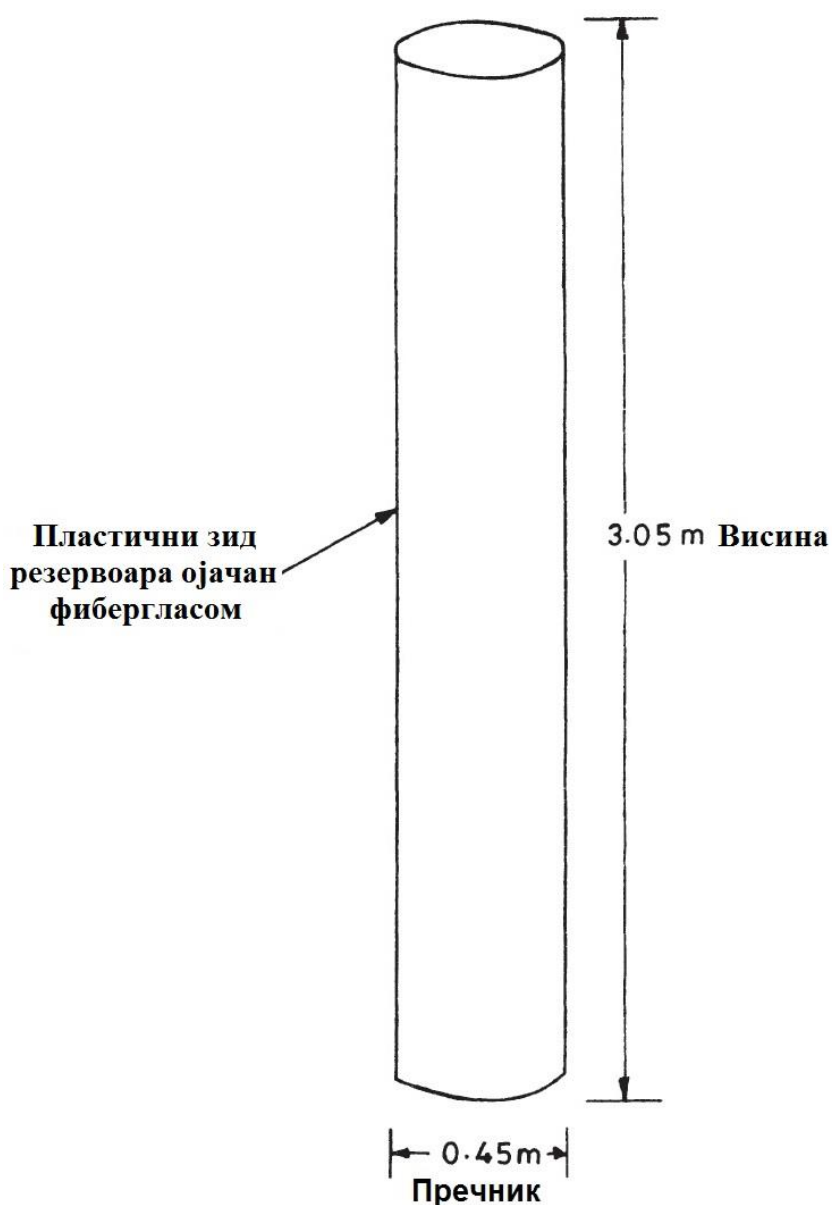
Неке аналитичке симулације ефекта термалне стратификације у складишним системима су такође спроведене од стране једног броја истраживача, који су показали да стратификација побољшава перформансе соларних система. Углавном је спровођен једнодимензионални модел и дошло се до постулата да једнодимензионални модели савршено стратификованог резервоара могу да пруже адекватну представу температурног поља. Скалдишни резервоар је углавном био подељен на три или више делова и предпоставило се да ће сваки део размењивати топлоту са суседним деловима због конвекције или комбинованог деловања конвекције и кондукције. Obelli је извео нумеричку студију понашања дводимензионалног модела складишних резервоара и упоредио своје резултате са резултатима добијених из једнодимензионалних модела. Дошло се до закључка да су не слагања између ова два модела мала. Sha и Lin су развили тродимензионални, транзитни, једнофлуидни, једнофазни математички модел,

COMMIXSA компјутерски програм, како би истражили феномене стратификације до којих долази у термоклиним резервоарима, а проучавани су и ефекти стратификације на перформансе соларних система.

2.5 Контејнери за складиштење воде

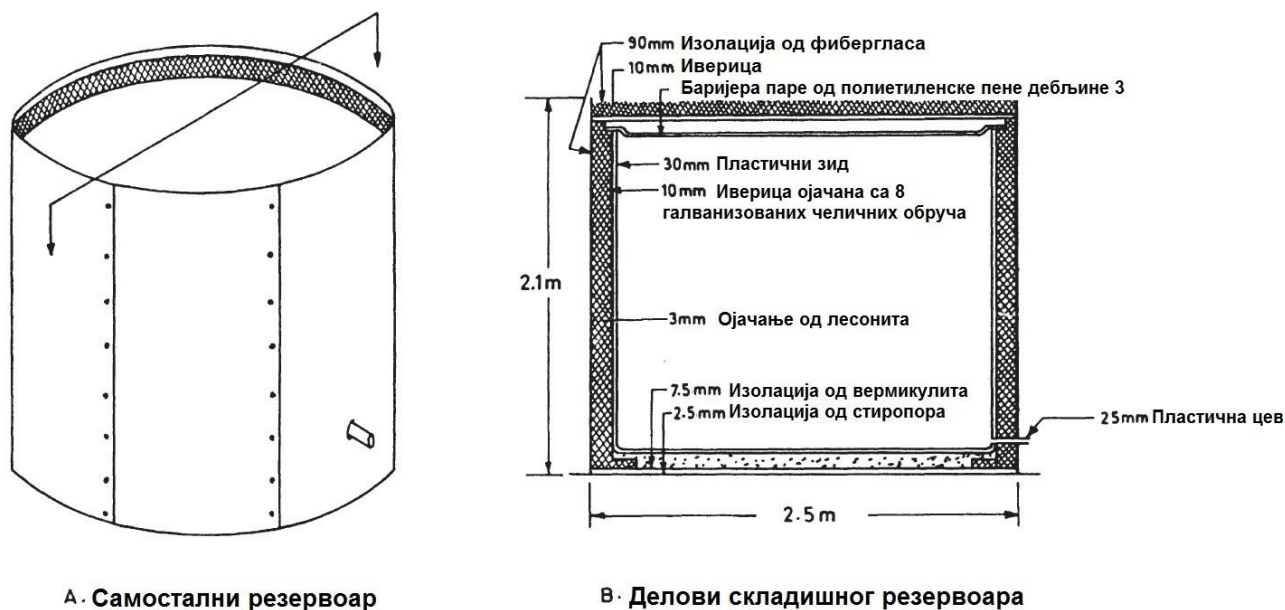
Лее са сарадницима је описао комерцијално доступне судове за складиштење направљене од различитих материјала. Шематски приказ ових судова су показани на сликама 2.21 до 2.25.

Високи и танки цилиндрични резервоар за воду на слици 2.21 направљен од пластике ојачане фибергласом, функционише као складишна јединица са колектором изнад које циркулише ваздух. Ради са ниским температурама складишне воде.



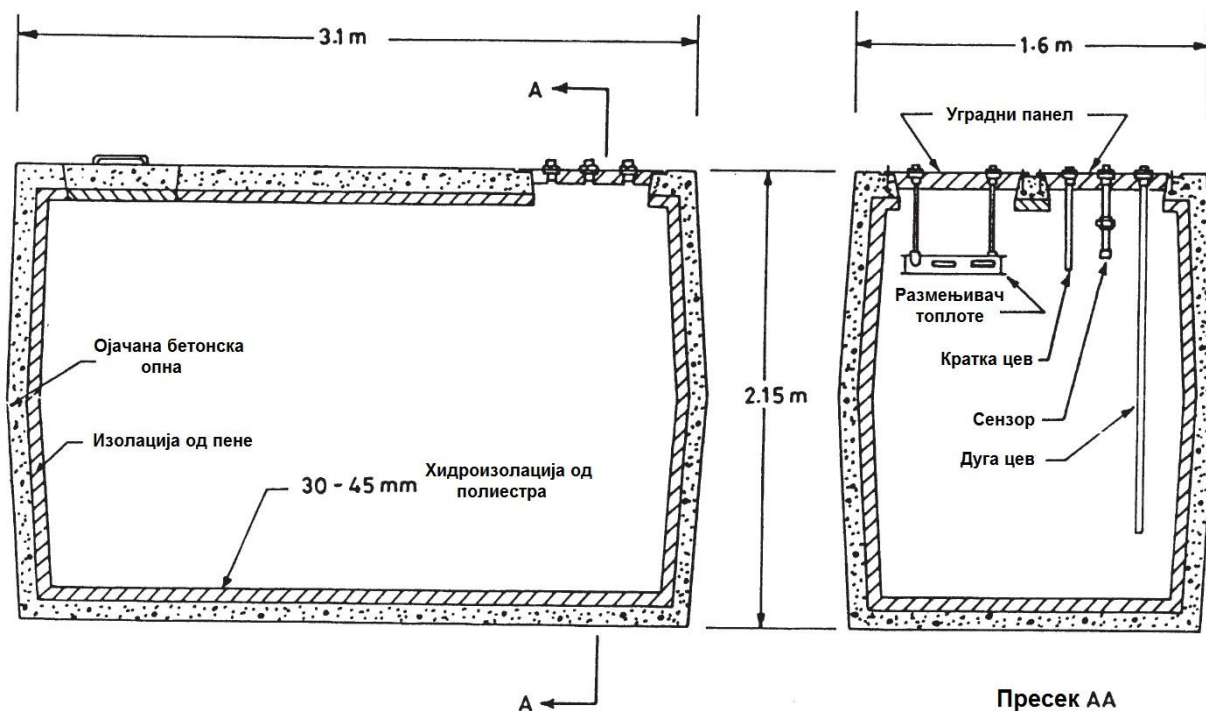
Слика 2.21 Sun – Lite складишна цев (Kalwall corporation, SAD)

Дрвени складишни резервоар приказан на слици 2.22 је направљен од 10mm иверице ојачане галванизованим челичним обручима, обложен винилом и изолован фибергласом дебљине 90mm са спољашње стране. Ради са температурама до 70°C.



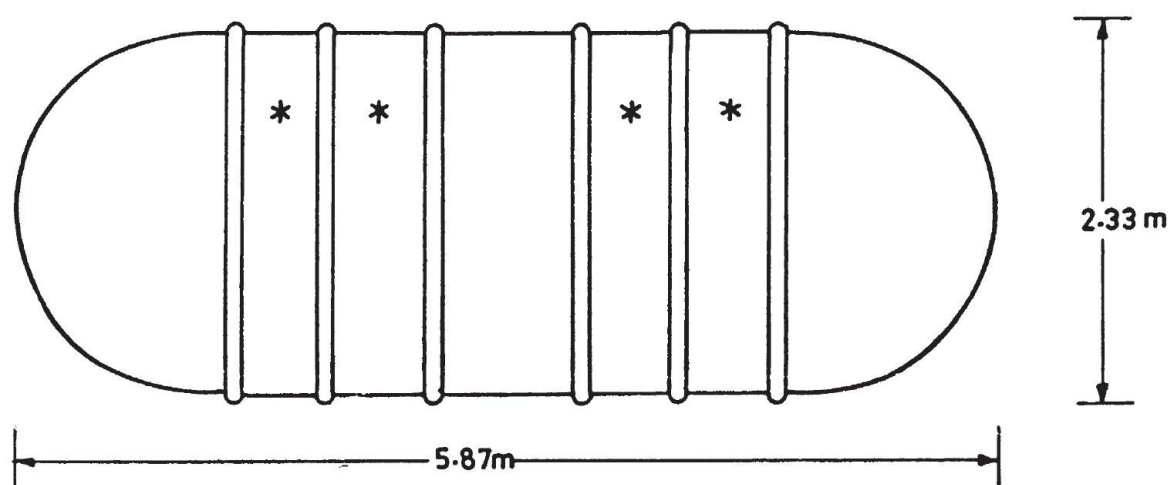
Слика 2.22 Дрвено складиште воде (Sunwave energy system)

Правоугаони бетонски резервоар на слици 2.23 је претходно изливен, обложен водоотпорним материјалом и изолован пеном. Дизајниран је тако да се укопава и да ради на температурама воде скоро до тачке кључања.



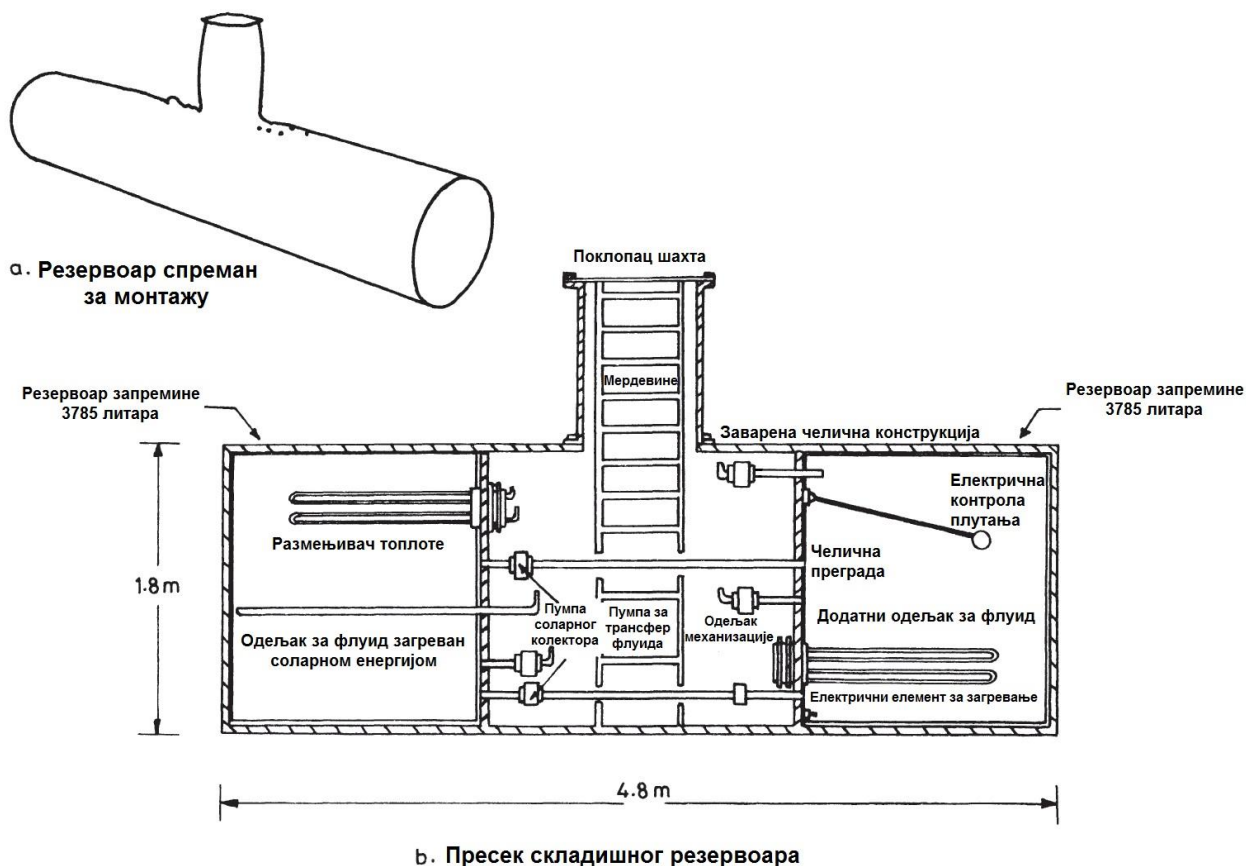
Слика 2.23 Резервоар за соларно складиштење (Solatherm)

Резервоар од фибергласа са слике 2.24 је дизајниран тако да се затрпа зрнастим шљунком и може да ради на температурама воде и до 55°C .



Слика 2.24 Резервоар од фибергласа модел - D3 запремине 15140 литара (Owens – Corning)

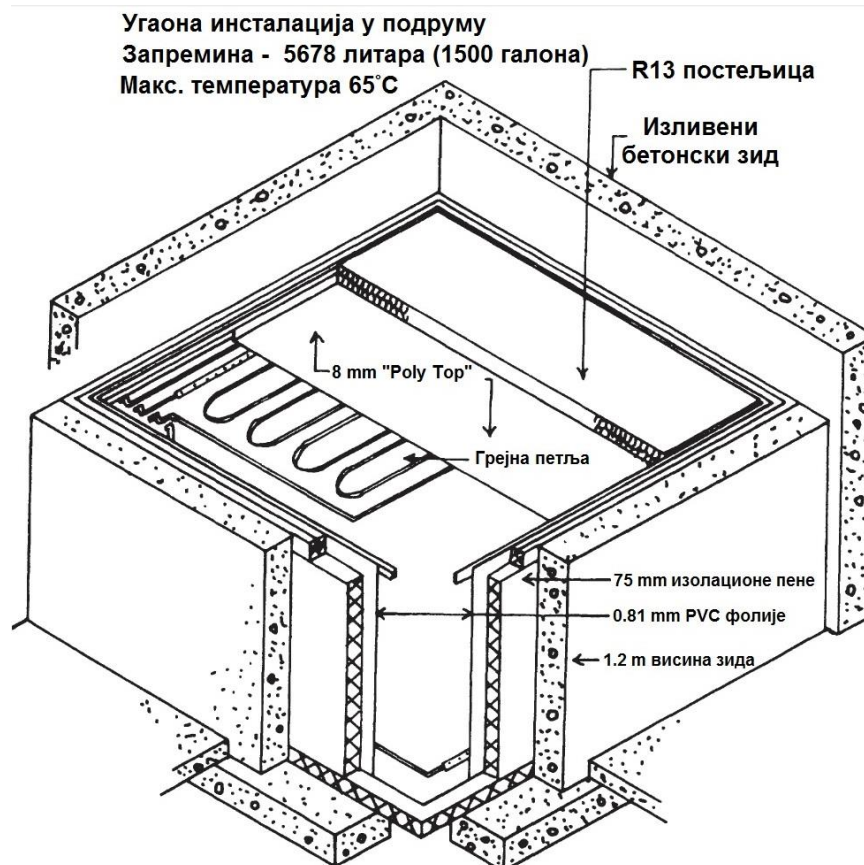
Челични резервоар са слике 2.25 је сличан онима који се користе за подземно складиштење бензина. Има антикорозивну фенол облогу са унутрашње стране и полиуретан изолацију од 50mm споља. Температуре воде се могу кретати до 90°C . Резервоар има три дела, централни део је сервисна област.



Слика 2.25 Соларно складиште запремине 7570 литара

Мембраном обложени складишни систем (слика 2.26) за складиштење воде без притиска описао је Bougne. Резервоар се састоји од дрвеног оквира или потпорне зидане структуре обложене изнутра савитљивим таблама које су водо – непропустљиве.

Ови резервоари се могу сместити у угао подрума, где се под и два зида подрума могу користити као потпорна структура.

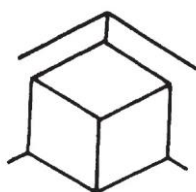


Изометријски одељак

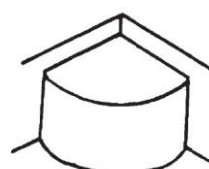
Слика 2.26 Ранији MLS дизајни

Правоугаони или квадратни модели резервоара (слика 2.27) су подесни за инсталирање у углу. Имају неколико предности као што су:

1. много нижи трошкови
2. лак пролаз компоненти кроз улазна врата
3. лакши приступ унутрашњости резервоара ради постављања компоненти као што су измењивачи топлоте, сензори, пумпе,...
4. лака замена облоге



(а) Правоугаони



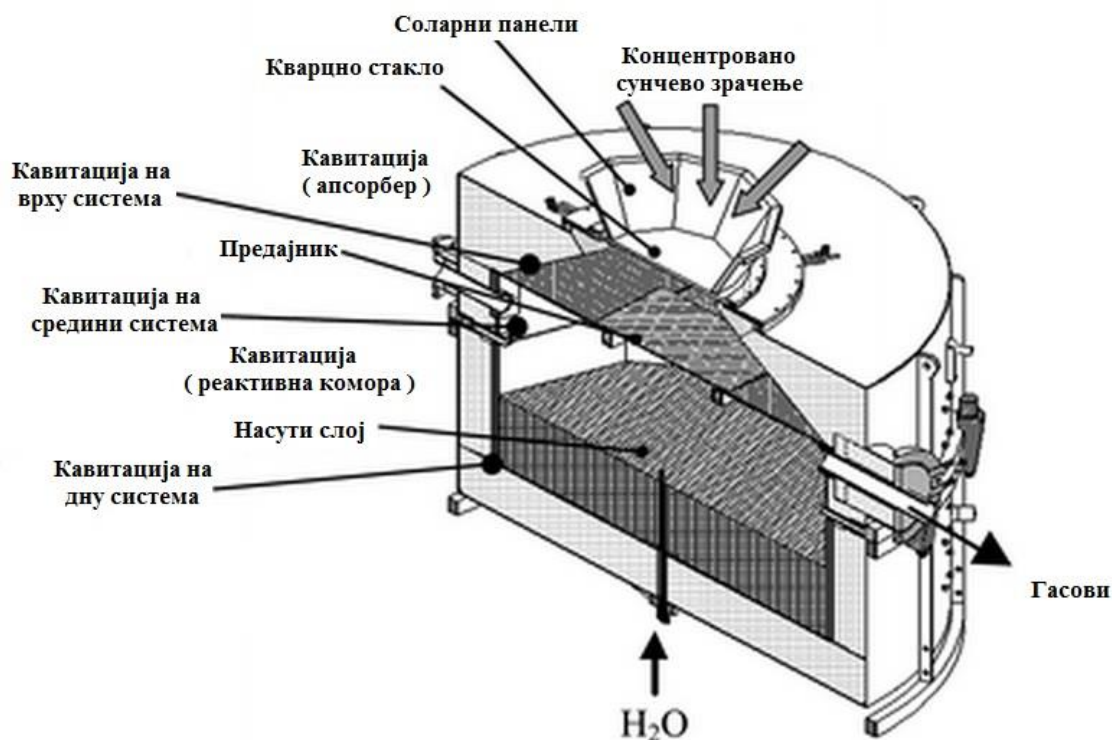
(б) Квадратни

Слика 2.27 MLS дизајн за углове подрума

1977. године Министарство енергетике Сједињених Држава је потписало уговор са Универзитетом Небраска који је требало да развије побољшане MLS системе за примену соларног грејања. Davis Energy Group, Inc. је била под – извођач. О исходима овог пројекта се укратко може рећи следеће: закључено је да је етилен пропилен диене мономер (EPDM) најбољи од материјала за облагање јер се може користити у слојевима и може издржати температуре и до 90°C. Дрвене оквирне структуре су јефтиније од озидааног зида на слици 2.26. Развијен је оптимални обухватни модул додатака (СІМ – Comprehensive Insert Module) који садржи компоненте, као што су пумпе, размењивачи топлоте, контроле, улаз и излаз за воду. Размењиваче топлоте је дизајниран тако да помаже стратификацији.

2.6 Складишни системи са насутим слојем

Насути слојеви за складиштење енергије су посебна примена једне групе процеса која укључује проток течности кроз порозан медиј. Примери таквих процеса су трансфер масе у процесима сепарације коришћењем насutih слојева у хемијској индустрији; регенеративна размена топлоте у индустрији челика; вађење нафте и њена дисперзија у земљишту; индустријско филтрирање и пречишћавање воде. Иако су спроведена, и још увек се спроводе, многа експериментална и теоретска истраживања у вези са насутим слојевима, један број проблема везаних са овим моделом и функционисањем таквих уређаја остаје нерешен.



Слика 2.28 Складишни системи са насутим слојем

Главне компоненте насутог топлотног складишта укључују контејнер, порозивну структуру која подупиरे насути слој и разводнике ваздуха за проток у оба смера како би се минимализовало каналисање. Код коришћења насутог слоја за складиштење соларне енергије, загрејани ваздух протиче из соларних колектора у слој профилисаних честица (од врха) до којег се топлотна енергија преноси током фазе пуњења. Обнављање ове ускладиштене енергије се обично постиже променом правца протока циркулације ваздуха кроз насути слој. Трошкови овог система су ниски и обично исто важи и за пад притиска кроз насути слој.

Топлотно складиште са насутим слојем има неколико пожељних карактеристика. Дobar трансфер топлоте између ваздуха и чврстих елемената побољшава топлотну стратификацију. Због слабе размене топлоте и проводљивости између камења, стратификација се одржава током умерено дугих временских интервала. Због нижег топлотног капацитета ваздуха, раст температуре у соларном колектору је много већи него у води, па је зато стратификација важнија.

Једно од ограничења стратификованих насутих система је у томе што се не могу пунити и празнити истовремено. Зато пуњење током дана доводи до пада температуре излазног ваздуха из соларног колектора (који ће сада имати доток ваздуха на околној температури и мораће сам да греје цело пуњење пошто складиште не може да обезбеди део потребне енергије када је колектор у раду). Међутим, стратификовани насути систем је исто толико ефикасан као и складиште са водом када је у питању ноћна испорука за пуњење.

3 СКЛАДИШТА ЛАТЕНТНЕ ТОПЛОТЕ

Фазно променљиви материјали (PCM) имају значајно више термално енергетске складишне густине у поређењу са складишним материјалима сензибилне топлоте и у стању су да апсорбују или ослобађају велике количине енергије (латентне топлоте) на константној температури и ако су подвргнути промени фазе. Ови материјали такође могу да складиште и одређене количине сензибилне топлоте због малих температурних промена које су неизбежне. Међутим, такво енергетско складиштење је мало у поређењу са латентном топлотом фазне трансформације.

Могуће су следеће промене фазе:

- I. чврсто $\leftrightarrow$ гасовито
- II. течно $\leftrightarrow$ гасовито
- III. чврсто $\leftrightarrow$ течно.

Осим промене фазе, прелазак из једног кристалног облика у други је такође могућ:

- IV. чврсто $\leftrightarrow$ чврсто

Молекули у течной фази имају много већу слободу кретања него у чврстој фази, па сходно томе и вишу енергију. Молекули у гасовитој фази имају још већи степен слободе пошто су скоро потпуно ослобођени од интермолекуларног привлачења и зато поседују веома високе енергије. Фазе трансформације (I), (II), (III) су наведене по редоследу опадања латентне топлоте у фазној трансформацији. Латентна топлота сублимације* је реда суме латентних топлота топљења и испаравања.

Трансформације из чврстог у гасовито и течног у гасовито стање обично се не користе за складиштење енергије упркос њиховој највишој латентној топлоти, пошто гасови заузимају велике запремине. Велике промене у запремини чине овај систем великим, комплексним и непрактичним. Трансформације из чврстог у течно стање имају компаративно мање латентне топлоте**. Међутим, ове трансформације подразумевају само малу промену (реда 10% или мање) у запремини и зато су веома погодне за фазно променљиво складиштење.

* Трансформација из чврстог стања у гасовито позната је као сублимација. Фазна промена из течног у гасовито је позната као кључање или испаравање, а трансформација из гасовитог у течно као кондензација. Промена из чврстог у течно стање је топљење или фузија, а из течног у чврсто је очвршћавање.

**Ипак још увек много веће у поређењу са складиштењем сензибилне топлоте. Нпр., латентна топлота у кључалој води на атмосферском притиску је реда 2260kJ/kg у поређењу са 355kJ/kg за лед који се топи. Међутим, латентна топлота леда је велика у поређењу са сензибилном топлотом ускладиштену у води за температурну промену од 20°C што је само 84kJ/kg.

У транзицијама чврсто – чврсто, топлота се складишти како се материјал трансформише из једног кристалног облика у други. Ове транзиције генерално имају мале латентне топлоте и мале промене запремине. Међутим постоје изузеци. Неке транзиције укључују велику промену у ентропији пошто једно од стања има висок поремећај, мање више као течност стање. Овакве транзиције могу имати латентне топлоте реда топлоте топљења. Такви РСМ могу имати предност због минималних захтева за складиштењем и могу понекад да служе као материјали за конструкцију под условом да мала промена запремине може на неки начин да се прилагоди.

Чврсто – течне трансформације укључују складиштење у хидратима соли. Користе се одређене неорганске соли које се растварају у води и такође формирају кристалне хидрате соли. Чврсти кристали хидрата ослобађају своју кристалну воду при загревању током операције пуњења. Безводна со се раствара у отпуштеној води и тако се формира течни раствор. Овај процес може бити обрнут при пражњењу, када долази до очвршћавања раствора у кристале са ослобађањем латентне топлоте (топлота кристализације). Процес је термодинамички веома сличан фази промене током очвршћавања па су зато и промене запремине и енергетска разлика за овакав процес истог реда као и за фазну промену чврсто – течност.

Може се рећи да фаза трансформације типа (III), са латентним топлотама реда топлоте топљења и малих промена запремине, тренутно изгледа имају највећу практичну вредност. Процеси топљења укључују еутектичке и перитектичке трансформације, као и растварање, а у циљу складиштења фазне промене.

Материјали фазне промене, укључујући топљење, су доступни са топлотом топљења. У реалним системима, топљење и очвршћавање се не дешавају на константној температури јер не постоји термодинамичка равнотежа. Температура током очвршћавања у извесној мери зависи од степена преноса топлоте, кинетичке реакције и нечистоћа.

Процес топљења настаје због разлике слободне енергије

$$\Delta G = \Delta H - T_m \Delta S \quad (3.1)$$

Где су:

H – енталпија

T_m – транзициона температура

S – ентропија.

Ако постоји равнотежа, $\Delta G = 0$, и

$$\Delta H = T_m \Delta S^* \quad (3.2)$$

За дату температуру топљења, T_m , што је виша промена ентропије, виша је латентна топлота (енталпијска промена трансформације, ΔH) РСМ – а.

Као што су истакли, Wettermark и сарадници, ентропијска промена код топљења неког једињења може се приближно добити додавањем ентропијских промена компонената. Супстанце са ниским молекулским тежинама би зато имале више

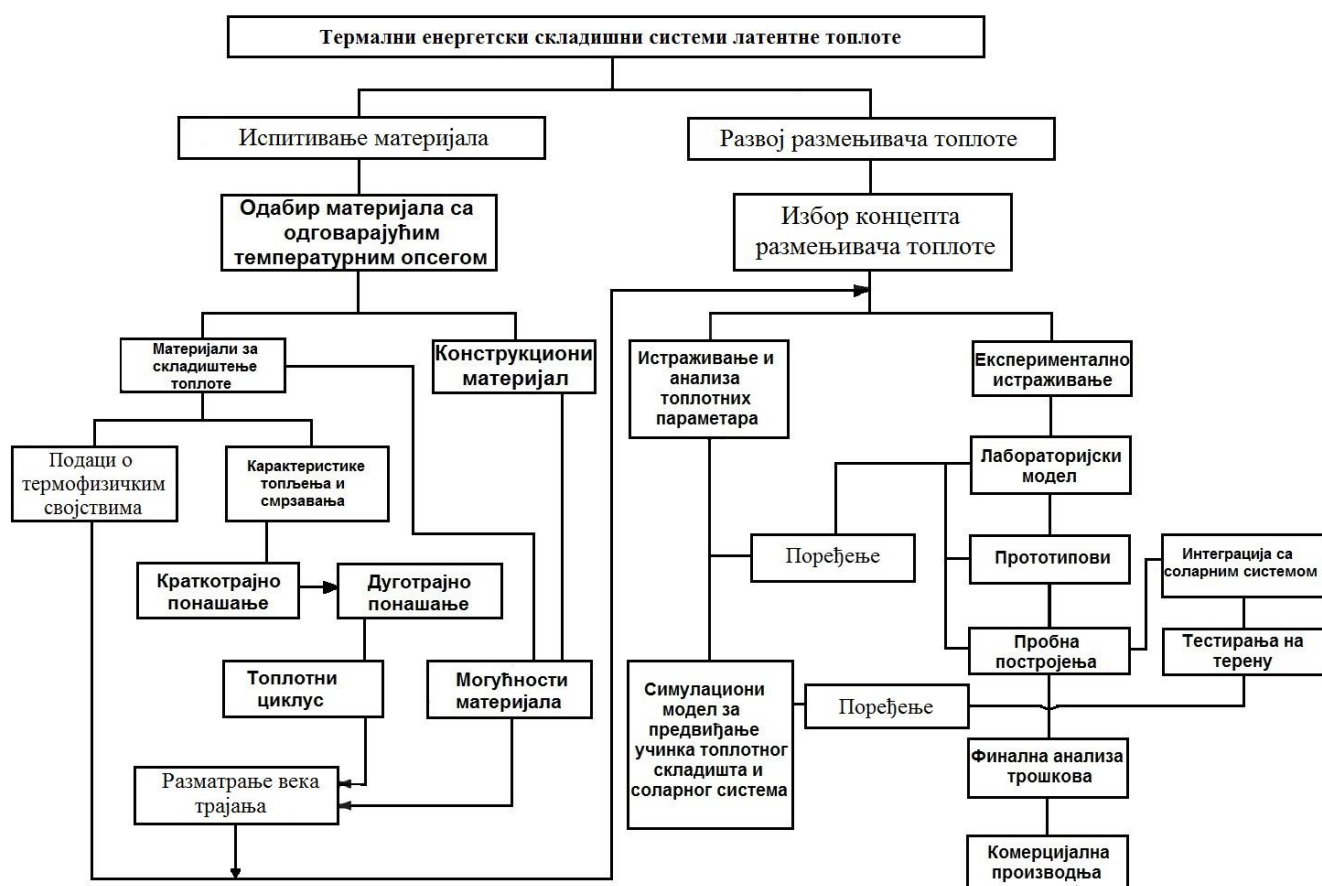
латентне топлоте (по килограму базе). Једињења са лаким атомима као литијум и флуор имају веома високе латентне топлоте. Одатле и постоји интересовање за еутектичке мешавине флуорида.

Било који енергетски складишни систем латентне топлоте (LTES) требало би да има бар три следеће компонентне:

- I. одговарајући PCM у жељеном температурном опсегу
- II. одговарајуће складиште за држање PCM – а
- III. одговарајући размењивач топлоте потребан за ефикасан трансфер топлоте од топлотног извора до PCM – а, а затим од PCM – а до одређене тачке употребе.

Зато, да би се развио одговарајући LTES систем, потребно је познавање и PCM – а и размењивача топлоте.

Табела тока, коју је развио Abhat, приказана је на слици 3.1 и показује различите етапе у развијању LTES система.



Слика 3.1 Различите етапе у развоју складишног система латентне топлоте

Написано је неколико чланака у вези са складиштењем PCM – а, у којима су описана својства материјала, погодност за различите примене, као и добре и лоше особине тих материјала.

Складишни системи латентне топлоте су скупљи од складишних медија сензибилне топлоте који обично користе воду и камење. Друго, PCM – и су подвргнути очвршћавању па се зато не могу користити као медији трансфера топлоте у соларном колектору или пуњењу. Засебан медиј за транспорт топлоте мора да се ангажује са

размењивачем топлоте између. Многи РСМ – и имају слабу топлотну проводљивост и зато захтевају велике размењиваче топлоте. Све ово повећава трошкове система.

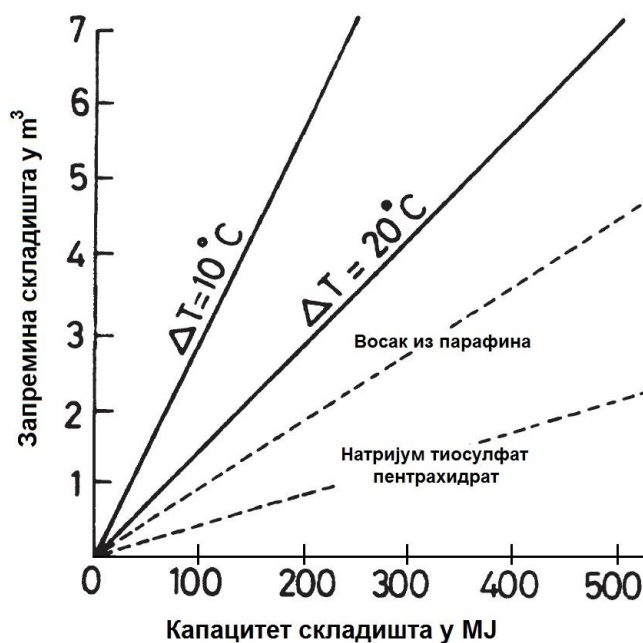
Због високе цене складиштења латентне топлоте, много је вероватније наћи примену када:

а. је пожељна висока енергетска густина или висок волуметријски енергетски капацитет, нпр. у средини где је простор изнад номиналне вредности, или у транспорту где се и запремина и тежина морају држати на минимуму или када

б. је пуњење такво да је потребна енергија на константној температури или у малом опсегу температура или када

с. је величина складишта мала. Мање складиште има виши количник површине и запремине, па је зато цена паковања висока. Компактност је веома важна како би се ограничио трошак складиштења. Слично томе, губици топлоте су мање више пропорционални површини. Да би се ограничили губици топлоте у складиштима са малим капацитетима, компактност је веома важан фактор.

Многи истраживачи су израчунали запремину потребне воде за складиште сензибилне топлоте за загревање добро изолованих зграда. Закључили су да је потребна запремина сувише велика за монтажу у станове, канцеларије или комерцијалне зграде. Управо овде је посебно важна већа компактност РСМ складишта. На основу латентне топлоте РСМ – а, инжењери процењују запремину на 1/8 од ускладиштене воде, или мање. Код оваквих прорачуна важно је узети у обзир већи простор који заузима уређај за размењивање топлоте у случају складиштења латентне топлоте. Lorsch и сарадници су упоредили бруто запремине складишта потребне за различите складишне капацитете када се користе или материјали латентне, или материјали сензибилне топлоте. Поређење је приказано на слици 3.2, са различитим температурним променама за складиште сензибилне топлоте у 1:1 вода / етилен гликол мешавини.



Слика 2.31 Поређење запремина складишта потребних за складиштење латентне топлоте (испрекидана линија) и складиштење сензибилне топлоте (пуна линија)

Види се да складиштење латентне топлоте у натријум–тиосулфат–пентахидрату (STP) захтева много мању запремину него Р – 116 парафински восак због релативно високе топлотне проводљивости (57 W / mK) STP – а.

3.1 Фазно променљиви материјали (РСМ)

РСМ складишни системи од којих се највише очекује су они који подразумевају трансформацију између течности и чврсте супстанце. Поред тога, највећи део истраживачког рада је посвећен управо њима. Иако су идентификоване и неке транзиције из чврстог – чврстог стања које имају одређене особине и које привлаче пажњу, постоји крајње ограничен рад на чврсто – чврстим транзицијама.

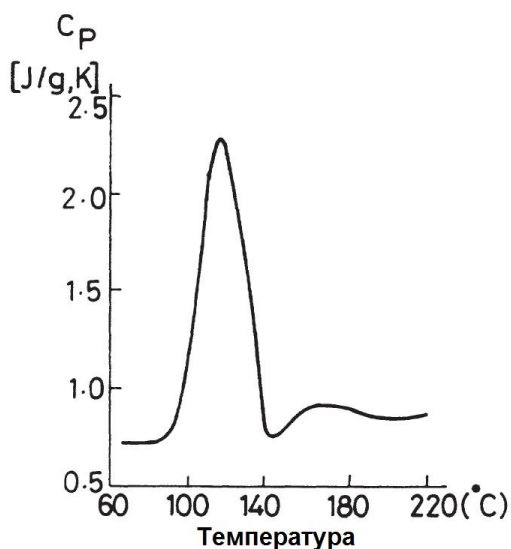
3.1.1 Чврсто – чврсте транзиције

Као што је већ споменута, чврсто – чврсте транзиције могу такође имати велике латентне топлоте (ако једно од стања има много већи поремећај од другог). На пример, поли етен високе густине у политизованом облику бива подвргнут транзицији са латентном топлотом од 192 kJ/kg што је 98% његове топлоте топљења, а ипак задржава свој облик. Овај материјал се користио као складишни медијум. Други материјал, литијум сулфат, је подвргнут транзицији од моноклиног кристалног облика до кубног облика и има латентну топлоту од 214 kJ/kg. На жалост, постоји само ограничен број таквих транзиција, а већина њих се дешава на високим температурама. Неке чврсто – чврсте транзиције и њихове латентне топлоте тих транзиција су дате у табели 3.1.

Материјал	Температура фазе прелаза (°C)	Латентна топлота (KJ / k g)
Пентаеритритол	188	323
Глицерол	81	216
Li ₂ SO ₄	578	214
Поли Етен	120 – 140	192
KHF ₂	196	135
Неопентингликол	43	130

Табела 3.1 Чврсто – чврсти фазно променљиви материјали

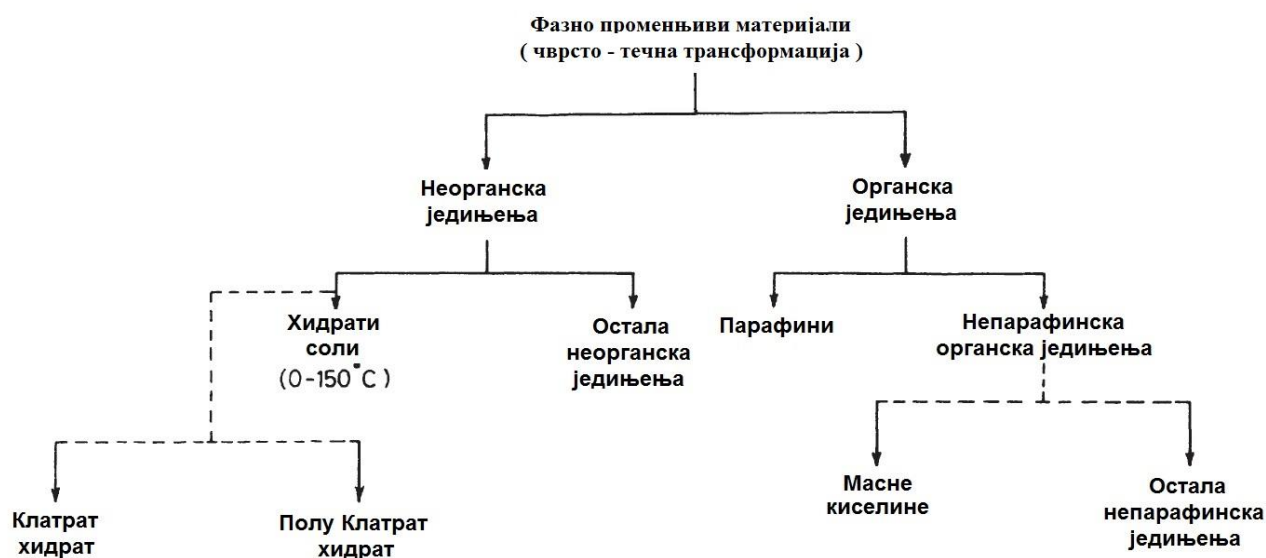
Транзиција из једне чврсте фазе у другу са великим поремећајем може да се не јави при оштрој промени температуре, већ при малом температурном опсегу. Дијаграм специфичне топлоте таквог материјала (такође познат као А – крива) приказан је на слици 3.3. Материјал са великом ентропијском променом, Δs (изнад подесног температурног опсега) би имао високу енергетску густину. Пожељна је висока вредност $C_p \cdot d(\ln T)$.



Слика 3.3 Специфична топлота материјала, Fe_xS , који је подвргнут транзицији у чврстој фази

3.1.2 Чврсто – течне трансформације

Одговарајући РСМ-и органског и неорганског порекла су доступни за апликацију у течном-чврстом складиштењу латентне топлоте. Када су у питању неоргански РСМ-и, највећи део истраживања је концентрисан на хидратима соли. Међутим, постоје и истраживања са другим неорганским солима. Органски РСМ-и, су генерално груписани као парафини и непарафини, као што је приказано на слици 3.4.



Слика 3.4 РСМ породице (чврсто–течна промена)

Дакле, РСМ складишни системи се деле у три категорије:

- хидрати соли
- парафини
- непарафинска органска једињења

Осим чистих једињења, могу да се користе њихове еутектичке смесе. Могуће је добити одређени распон тачака топљења коришћењем еутектичких мешавина једињења.

3.1.3 Хидрати соли

Ово је важна група неорганских супстанци температурног опсега од 0°C – 150°C . Соли које се користе се растварају у води. Истакнута су два проблема са њима. Први проблем са већином хидрата соли је тај који је познат као неконгруентно топљење. Вода кристализације која се ослобађа током топљења није довољна за растварање присутне чврсте супстанце (што као резултат има суперзасићен раствор на температури топљења). Чврсте супстанце се спуштају на дно посуде због своје веће густине. Током обрнутог процеса (кристализације), поприличан део соли није у стању да дође у контакт са водом која је потребна за њену кристализацију. Енергетска густина складишта се смањује након неколико циклуса пуњења – пражњења због овог феномена, неконгруентног топљења.

Други проблем који је типичан за многе хидрате је проблем суперхлађења. Приликом хлађења, не долази до очвршћавања или кристализације на тачки топљења. Стопа формирања кристала (нуклеација) је веома ниска. Раствор треба да се суперохлади, тј. да се охлади испод тачке топљења за неколико степени пре него што се постигне разумна стопа нуклеације. Због суперхлађења РСМ не ослобађа ускладиштену термалну енергију на тачки топљења како се очекивало да ће чинити. Предност коришћења хидрата соли су та да имају високе латентне топлоте фузије, само мале промене у запремини, а што је још важније, релативно високу топлотну проводљивост (у поређењу са органским РСМ). Њихове главне мане су неконгруентно топљење и што су подложни суперхлађењу од неколико степени. Нису корозивни у великој мери и тек незнатно токсични. Постоје многи хидрати соли који су довољно јефтини за употребу у складиштењу.

Суперхлађење у хидратима соли се не може значајно смањити унапређивањем нуклеације (иницирањем кристализације) уз помоћ следећих раствора:

- додавањем малих количина нуклеативног средства које има кристалну структуру сличну структури РСМ – а, тако да може доћи до раста кристала
- механичка средства као што су груби зидови суда и груба површина размењивача топлоте како би се унапредила хетерогена нуклеација
- држањем ' хладног прста ' у РСМ – у, или дела којем је омогућено да остане хладан док се остатак РСМ – а топи загревањем. Неки кристали се тако задржавају у овој хладној области како би иницирали кристализацију током хлађења .

Проблем неконгруентности топљења се може решити једним од следећих средстава:

- употребом средстава за згнушавање како би се спречило таложење безводне соли или нижег хидрата задржавајући је у суспензији
- механичким средствима мешања, вибрације, итд., како би се спречила сепарација, као што је РСМ у ваљкастом цилиндру
- употребом прекомерне воде за растварање чврстих супстанци. Отопљени кристали хидрата не стварају суперзасићене растворе због присуства вишка воде у систему
- капсулацијом РСМ – а, како би се смањила сепарација

Хидрати соли могу да кородирају металне судове. Међутим, они су компатибилни са пластиком.

3.1.4 Друга неорганска једињења

Као што смо имали прилику да видимо на слици 3.4, неорганска једињења осим хидрата соли могу да се користе на вишим температурама. Ова једињења бивају подвргнута чврсто $\leftrightarrow$ течној фазној трансформацији са високом латентном топлотом фузије.

На основу термодинамичких података добијених од неорганских једињења, Ozawa и сарадници су направили листу једињења која имају температуру фузије или транзиције између 100°C и 1000°C и латентне топлоте веће од 200 kJ/kg . Неки од материјала од којих се много очекује су набројани у табели 3.2 заједно са температуром фузије или транзиције (t), латентном топлотом по јединици тежине (ΔH_w), ентропијском променом по јединици времена (ΔS_w), густином (d), латентном топлотом по јединици запремине (ΔH_v) и ентропијском променом по јединици запремине (ΔS_v). Материјали од којих се очигледно пуно не очекује када је у питању стабилност, безбедност, ресурси и цена нису наведени у овој табели. Из ове табеле се могу извући следећи закључци:

- I. Одлични материјали високе енергетске густине и ниске цене, NaCl , NaF и MgCl_2
- II. Уреја, CaCl_2 , KCl , MgCl_2KCl , Ng_2CO_3 , FeCl_3 , $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$, Na_2SO_4 , NaOH и KOH су веома добри, док је LiF одличан у енергетској густини, али је скуп
- III. Прилично добри материјали су Li_2CO_3 , P , $\text{CaO} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$, Al , NaCN , FeCl_2 , MnCl_3 , K_2CO_3 , NaClO_3 , $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$, Mg , NaBr , KBr , NaSCN , SrCO_3 , ZnSO_4 , KClO_4 , Zn и Zn_2Mg
- IV. Као компоненте еутектичке мешавине, много се очекује од NaF , NaCl , AlCl_3 , MgCl_3 , FeCl_3 , Al , MnCl_2 , Li_2CO_3 , P , LiF и LiOH а NaOH и KOH су такође интересантни, ако би се њихова ентропијска промена и транзиција и фузија могла искористити.

Материјали	Температура ($^{\circ}\text{C}$)	Фузија или прелаз	ΔH_w kJ/kg	ΔS_w J/kgK	d kg/dm^3	ΔH_v kJ/dm^3	ΔS_v $\text{J/dm}^3\text{K}$
1	2	3	4	5	6	7	8
LiH	688	F	3,264	3,396	0.82	2,767	2,785
LiF	848	F	1.035	923	2.64	2,732	2,437
LiOH	471	F	876	1,177	1.43	1,253	1,683
NaF	995	F	789	622	2.80	2,209	1,742
Na_2O	920	F	757	634	2.27	1,718	1,439
P	590	F	655	759	2.20	1,441	1,670
Li_2CO_3	720	F	606	611	2.11	1,279	1,289
$\text{CaO} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$	987	F	580	460	-	-	-
Al_2Cl_6	192	F	262	564	2.44	639	1,376
NaCl	804	F	486	452	2.16	1,050	976
KF	856	F	484	428	2.48	1,200	1,061
Ga	937	F	469	384	5.33	2,497	2,045
LiCl	610	F	467	529	2.07	967	1,095
MgCl_2	714	F	452	459	2.32	1,049	1,065

Li	180.5	F	433	954	0.534	231	509
Al	659	F	401	430	2.70	1,083	1,161
Mg	650	F	372	404	1.74	647	703
LiNO ₃	252	F	370	705	2.37	878	1,671
V ₂ O ₅	671	F	358	279	3.36	1,203	1,273
NaCN	562	F	358	428	1.86	666	796
KCl	772	F	346	332	1.99	689	661
FeCl ₂	677	F	339	357	2.99	1,014	1,067
B ₂ O ₃	450	F	327	452	2.46	8,0804	1,112
Пентаеритритол	188	T	322	700	1.35	435	945
MgCl ₂ ·KCl	487	F	313	411	1.60	501	658
MnCl ₂	650	F	299	324	2.97	888	962
Na ₂ MoO ₄	440	T	296	416	3.28	971	1,364
Na ₂ CO ₄	852	F	290	259	2.53	734	653
SnMg ₂	778	F	287	273	1.14	327	311
FeCl ₂	304	F	266	460	2.80	745	1,288
CdCl ₂	564	F	265	317	4.05	1,072	1,283
CrCl ₂	815	F	262	241	2.88	755	694
CaCl ₂	782	F	258	244	2.15	555	524
Li ₂ SO ₄	577	T	257	302	2.22	569	671
NaBr	744	F	245	240	3.20	784	768
Sr(NO ₃) ₂	618	F	251	282	2.98	748	840
Co(NH ₂) ₂	133	F	251	618	1.335	335	825
NiBr ₂	963	F	249	201	4.64	1,125	933
FeI ₂	601	F	242	277	5.315	1,286	1,472
GeS	615	F	239	269	3.78	903	1,130
CoCl ₃	740	F	239	236	-	-	-
CoCl ₂	725	F	238	239	3.35	797	801
K ₂ CO ₃	898	F	235	201	2.42	569	486
Na ₂ Si ₂ O ₅	884	F	230	199	-	-	-
NaSCN	323	F	228	383	-	-	-
KCN	622	F	224	250	1.52	340	380
Zn ₂ Mg	589	F	223	259	-	-	-
KBr	734	F	222	220	2.75	6 611	605
FeBr ₂	690	F	222	231	-	-	-
Ca	848	F	218	194	1.55	338	301
NaClO ₃	225	F	212	402	2.49	528	1,001
SnS	880	F	210	182	5.08	1,068	925
K ₂ SO ₄ ·Li ₂ SO ₄	829	F	208	189	-	-	-
Sb ₄ O ₆	666	F	207	223	5.7	1,180	1,271
Бензоева киселина	240	F	206	401	-	-	-
LiBr	550	F	202	246	3.46	699	851
Na ₂ SO ₄	884	F	202	175	2.69	343	471
Полиетилен	135	F	209	512	0.93	194	476
NaOH	293+319	T+F	301	641	2.13	641	1,100
KHF ₂	196	T	142	303	2.37	337	718
SrCO ₃	928	T	123	103	3.70	492	411
ZnSO ₄	734	T	125	124	3.47	434	430
KOH	249+400	T-F	261	437	2.05	535	896
Na ₂ WO ₄	589	T	119	138	4.18	498	577
KClO	300	T	99	173	2.52	250	437

Табела 3.2 Термофизичка својства неких неорганских једињења (Ozawa и сарадници)

3.1.5 Парафини

Парафини су минерални нафтни деривати. Углавно се састоје од органске породице алкана која има општу формулу $C_nH_{(2n+2)}$. Ова породица засићених угљоводоника има једињења са сличним својствима. Првих пет једињења ове серије од метана (CH_4) па све до пентана (C_5H_{12}) су гасови на собној температури и при атмосферском притиску, али испарљивост опада са растом молекулском тежине. Она једињења између C_5H_{12} и $C_{15}H_{32}$ су течности; а једињења са више од 15 атома угљеника по молекулу су чисте супстанце сличне воску на собној температури. Тачка топљења и топлота при топљењу расту са молекулском тежином. На тај начин је могуће бити у оквиру температурног опсега топљења од $6^\circ C$ до $80^\circ C$ тако што се бирају једињења у серији од $C_{14}H_{30}$ до $C_{40}H_{82}$ – обим парафина који су подесни за складиштење. Парафини који имају једнак број атома угљеника, од 18 до 45, су пожељни јер су јефтинији, више их има и стабилнији су. Парафини поседују многе пожељне особине као РСМ за складиштење, као што су:

- I. доступни су у великим количинама по ниској цени
- II. нису корозивни и токсични
- III. доступни су у широком опсегу температура тачке топљења
- IV. имају високу латентну топлоту фузије
- V. подложни су брзој фазној трансформацији
- VI. хемијски су стабилни
- VII. имају ниску густину
- VIII. компатибилни су са техником капсулације
- IX. показују незнатно суперхлађење
- X. само – нуклеативни су
- XI. имају ниску вредност промене при топљењу

Ова својства показују да воштани парафини имају неограничено дугачак животни циклус замрзавања – отапања.

Парафини као РСМ – и пуно обећавају када је у питању складиштење упркос својој нижој волуметријској енергетској густини од хидрата соли и око 10% запреминске промене. Они не задају проблеме фазне сепарације при топљењу и имају добра само – нуклеацијска својства тако да нису потребна нуклеацијска средства. Они показују најбоља кинетичка својства за фазну трансформацију у поређењу са другим системима као што су хидрати соли и остали РСМ. Међутим, они имају слабу топлотну проводљивост и захтевају посебну пажњу при дизајнирању опреме за размену топлоте. Поред тога, економски разлози допуштају само употребу технички квалитетних парафина који су мешавина многих једињења серије алкана и зато немају тачну тачку топљења. Ако је температурни опсег изнад којег се восак топи сувише велики, материјал може да изгуби своју вредност као РСМ. Парафини нису компатибилни са пластиком, међутим, могу се користити метални судови.

3.1.6 Непарафинске органске чврсте супстанце

Ово је највећа категорија могућих материјала за фазно променљиво складиштење. Лапе и сарадници су спровели екстензиван преглед органских материјала и идентификовали су један број естри, масних киселина, алкохола и гликола подесних за складиштење енергије. Неке особине ових органских материјала су:

- I. висока топлота фузије

- II. запаљивост
- III. ниска топлотна проводљивост
- IV. променљиви нивои токсичности
- V. нестабилност на високим температурама

Ови органски материјали су даље подељени у подгрупе као масне киселине и остале непарафинске органске материје. Својства неких масних киселина и других органских материја су набројане у табелама 3.3 и 3.4.

Масне киселине	Формула	Тачка топљења (°C)	Топлота фузије kJ/kg	Специфична топлота (kJ/kg K)	Топлотна проводљивост W/m K	Густина чврстог тела kg/dm ³	Густина течности kg/dm ³
Деканска киселина	$C_{10}H_{20}O_2$	36	152	-	0.149 (40°C)	1.004	0.878
Каприлна киселина	-	16.3	149	-	0.148 (20°C)	0.881	0.901
Лауринска киселина	$C_{12}H_{24}O_2$	49	177	1.6	0.147 (50°C)	1.007	0.862
Пентадеканска киселина	$C_{15}H_{30}O_2$	52.5	178	-	-	0.990	0.861
Миристинска киселина	$C_{14}H_{28}O_2$	53.7	187	1.6	-	0.990	0.861
Хептадеканска киселина	$C_{16}H_{32}O_2$	61.5	190	-	-	-	-
Палмитинска киселина	$C_{18}H_{36}O_2$	62.3	186	-	0.165	0.989	0.850
Стеаринска киселина	$C_{18}H_{36}O_2$	70.7	203	-	0.172	0.965	0.848
Арахидинска киселина	$C_{20}H_{40}O_2$	76.5	227	-	-	-	-

Табела 3.3

Једињење	Формула	Тачка топљења (°C)	Топлота фузије (kJ/kg)
Ацетофенон	$C_6H_5COCH_3$	20	-
Дифенил етар	$C_6H_5OC_6H_5$	27	-
Каприлон	$(CH_3(CH_2)_6)_2CO$	40	259
Хептадеканон	$C_{17}H_{34}O$	41	201
Метил - арахидат	$C_{21}H_{42}O_2$	45	230
Метил - бехенат	$C_{24}H_{46}O_2$	52	234
Тристеарин	$C_{17}H_{35}COO_3C_3H_5$	56	191
Етилен гликол	$C_6H_5CHONCH_2OH$	69	-
Фенил бензоат	$C_6H_5COOC_6H_5$	71	-
Бифенил	$C_6H_5C_6H_5$	71	-
Диетилен - гликол - дибензоат	$(C_6H_5COOCH_2)_2$	73	-
Дифенил - фталат	$O-C_6H_5(COOC_6H_5)_2$	73	-
Фенил - пропионат	$C_3H_7COOC_6H_5$	76	-
Триацетамид	$(CH_3CO)_3N$	79	-
Нафтален	$C_{10}H_8$	80	-
Ацетамид	$C_{10}CH_3CONH_2$	82	-

Табела 3.4

Масне киселине имају општу формулу $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{COOH}$ са топлотом фузионих вредности упоређиваних са парафинима. Масне киселине такође показују репродуктивно понашање при топљењу и замрзавању, а замрзавају се скоро без супер хлађења. Ове масне киселине обично нису преференцијалан материјал за складиштење топлоте због њихове високе цене. Остала органска једињења се такође слично понашају као масне киселине.

Baily је са својим сарадницима такође спровео студије у вези са овим материјалима и развио је транзитни модел како би проучио понашање фазно променљивог складишног система. Abhat i Malatidis су спровели екстензивна експериментална истраживања понашања лауринске и палмитинске киселине при топљењу и замрзавању. Резултати ових мерења су приказани у табели 3.5. Из ове табеле се види да долази до малих количина супер хлађења у случају масних киселина.

	Лауринска киселина	Палмитинска киселина
Број топлотних циклуса	3	5
Тачка топљења ($^{\circ}\text{C}$)	43.5 ± 0.05	61.2 ± 0.07
Тачка смрзавања ($^{\circ}\text{C}$)	39.9 ± 0.05	59.9 ± 0.13
Топлота фузије (KJ/Kg)	169.3 ± 2.0	196.1 ± 2.0
Топлота солидификације (KJ/Kg)	168.8 ± 2.5	197.0 ± 3.0

Табела 3.5

3.2 Избор РСМ - а

За разлику од материјала за складиштење сензибилне топлоте, одређени фазно променљиви материјал функционише само на одређеној температури, тј., својој транзитној температури. Зато РСМ (његове тачке топљења) мора да се усклади са оперативном температуром система. Појединачни РСМ не може да се користи са свим апликацијама. Треба тражити РСМ који ће дати очекиване резултате у различитим температурним опсезима.

РСМ са ниским тачкама топљења (0°C - 150°C) је интересантан за загревање и хлађење простора. Материјали са вишим тачкама топљења су потребни за примене као што су оне у електранама, парним генерационим системима, Стирлинговим моторима или штедњацима.

Може постојати неколико критеријума за избор одговарајућег складишног материјала за фазно променљиву топлоту, као што је набројано у табели 3.6.

	складишта сензибилне топлоте		складиште латентне топлоте са фазним променљивим материјалом (чврсто - течни)
	вода	камен	
Упоредивање особина преласка топлоте и радни век различитих топлотних складишта			
a) Геометрија размењивача топлоте	проста	проста	сложена
b) Градијент температуре током пуњења и пражњења	велики	велики	мали
c) Дејство топлотне стратификације	постоји, делује позитивно	постоји, делује позитивно	не постоји погодан избор материјала
d) Истовремено пуњење и пражњење	могуће	немогуће	могуће уз одговарајући размењивач топлоте
e) Интегрисање са соларним топлотним и расхладним системом	директна интеграција са воденим системом	директна интеграција са ваздушним системом	индиректна интеграција
f) Трошкови за пумпе, вентилаторе,...	ниски	високи	ниски
g) Корозија конвенционалног материјала конструкције	корозија је уклоњена путем инхибитора	без корозије	недовољно доступних података
h) Радни век	дуг	дуг	- do -

Табела 3.6 Пожељне особине за фазно променљиве топлотне материјале

Тешко је добити PCM материјал који у потпуности може да испуни све ове захтеве. Неки од важних захтева PCM – а су:

- I. висок складишни капацитет: PCM треба да има високу топлоту фузије по јединици запремине, високу топлоту фузије по јединици тежине и високу специфичну топлоту
- II. транзициона температура: тачка топљења подесно усклађена са апликацијом
- III. транзициони процес: процес треба да буде у потпуности реверзибилан и да зависи од температуре
- IV. топлотна проводљивост: термална проводљивост у обема фазама треба да буде висока како би помогла при додавању и уклањању топлоте
- V. поузданост: фазно променљиви процес треба да буде у потпуности цикличан без икакве деградације
- VI. густина материјала би требало да буде у обема висока у обема фазама како би цена складиштења била ниска
- VII. притисак: при оперативним температурама, притисак паре би требало да буде низак
- VIII. стабилност: материјал не би требало да буде опасан, отрован и запаљив
- IX. промена запремине би требала да буде незнатна са очвврћавањем
- X. суперхлађење би требало да буде што мање а стопе кристализације што више

PCM би требало да исуни одређена жељена Термодинамичка, кинетичка и хемијска својства. Велики број како органских тако и неорганских материјала је на располагању и они се могу користити у жељеном опсегу температуре, нпр. 0°C - 140°C , али неки од ових материјала се не могу користити из следећих разлога:

- I. хемијска стабилност: неки материјали се распадају или експлодирају приликом загревања, нису стабилни, а неки су веома запаљиви
- II. токсичност: неки материјали су веома токсични и отровни и захтевају потпуно запечаћен складишни систем што резултира скупим системима
- III. Корозија: неки PCM су веома корозивни за одређене материјале судова, па зато ти материјали треба да буду тако одабрани да би били компатибилни са корозивном природом PCM – а
- IV. Промена запремине: PCM генерално показују велику промену у запремини током фазе транзиције што лимитира коришћење једноставне геометрије суда и размењивача топлоте
- V. доступност: PCM од којих се много очекује су скупи и нису доступни у великим количинама

3.3 Складиштење у хидратима соли

Хидрати соли су важна група PCM у температурном опсегу од 0°C - 150°C . Имају многа својства слична води. Из тог разлога, осим што имају највишу латентну топлоту, имају топлотну проводљивост отприлике исту као и вода, тј., $0,5\text{W/m}\cdot\text{K}$ у течној фази. То је 2 до 4 пута виша вредност од оне за органске течности. Ово својство хидрата соли их чини веома активним. Хидрати соли такође имају предност у односу на органске материјале када је у питању запаљивост. Осим тога, неколико њих су доступни по ниским ценама, што већину органских PCM – а чини неконкурентним. Међутим, може се очекивати да хидрати соли имају недостатак ако их посматрамо с тачке гледишта конгурентног отапања зато што они нису појединачна компонента у системима и постоји могућност фазне сепарације, заправо, неконгруентно топљење је озбиљан проблем код многих хидрата соли. Већина хидрата соли показује јаку тенденцију суперхлађења, а многи такође поседују веома ниску стопу кристалног раста.

Објављено је неколико интересантних чланака који се баве проучавањима и термофизичким својствима хидрата соли. Најшире проучавани хидрати соли су сулфат декахидрат ($\text{Na}_2\text{SO}_4\cdot 10\text{H}_2\text{O}$), популарно познат као Глауберова со, као и калцијум хлорид хексахидрат ($\text{CaCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$) због њихових ниских цена. Јефтини су, нису опасни и поседују већину потребних својстава (као што је висока латентна топлота) и имају тачке топљења тек незнатно изнад температура које су потребне у грејном простору што их чини корисним за соларно загревање простора.

3.3.1 Нуклеација и кристализација

Већина хидрата соли има слаба нуклеацијска својства и такође поседује веома ниску стопу кристалног раста. Слаба нуклеација доводи до критичног суперхлађења пре него што дође до спонтане кристализације. Као резултат тога, топлота фузије се не може издвојити на тачки топљења, већ тек на температури нижој за неколико степени. Степен суперхлађења је мање више случајан и под утицајем је неких ефеката, као што су нечистоће.

Kimura је дошао до односа између хемијске разлике потенцијала воде, $\Delta\mu_{\text{H}_2\text{O}}$, и стопе нуклеације. Хемијски потенцијал воде у мешавини (μ_m) и раствора (μ_s) је дат као:

$$\mu_m = \mu^0 + RT \ln a_m \quad (3.3)$$

$$\mu_s = \mu^0 + RT \ln a_s \quad (3.4)$$

где је μ^0 потенцијал чисте воде, a_m и a_s су активност молекула воде у суперохлађеној отопини и засићеном воденом раствору. R је константа гаса и T температура (K). Хемијски потенцијал водених молекула у кристалном стању μ_c мора бити једнак потенцијалу у засићеном воденом раствору μ_s , тј., $\mu_c = \mu_s$. Према томе, хемијска разлика потенцијала је дата као:

$$\Delta\mu_{\text{H}_2\text{O}} = \mu_c - \mu_m = \mu_s - \mu_m = RT \ln \frac{a_s}{a_m} \quad (3.5)$$

$$\Delta\mu_{\text{H}_2\text{O}} = RT \ln \frac{p_s}{p_m} \quad (3.6)$$

где су p_s и p_m притисак водене паре у засићеном раствору и притисак отопине. Генерално, $a_s > a_m$ пошто је садржај воде засићеног раствора већи од садржаја отопине. Према томе, μ би требало да порасте од μ_m до μ_c како се молекули воде поново распоређују у околини чврстог хидрата.

Суперхлађење у хидратима соли се може смањити једним од следећих метода:

- нуклеационим средствима,
- хладаним прстом,
- неконгруентним отапањем,
- средством згушњавања.

3.4 Складиштење у парафинима

Нафтни восак који се добија током производње мазивних уља може се класификовати као:

1. парафински восак
2. микрокристални восак
3. петролеј

Парафински восак је мешавина C_{20} – C_{35} правог ланца угљоводоника са тачком топљења од 30°C до 70°C са малом количином (од 2% до 10%) изоалкана и / или циклоалкана и уља (од 0,1% - 3%).

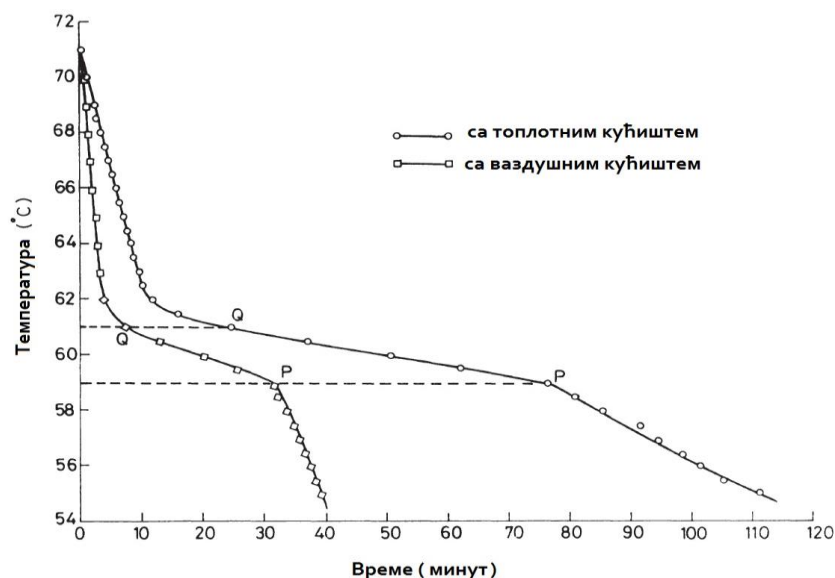
Чисти парафини садрже само алкане, на пример, добро познат октадекан; $\text{C}_{18}\text{H}_{38}$. Зависно од дужине ланца алкана у парафинима, парафини могу бити парно (n – парафин) или непарно (изо – парафин) повезани. Својства чистих n – алкана у

опсегу C_{12} до C_{36} су дата у табели 3.7. Из ове табеле се види да постоји велики избор парафина пошто температура топљења варира од -12°C до $+76^{\circ}\text{C}$, а латентна топлота од 35 Kcal/kg до 65 Kcal/kg . Високи топлотни капацитет масе парафина је у супротности са нижим топлотним капацитетом запремине због њихове ниске густине ($0,75 - 0,8\text{ gm/cc}$).

Број атома угљеника	Тежина молекула	Тачка топљења ($^{\circ}\text{C}$)	Латентна топлота (Kcal/kg)	Густина на 70°C (g/cc)	Процент запреминског скупљања	
					солидификација	транзиција
12	170	-12	-	0.750	-	-
13	184	-6	-	0.756	-	-
14	198	5.5	54	0.771	-	-
15	212	10	59	0.768	-	-
16	226	16.7	56.6	0.774	-	-
17	240	21.7	41	0.778	-	-
18	254	28.2	58	0.774	-	-
19	268	32.6	-	-	10.5	2.5
20	282	36.6	59	0.755	16.0	-
21	296	40.2	48	0.758	10.0	2.5
22	310	44.0	60	0.763	10.0	6.2
23	324	47.5	56	0.764	9.4	4.2
24	338	50.6	59.5	0.765	9.5	4.2
25	352	53.5	-	0.769	9.6	4.8
26	366	56.3	61	0.770	9.8	6.0
27	380	58.8	56.1	0.773	10.0	3.4
28	394	61.2	61	0.775	10.0	6.2
29	408	64.4	57	0.776	-	-
30	422	65.4	60	-	-	-
31	436	68.0	57.8	-	-	-
32	450	69.5	40.7	0.782	-	-
33	464	72.0	-	-	-	-
34	478	73.9	64	-	-	-
35	492	75.0	-	-	-	-
36	506	75.9	56.2	-	-	-

Табела 3.7 Термофизичка својства наких парафина

На температури од 2°C до 15°C испод тачке топљења, нормални парафини показују транзициону тачку од хексагоналне до друге кристалне модификације, а ову промену прати ослобађање топлоте која достиже вредност од око $83,68\text{ J/g}$. Разлика између транзиционе тачке и тачке топљења се смањује са растом молекуларне тежине и верује се да нормални парафини са више од 36 атома угљеника не би требало да показују транзициону тачку. Понашање парафина када је у питању замрзавање може се видети из њихових крива хлађења. Sharma и Singh су експериментално посматрали криву хлађења парафинског воска из Assam Oil компаније, користећи ваздушну и термоколну ограду. Крива хлађења је приказана на слици 3.5.



Слика 3.5 Крива хлађења парафинског воска

Интервал замрзавања је обележен тачкама Q и P које означавају почетак и крај процеса замрзавања. Парафини који имају велике температурне интервале замрзавања нису подесни за складиштење топлотне енергије.

Да би се дизајнирао топлотни складишни систем, треба знати стварни температурни опсег фазне транзиције. Генерално, примећује се велика разлика између експериментално добијених података о опсегу замрзавања и података које даје произвођач. Ови подаци за $C_{16} - C_{28}$ су дати у табели 3.8.

Температурни опсег смрзавања према препоруци произвођача	42 – 44 °C
Измерени опсег смрзавања	38 – 43 °C
Измерени опсег топљења	36 – 43 °C

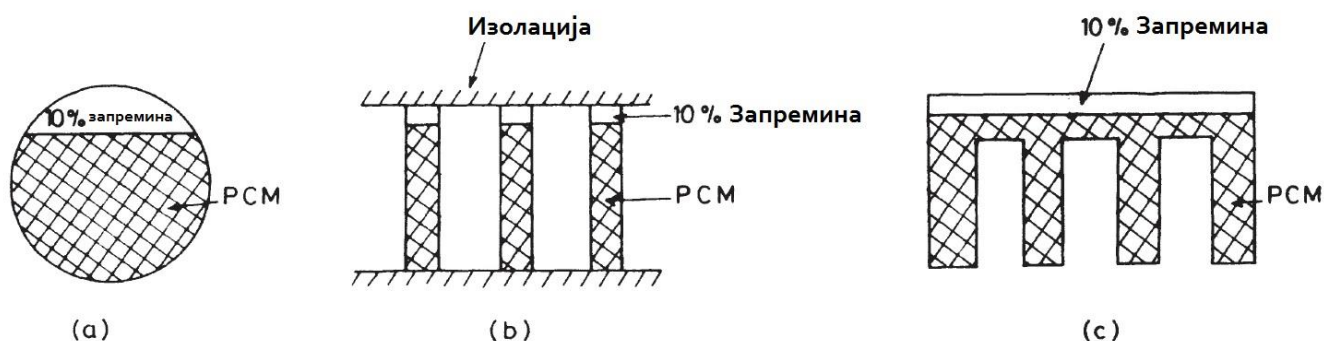
Табела 3.8 Опсег топљења и замрзавања парафина $C_{16} - C_{28}$

Неколико позитивних особина парафина, као што је конгруентно топљење и добра нуклеациона својства, споменута су у одељку 3.1. Парафини такође поседују и нека нежељена својства као што су:

1. ниска топлотна проводљивост
2. релативно велику промену запремине која прати фазну промену
3. некомпатибилност са пластичним складиштима
4. умерену запаљивост

Сви горе наведени нежељени ефекти могу се делимично елиминисати незнатним модификовањем воска и складишне јединице. Велика промена запремине, која износи 10%, ствара проблеме као што су ваљано складиштење, пад топлотног трансфера по јединици површине како део запремине постаје сув. У неким случајевима проблеми складиштења се могу превазићи коришћењем еластичних судова или обезбеђивањем безбедних запремина у складиштима. Проблем смањивања топлотног трансфера

(из разлога што део у запремини постаје сув) може се минимализовати одабиром одговарајућег облика суда. На пример, код судова који имају облик као што је приказан на слици 3.6 (а), 10 % смањења запремине ће довести до много већег смањења површине за топлотни трансфер и такав облик би требало избегавати. Код суда као на слици 3.6 (б), смањење површине за размену топлоте је пропорционално смањењу запремине. Избором облика суда који је приказан на слици 3.6 (ц), смањење површине за размену топлоте је мање од 10%.

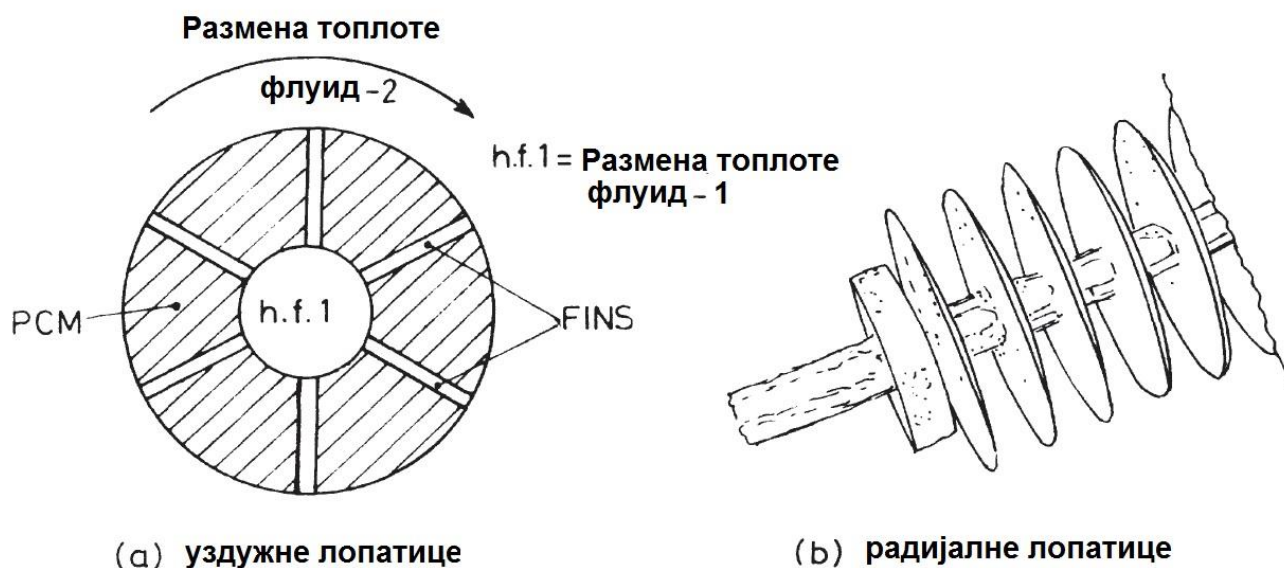


Слика 3.6 Смањење површине за размену топлоте

Различити приступи су опробани како би се компензовала ниска топлотна проводљивост парафинског воска. Капсулација се препоручује као један од начина превазилажења проблема ниске проводљивости. Међутим, наишло се и на неке проблеме током пумпања емулзије када восак излази из капсулираног зрна због рада пумпе. Препоручује се метална пуњења и улошци како би се елиминисао овај проблем. Пуњења у облику праха имају тенденцију таложења ако се дуго држе у стању раствора. Метални уметак смањује енергетску складишну густину замењујући једнаку запремину фазно променљивог материјала. Sharma и Singh су успешно испробали спиралне жичане уметке.

Mancini је дао резултате капсулације парафина у микроконтејнерима. Микрокапсуле су биле направљене са пречницима који су варирали у опсегу од 50 μ - 2000 μ . Капсуле направљене од уреа – формалдехида су имале мало цурење парафина на термалним циклусима између 15°C и 55°C за 150 циклуса, док су оне капсуле са желатинским зидовима изневериле очекивања после 60 циклуса. Међутим, сви примери показују деградацију или цурење парафина када се циклирају до температуре кључања воде. Поред тога, ови микроконтејнери обезбеђују много веће стопе топлотног трансфера него што је то потребно за домаћу употребу где време циклуса није сувише кратко. Препоручује се употреба микроконтејнера.

Најједноставнији контејнери за парафине PCM су танке цеви са флуидом за трансфер топлоте који кроз њих протиче, или плитке посуде које садрже PCM са флуидом за трансфер топлоте који протиче између паралелних посуда. Међутим, трансфер топлоте из парафинског раствора је проблем пошто очвршћавање започиње на површини, а чврсти парафин је слаб проводник. Једна могућност је да се парафин убаци између две концентричне цеви са лонгитудиналним лопатицама између цеви (слика 3.6 а). Течност за размену топлоте која пуни складиште може да се дода у унутрашњу цев, а течност за пражњење на спољну цев.



Слика 3.7 Парафински суд са лопатицама

Jong и Hoogendoorn су представили резултате складишног топлотног размењивача са концентричним цевима користећи радијалне лопатице, као што је приказано на слици (3.7 б). Бакарне лопатице дебљине 0.5 mm и 1 mm, са размаком лопатица од 10 mm су посатављена између цеви пречника 10 mm и 50 mm. Време очвршћавања за 90% парафинског воска који је подвргнут фазној промени је био смањен до фактора 10 приликом инкорпорације лопатица.

Да би се смањили трошкови постављања лопатица (пераја) на цеви, Jong и Hoogendoorn су користили алуминијумско саће које заузима 10% запремине и танке алуминијумске тракасте калупе који заузимају само 0,4 до 1,6% запремине. Тест резултати са алуминијумским калупима су били посебно охрабрујући. Време очвршћавања је могло да се смањи фактором 5 коришћењем калупа који заузимају само 1,6% запремине. Ови калупи зато могу да буду надокнада за слабу термалну проводљивост парафина и да доведу до ефикасне екстракције која је једнака или боља од оне која се добија са хидратима.

Beiley и сарадници су спровели екстензивне аналитичке и експерименталне студије о парафинским угљоводоникима како би проценили њихов потенцијал за загревање и хлађење зграда. Они су замислили идеални модел кондензатора са равном плочом базиран на једноосовинској топлотној проводљивости са променом фазе и одсуством природне конвекције у фазној промени материјала. Њихова анализа се односи на систем који користи хексагонално алуминијумско саће. Представљени су резултати за режиме пре отапање, за време отапања и после отапања. Ова анализа се користи за добијање података који се односе на варијације излазне температуре флуида током времена, тренутну стопу топлотног складиштења, кумулативно топлотно складиштење за различите улазне кондензаторе и стопу протока масе. Solomon је развио једноставне односе који приближно одговарају понашању фазно променљивог процеса константним и граничним температурама и они су искоришћени како би се илустровало топљење N-Ficosene парафинског воска. Gobin и сарадници су развили модел трансфера топлоте који подесан за парафински восак где генерално топлотни капацитет веома зависи од температуре.

4 ПОРЕЂЕЊЕ РАЗЛИЧИТИХ ТИПОВА ЕНЕРГЕТСКИХ СКЛАДИШТА

	Складиште сензибилне топлоте		Складиште латентне топлоте складишни материјал РСМ (чврста - течна)
	Вода	Камен	
А) Поређење различитих медија топлотних складишта			
а) Могућство управљања температурним опсегом	ограничен (0-100°C)	велики	велики, зависи од материјала
б) Специфична топлота	висок	низак	средњи
ц) Особине топлотне проводљивости	низак, ефекат конвекције побољшава стопу прелаза топлоте	низак	врло низак, изолација
д) Капацитет топлотног складишта по јединици масе и запремине за мале температурне разлике	низак	низак	висок
е) Стабилност циклуса загревања	добар	добар	недовољно података
ф) Доступност	свуда	скоро свуда	зависи од избора материјала
г) Цена	јефтин	јефтин	скуп
Б) Поређење особина преноса топлоте и радни век различитих типова складишта			
а) Захтевана геометрија размењивача топлоте	проста	проста	комплексна
б) Топлотни градијент током пуњења и пражњења	велики	велики	мали
ц) Топлотна стратификација са ефектом	одлична, ради позитивно	одлична, ради позитивно	не постоји исправан погодан избор материјала
д) Одговарајући размењивач топлоте за одговарајуће пуњење и пражњење	могуће	није могуће	могуће селекцијом топлоте
е) Интеграција са соларним системом за грејање и хлађење	директна интеграција са воденим системом	директна интеграција са ваздушним системом	индиректна интеграција
ф) Цена пумпи, вентилатора,...	низак	висок	низак
г) Корозија конвенционалних материјала конструкције	корозија је уклоњена путем инхибитора	без корозије	недовољно доступних података
х) Радни век	дуг	дуг	кратак

Табела 4. Поређење различитих складишних техника соларних система за загревање воде и просторија

5 ЗАКЉУЧАК

Главни проблем код водених складишних система је корозија код дугачких оперативних периода. Други недостатак водених складишних система је тај да запремина складишта може бити веома велика за велике топлотне капацитете, па зато цео систем постаје веома гломазан. Код великих складишних јединица такође постоји проблем стратификације па су зато потребне контроле. Формирање размере је још један проблем код таквих система. Код складишта са насутим слојем не постоји ни корозија, ни проблем у формирању размере, али би запремина система могла да порасте са растом цене. С друге стране, коришћењем фазно променљивих складишних система, велике запремине које друга два типа захтевају, бивају елиминисане. Због интеракције складишног материјала и контејнера, складишни материјал губи своје енергетске складишне карактеристике након одређеног временског периода.

Поређење ова три система је дато за 10^6 kJ капацитет са температурном разликом од 40°C . Пошло се од претпоставке да се контејнери фазно променљивог система производе од пластике, а да ће деформација материјала започети након пет година. Дошло се до закључка да је најекономичнији тип водени складишни систем. С друге стране, водени складишни систем заузима запремину 80 пута више од запремине коју заузима фазно променљиви систем и има амортизациони период који је четири пута већи од амортизационог периода фазно променљивог система.

Системи са насутим слојем камења имају веће амортизационе периоде јер код њих не постоји проблем корозије и деформације, али због својих великих запремина њихови укупни почетни трошкови су веома високи.

Фазно променљиви системи су најскупљи, али су такође и најкомпактнији типови пошто имају најмање периоде употребе због деформације материјала и проблема деградације. Због своје компактности, њихови укупни почетни трошкови су мали. Ако се реше проблеми у вези са фазно променљивим системима, они ће у будућности бити они системи од којих се највише очекује.

6 ЛИТЕРАТУРА

1. H.P. Garg, s. C. Mullick, A. K. Bhargava – Solar Thermal Energy Storage, Springer Science & Business Media, 1985
2. John A. Duffie, William A. Beckman - Solar Engineering of Thermal Processes, A Wiley-interscience, 1991
3. <http://www.eolss.net/ebooks/sample%20chapters/c08/e3-14-02-00.pdf> (27.08.2014.)
4. <http://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2011/ee/c0ee00312c/unauth#!divAbstract> (27.08.2014.)
5. <http://epb.lbl.gov/thermal/pcm.html> (16.09.2014.)
6. <http://www.thermopedia.com/content/839/> (19.09.2014.)
7. <http://www.seas.upenn.edu/~meam502/project/reviewexample2.pdf> (19.09.2014.)
8. http://download.nachhaltigwirtschaften.at/pdf/task28_2_6_Thermal_Energy_Storage.pdf (20.09.2014.)