



**POLITECHNIKA
GDAŃSKA**

WYDZIAŁ CHEMICZNY



Imię i nazwisko autora rozprawy: Patrycja Wcisło-Kucharek

Dyscyplina naukowa: Technologia Chemiczna

ROZPRAWA DOKTORSKA

Tytuł rozprawy w języku polskim: Możliwości zastosowania materiałów zmiennofazowych do akumulowania ciepła oraz ich modyfikacje

Tytuł rozprawy w języku angielskim: The possible usage of phase change materials to heat accumulation and their modifications

| | |
|---------------------------------------|-----------------------------------|
| Promotor | Drugi promotor |
| <i>podpis</i> | <i>podpis</i> |
| Prof. dr hab. Ewa Klugmann-Radziemska | <Tytuł, stopień, imię i nazwisko> |
| Promotor pomocniczy | Kopromotor |
| <i>podpis</i> | <i>podpis</i> |
| dr inż. Michał Ryms | <Tytuł, stopień, imię i nazwisko> |

Gdańsk, rok 2017



*Niniejszą pracę dedykuję mojej córeczce **Anastazji**,
która przyszła na świat w trakcie realizacji badań do tej pracy.*



Serdecznie pragnę podziękować mojemu promotorowi
Prof. dr hab. Ewie Klugmann-Radziemskiej
za naukową opiekę, życzliwość, wyrozumiałość, poświęcony czas,
cenne rady udzielone mi podczas badań i opracowywania wyników,
podzielenie się wiedzą, ważne wskazówki i korekty,
które umożliwiły mi napisanie niniejszej rozprawy,
za zainteresowanie podczas studiów doktoranckich
oraz nieustanną mobilizację do pracy.
Dziękuję za wprowadzenie mnie do świata nauki.

Dziękuję mojemu promotorowi pomocniczemu
Dr inż. Michałowi Rymowskiemu za każdą radę i dobre słowo.

Dziękuję **Pracownikom i Doktorantom**
Katedry Aparatury i Maszynoznawstwa Chemicznego
za stworzenie miłej atmosfery, dzięki której praca była przyjemnością.
Szczególnie pragnę podziękować
Panu Krzysztofowi Raczkowskiemu za nieocenioną pomoc
w przygotowaniu stanowisk badawczych.

Dziękuję mojej **Rodzinie**, szczególnie **Mężowi** za okazane wsparcie i cierpliwość.

Dziękuję wszystkim, których nie wymieniłam,
a którzy poprzez najmniejszą radę czy uwagę przyczynili się do ukończenia tej pracy.



SPIS TREŚCI

| | |
|--|----|
| STRESZCZENIE | 7 |
| I. WSTĘP | 8 |
| II. CEL I ZAKRES PRACY..... | 10 |
| III. CZĘŚĆ TEORETYCZNA | 11 |
| 1. Sposoby magazynowania energii | 11 |
| 2. Związki zmiennofazowe jako akumulatory ciepła | 14 |
| 2.1. Klasyfikacja związków zmiennofazowych | 15 |
| 2.2. Charakterystyka i właściwości związków zmiennofazowych | 16 |
| 2.2.1. Organiczne związki zmiennofazowe | 16 |
| 2.2.2. Nieorganiczne związki zmiennofazowe..... | 17 |
| 2.2.3. Mieszanki eutektyczne | 18 |
| 2.3. Zastosowania związków zmiennofazowych | 19 |
| 2.3.1. Zastosowanie materiałów zmiennofazowych do stabilizowania temperatury modułów fotowoltaicznych..... | 21 |
| 2.3.2. Zastosowanie materiałów zmiennofazowych w celu poprawy komfortu cieplnego w budynkach | 26 |
| 2.3.3. Zastosowanie materiałów zmiennofazowych do stabilizacji temperatury produktów spożywczych | 31 |
| 2.3.4. Zastosowanie materiałów zmiennofazowych do obniżenia temperatury nawierzchni drogowych | 33 |
| 2.3.5. Zastosowanie materiałów zmiennofazowych do stabilizacji temperatury w zbiorniku na ciepłą wodę użytkową | 35 |
| 3. Możliwości modyfikacji organicznych materiałów zmiennofazowych | 38 |
| 3.1. Depresatory jako modyfikatory organicznych materiałów zmiennofazowych | 38 |
| 3.2. Uniepalniacze jako środki ognioochronne do materiałów zmiennofazowych | 40 |
| 3.2.1. Metody badań odporności tworzyw sztucznych na zapłon i spalanie | 43 |
| 3.2.2. Uniepalniacze do materiałów zmiennofazowych..... | 45 |
| 4. Techniki stosowane do oceny parametrów termofizycznych materiałów zmiennofazowych | 47 |
| 4.1. Termogravimetria (TG)..... | 48 |
| 4.2. Termiczna analiza różnicowa (DTA) | 48 |

| | |
|--|----|
| 4.3. Skaningowa kalorymetria różnicowa (DSC) | 49 |
| IV. BADANIA WŁASNE – CZĘŚĆ EKSPERYMENTALNA..... | 50 |
| 5. Materiały i metody | 51 |
| 5.1. Charakterystyka wybranych materiałów zmiennofazowych do badań | 51 |
| 5.2. Właściwości termofizyczne wybranych materiałów zmiennofazowych | 52 |
| 5.3. Kryterium doboru materiału zmiennofazowego do danego zastosowania | 54 |
| 5.4. Bilans energii – obliczanie ilości materiału zmiennofazowego dla wybranych aplikacji w celu uzyskania założonego efektu cieplnego | 56 |
| 5.4.2. Materiał zmiennofazowy do zapewnienia komfortu cieplnego w budynku | 57 |
| 5.4.3. Materiał zmiennofazowy do stabilizacji temperatury artykułów spożywczych | 60 |
| 5.4.4. Materiał zmiennofazowy do stabilizacji temperatury nawierzchni drogi asfaltowej | 61 |
| 5.4.5. Materiał zmiennofazowy do stabilizacji temperatury wody w zbiorniku c.w.u. | 61 |
| 5.5. Metody wykorzystywane w trakcie badań | 63 |
| 6. Modyfikacje organicznych materiałów zmiennofazowych | 64 |
| 6.1. Badanie wpływu mieszanek wyższych węglowodorów na właściwości termofizyczne materiałów zmiennofazowych..... | 65 |
| 6.1.1. Materiały i metody..... | 65 |
| 6.1.2. Przebieg badań..... | 65 |
| 6.1.3. Wyniki i wnioski..... | 66 |
| 6.2. Badanie wpływu depresatorów na temperaturę zmiany fazy organicznych materiałów zmiennofazowych | 70 |
| 6.2.1. Materiały i metody..... | 70 |
| 6.2.2. Przebieg badań..... | 70 |
| 6.2.3. Wyniki i wnioski..... | 70 |
| 6.4. Badanie wpływu uniepalniaczy na temperaturę zapłonu organicznych materiałów zmiennofazowych | 74 |
| 6.4.1. Materiały i metody..... | 74 |
| 6.4.2. Przebieg badań..... | 75 |
| 6.4.3. Wyniki i wnioski..... | 76 |
| 7. Badania eksperymentalne układów modyfikowanych materiałami zmiennofazowymi | 85 |

| | |
|--|-----|
| 7.1. Badania możliwości wykorzystania materiałów zmiennofazowych do modyfikowania modułów fotowoltaicznych | 86 |
| 7.1.1. Materiały i metody | 86 |
| 7.1.2. Przebieg badań | 87 |
| 7.1.3. Wyniki i wnioski | 91 |
| 7.2. Badania możliwości wykorzystania materiałów zmiennofazowych do zapewnienia komfortu cieplnego budynków..... | 104 |
| 7.2.1. Materiały i metody | 104 |
| 7.2.2. Przebieg badań | 105 |
| 7.2.3. Wyniki i wnioski | 105 |
| 7.3. Badania możliwości wykorzystania materiałów zmiennofazowych do modyfikowania pojemników przeznaczonych do transportu żywności | 107 |
| 7.3.1. Materiały i metody | 107 |
| 7.3.2. Przebieg badań | 111 |
| 7.3.3. Wyniki i wnioski | 113 |
| 7.4. Badania możliwości wykorzystania materiałów zmiennofazowych do stabilizacji temperatury nawierzchni dróg asfaltowych..... | 119 |
| 7.4.1. Materiały i metody | 119 |
| 7.4.2. Przebieg badań | 120 |
| 7.4.3. Wyniki i wnioski | 122 |
| 7.5. Badania możliwości zastosowania materiałów zmiennofazowych do modyfikacji zbiornika na ciepłą wodę użytkową | 125 |
| 7.5.1. Materiały i metody | 125 |
| 7.5.2. Przebieg badań | 126 |
| 7.5.3. Wyniki i wnioski | 127 |
| V. PODSUMOWANIE I WNIOSKI KOŃCOWE | 131 |
| DOROBEK NAUKOWY..... | 133 |
| LITERATURA | 135 |
| SPIS TABEL..... | 143 |
| SPIS RYSUNKÓW | 145 |
| ZAŁĄCZNIKI..... | 149 |

STRESZCZENIE

W pracy dokonano analizy obecnego stanu wiedzy na temat materiałów zmiennofazowych, ich właściwości oraz możliwości zastosowania. Ponadto przedstawiono wyniki badań własnych.

Zmodyfikowano wybrane organiczne materiały zmiennofazowe przez dodatek do nich dostępnych handlowo uniepalniaczy, co pozwoli na zastosowanie ich w budownictwie i innych gałęziach przemysłu. Ponadto sprawdzono wpływ dodatku depresatorów na zmianę temperatury topnienia organicznych materiałów zmiennofazowych oraz wpływ mieszanek różnych węglowodorów na zmianę ich właściwości termofizycznych.

Dokonano oceny parametrów termofizycznych czystych oraz zmodyfikowanych organicznych materiałów zmiennofazowych za pomocą skaningowej kalorymetrii różnicowej (ang. *Differential Scanning Calorimetry*, DSC) i na tej podstawie oceniono ich przydatność w określonych zastosowaniach.

Wybrane, dostępne handlowo PCM, użyto do skonstruowania następujących stanowisk badawczych: stanowisko do badania możliwości utrzymania komfortu cieplnego w budynkach poprzez modyfikację przegród budowlanych, stanowisko do stabilizowania temperatury pracy modułu fotowoltaicznego poprzez zastosowanie systemu PV/PCM oraz wielowarstwowego układu odbioru ciepła od modułu fotowoltaiczno-termicznego, modyfikacja nawierzchni asfaltowych w celu poprawy właściwości eksploatacyjnych dróg, szczególnie w okresie letnim, stanowisko do badania możliwości zastosowania materiałów zmiennofazowych do utrzymania odpowiedniej temperatury żywności w czasie transportu oraz stanowisko do badania możliwości zastosowania PCM do modyfikacji zbiornika na ciepłą wodę użytkową (c.w.u) w celu utrzymania przez dłuższy czas odpowiedniej temperatury wody w zbiorniku.

Przedstawiono wyniki przeprowadzonych badań, ich analizę i wnioski.

I. WSTĘP

Coraz większy poziom emisji gazów cieplarnianych, związany z coraz większym zapotrzebowaniem na energię i wzmożoną jej produkcję, w połączeniu z ogólnym wzrostem cen paliw to główne przyczyny wysiłków, poświęconych wykorzystaniu różnych źródeł energii. Ekonomisci, naukowcy i inżynierowie z całego świata poszukują metod zmniejszenia zapotrzebowania na energię, zapewnienia bezpieczeństwa energetycznego i opracowują techniki podniesienia wydajności istniejących systemów energetycznych. Intensywnie prowadzone są prace nad wykorzystaniem nowych, alternatywnych względem energetyki tradycyjnej oraz odnawialnych źródeł energii, systemów, które mogą w przyszłości zastąpić szkodliwe dla ludzi i środowiska naturalnego paliwa kopalne o ograniczonych zasobach. Jedną z opcji poprawy efektywności energetycznej jest rozwój urządzeń i systemów magazynowania energii w celu pokrycia zapotrzebowania na energię elektryczną i ciepło. Takie rozwiązania mogą skutecznie poprawić wydajność energetyczną poprzez zmniejszenie obciążeń szczytowych i umożliwić pracę w optymalnym zakresie wartości temperatury. W związku z powyższym, odgrywają znaczącą rolę w oszczędzaniu energii.

Coraz bardziej wzrasta świadomość konieczności ograniczania zużycia energii, nie tylko w różnych gałęziach przemysłu, ale również w budynkach biurowych i mieszkalnych. Jest to wręcz konieczne, aby ograniczyć produkcję CO₂ oraz innych gazów cieplarnianych. Dlatego w wielu ośrodkach naukowych trwają badania nad udoskonalaniem istniejących oraz opracowywaniem nowych technologii magazynowania energii. W ostatnich latach szczególnie wzrosło zainteresowanie materiałami zmiennofazowymi (ang. *Phase Change Material*, PCM) jako akumulatorami ciepła. Ciepło utajone może być magazynowane podczas przemiany fazowej takiego materiału, a następnie uwalniane w odpowiednich warunkach. Proces ten pozwala na ekonomiczne wykorzystanie ciepła odpadowego, energii promieniowania słonecznego czy nadwyżek ciepła w konstrukcjach pasywnych oraz umożliwia efektywne zarządzanie energią. Dlatego bardzo ważne jest badanie znanych i poszukiwanie nowych materiałów pod kątem zastosowania ich jako akumulatorów ciepła. Jest to istotne z technologicznego, gospodarczego, a przede wszystkim środowiskowego i ekonomicznego punktu widzenia.

Zainteresowanie materiałami zmiennofazowymi jest spowodowane ważnymi cechami termofizycznymi jakimi się charakteryzują. Posiadają szereg zalet w porównaniu z innymi do tej pory powszechnie stosowanymi sposobami magazynowania energii. Materiały te są szeroko dostępne i mogą znaleźć zastosowanie w różnych gałęziach przemysłu, jednak stawia się im również szereg wymagań, które często trudno spełnić równocześnie tj.: wysoka czystość, duża pojemność cieplna, przemiana fazowa w wąskim zakresie temperatury, wytrzymałość, niska cena oraz możliwość działania przez wiele cykli. Dlatego tak istotne jest poszerzanie wiedzy w tym zakresie i próby modyfikacji dostępnych na rynku PCM w celu nadania im nowych właściwości.

Badania nad materiałami zmiennofazowymi podejmowano wiele razy, ale nadal istnieje zapotrzebowanie, zarówno na nowe materiały, jak i nowe zastosowania już istniejących PCM. Niemniej jednak włączenie materiałów zmieniających fazę w daną aplikację wymaga analiz, które pozwolą ustalić, czy dany PCM poprawi wydajność wystarczająco, aby uzasadnione były dodatkowe koszty, związane z zastosowaniem pomocniczych systemów. Modelowanie matematyczne oraz badania laboratoryjne materiałów i systemów do magazynowania energii w postaci ciepła utajonego są niezbędne dla optymalnego projektowania i doboru materiałów do danego zastosowania. Dlatego też do tej pory została przeprowadzona duża ilość badań w celu prognozowania zachowań PCM rozpatrywanych osobno lub w ramach poszczególnych systemów.

W obliczu opisanych powyżej kierunków rozwoju obecnego sektora energetycznego oraz ogólnościatowych dążeń do zapewnienia poprawy wydajności energetycznej i oszczędności energii, uzasadnione są wszelkie badania wpisujące się w ten nurt. Na szczególną uwagę zasługują wspomniane materiały zmiennofazowe, których nowe możliwości zastosowań przyczynić się mogą do poprawy opisywanej sytuacji. W związku z powyższym główne zadania dzisiejszej nauki to poszukiwanie odpowiednich materiałów zmiennofazowych do konkretnych zastosowań, charakterystyka nowych związków oraz opis właściwości znanych substancji i mieszanin. W rozprawie doktorskiej przedstawiono badania własne, dotyczące możliwości wykorzystania materiałów zmiennofazowych w różnych gałęziach przemysłu oraz próby ich modyfikacji w celu zmiany ich właściwości termofizycznych.

II. CEL I ZAKRES PRACY

Celem pracy doktorskiej było znalezienie możliwości zastosowań materiałów zmienno fazowych (PCM) w różnych obszarach życia codziennego i działalności przemysłowej. Dla realizacji tak sformułowanego celu dokonano analizy stanu nauki poprzez przegląd literatury, dotyczącej materiałów zmienno fazowych i ich zastosowań oraz przeprowadzono analizę teoretyczną proponowanych rozwiązań i wykonano szereg badań eksperymentalnych, mających na celu przygotowanie do wdrożenia. Podjęto także próby modyfikacji dostępnych handlowo materiałów zmienno fazowych w celu zmiany ich dotychczasowych właściwości termofizycznych.

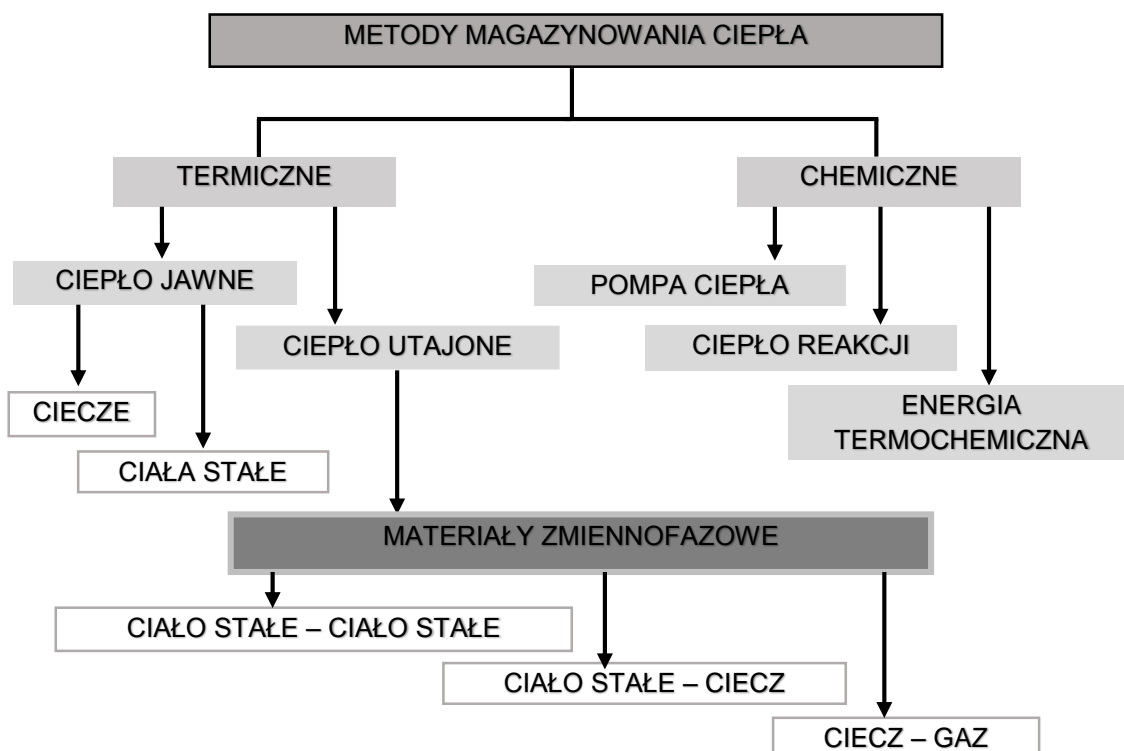
Główne potencjalne możliwości wykorzystania PCM, będące przedmiotem prowadzonych badań to:

- akumulacja ciepła w instalacjach wykorzystujących odnawialne źródła energii, w szczególności energię promieniowania słonecznego (moduły fotowoltaiczne),
- akumulacja ciepła w elementach konstrukcyjnych budynku,
- stabilizacja temperatury artykułów spożywczych (izotermiczne pojemniki),
- stabilizacja temperatury nawierzchni drogowych,
- stabilizacja temperatury wody na określonym poziomie w zbiorniku na ciepłą wodę użytkową (c.w.u.) tj. utrzymanie jak najdłużej wysokiej temperatury wody w zbiorniku c.w.u.

III. CZĘŚĆ TEORETYCZNA

1. Sposoby magazynowania energii

W procesach magazynowania ciepła (ang. *Thermal Energy Storage* – TES) znaczenie mają zarówno metody chemiczne, jak i termiczne wykorzystujące ciepło jawne oraz utajone. Metody termochemiczne wykorzystują energię pobraną lub oddaną podczas odwracalnych endotermicznych reakcji chemicznych czy w innych termochemicznych procesach, takich jak np. sorpcja czy desorpcja [1]. Należy zaznaczyć, że pobrane ciepło zależy od ilości substancji, energii reakcji i zasięgu konwersji [2]. Podział metod magazynowania ciepła przedstawiono na Rysunku 1.



Rysunek. 1. Podział metod magazynowania energii termalnej (na podstawie [3])

Istnieją dwa rodzaje mechanizmów magazynowania ciepła:

- jawny – polegający na zmianie temperatury substancji akumulującej ciepło,
- utajony – polegający na zmianie fazy lub struktury materiału magazynującego ciepło.

Podczas podgrzewania cieczy czy ciała stałego dochodzi do magazynowania ciepła jawnego, a ilość zakumulowanego ciepła jest zależna od ciepła właściwego materiału, zmian temperatury, a także jego masy. Dla przykładu woda może być wykorzystana jako akumulator ciepła jawnego i często jest stosowana w układach ciepłowniczych. Oprócz wody do tej grupy materiałów zalicza się skały, kamienie, oleje, alkohole i inne związki organiczne w stanie ciekłym. Za magazynowanie ciepła utajonego odpowiedzialne są materiały zmiennofazowe (ang. *Phase Change Material* – PCM), które podczas zmiany stanu skupienia są w stanie akumulować duże

ilości energii. Ilość ciepła wymienianego podczas realizacji tego zjawiska przedstawia wzór (1) i (2):

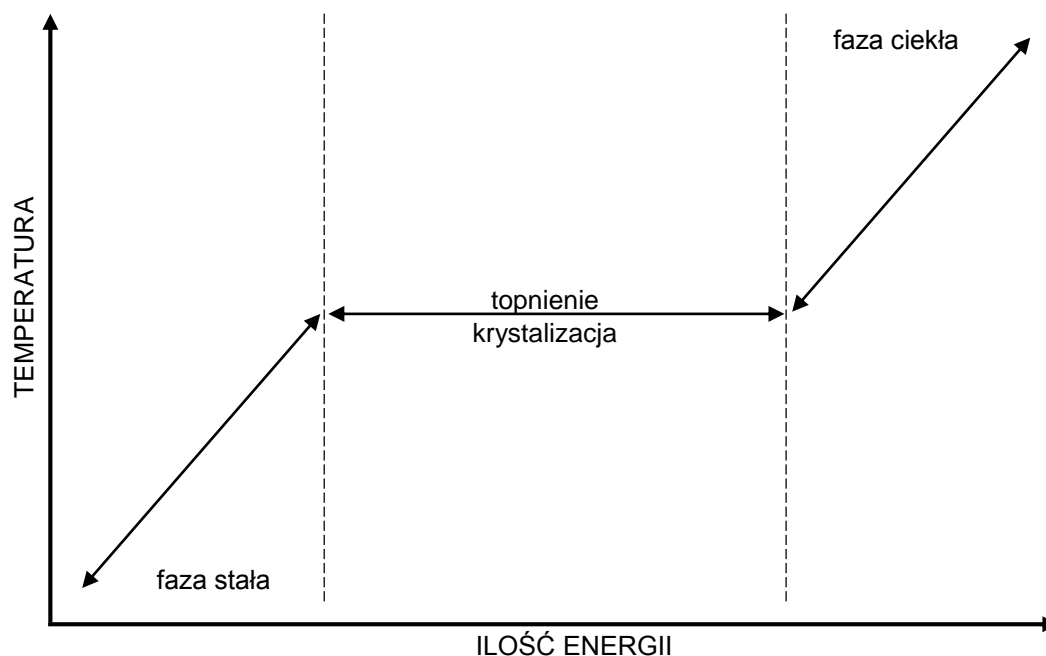
$$Q = \int_{T_i}^{T_m} mc_{ps}dT + mh_f + \int_{T_m}^{T_f} mc_{pf}dT \quad (1)$$

$$Q = m[c_{ps}(T_m - T_i) + h_f + c_{pf}(T_f - T_m)] \quad (2)$$

gdzie:

- m – masa substancji [kg],
- c_{ps} – ciepło właściwe ciała stałego [kJ/(kg·K)],
- T_m – temperatura zmiany fazy [K],
- T_i – temperatura początkowa procesu magazynowania ciepła [K],
- h_f – entalpia właściwa przemiany fazowej [kJ/kg],
- c_{pf} – ciepło właściwe cieczy [kJ/(kg·K)],
- T_f – temperatura końcowa procesu magazynowania ciepła [K].

Magazynowanie ciepła utajonego obejmuje 3 etapy: 1. ogrzewanie materiału akumulującego w celu osiągnięcia temperatury zmiany fazy, 2. proces związany ze zmianą fazy, 3. ogrzewanie materiału powyżej przejścia fazowego. Ciepło magazynowane jest zatem zarówno w postaci ciepła jawnego, jak i utajonego [1]. Opisany proces akumulacji ciepła utajonego przez materiał zmiennofazowy przedstawiono na Rysunku 2.



Rysunek 2. Akumulacja ciepła utajonego przez materiał zmiennofazowy (PCM): ogrzewanie fazy stałej, przemiana fazowa, ogrzewanie fazy ciekłej (na podstawie [4])

Energia może być magazynowana w różnych formach np. jako energia: mechaniczna, elektryczna i termiczna (ciepło). Akumulowanie ciepła przez PCM polega na wykorzystaniu ciepła

utajonego (ciepło jawne i ciepło termochemiczne nie są brane pod uwagę). Magazynowanie ciepła utajonego jest oparte na wychwyceniu/uwolnieniu energii w czasie, kiedy materiał ulega przemianie fazowej ze stanu stałego w ciecz, ze stanu ciekłego w gazowy, albo na odwrót. Proces ten jest szczególnie atrakcyjny, gdyż zapewnia akumulowanie dużej ilości energii w stałej temperaturze lub w ograniczonym zakresie wartości temperatury – w temperaturze, która odpowiada przemianie fazowej materiału [5].

Poniżej w celu porównania przedstawiono najważniejsze parametry termofizyczne materiałów, magazynujących ciepło utajone: organicznych oraz nieorganicznych materiałów zmiennofazowych, a także materiałów, które mogą gromadzić ciepło jawne (Tabela 1).

Tabela 1. Materiały magazynujące ciepło [5]

| Parametr | Materiał | | | |
|--|---------------------|---------------------|----------------|-------------------|
| | Skala | Woda | Organiczny PCM | Nieorganiczny PCM |
| Gęstość [kg/m ³] | 2240 | 1000 | 800 | 1600 |
| Ciepło właściwe [kJ/kg·K] | 1,0 | 4,2 | 2,0 | 2,0 |
| Ciepło utajone [kJ/kg] | - | - | 190 | 230 |
| Ciepło utajone [MJ/m ³] | - | - | 152 | 368 |
| Masa magazynowania odpowiadająca 10 ⁹ J [kg] | 67,000 ¹ | 16,000 ¹ | 5300 | 4350 |
| Objętość magazynowania odpowiadająca 10 ⁹ J [m ³] | 30 ¹ | 16 ¹ | 6,6 | 2,7 |

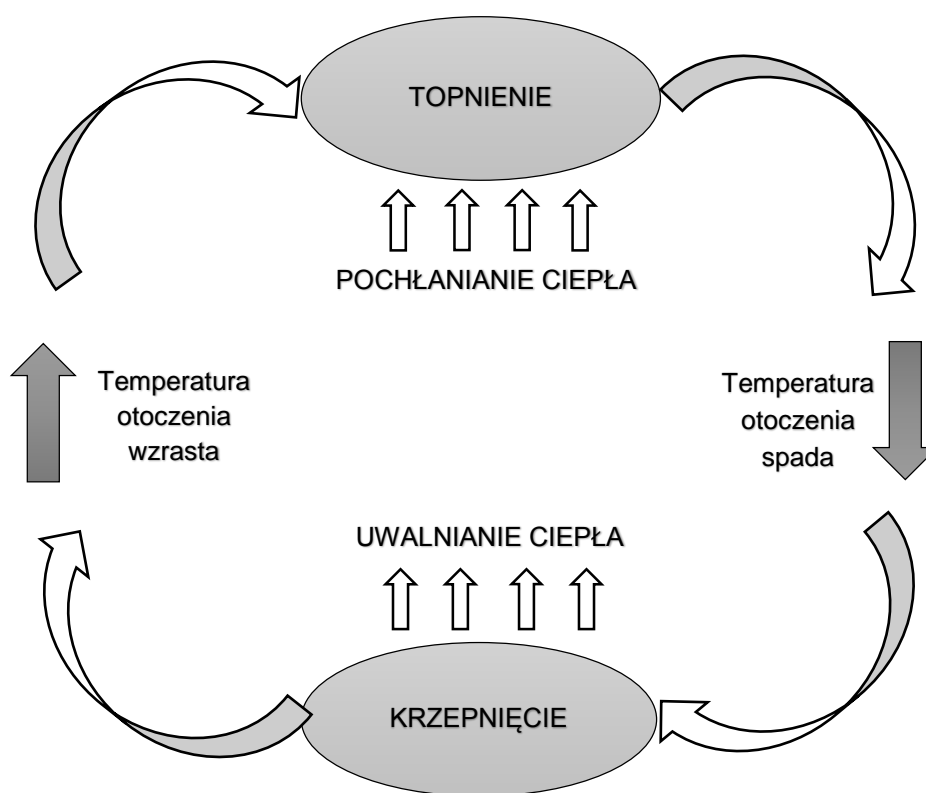
¹ ΔT = 15 K.

Jak pokazano w Tabeli 1, aby przechowywać tą samą ilość energii, materiały zmiennofazowe (PCM) wymagają użycia znacznie mniejszej masy lub objętości niż woda czy skała [5].

2. Związki zmiennofazowe jako akumulatory ciepła

Związki zmiennofazowe mają zdolność akumulacji, magazynowania oraz uwalniania ciepła w określonej temperaturze tzw. temperaturze przemiany fazowej. Kiedy temperatura otoczenia wzrasta materiał zmiennofazowy akumuluje i magazynuje ciepło, natomiast kiedy temperatura otoczenia spada, ciepło wcześniej skumulowane zostaje uwolnione [6], [7], [8].

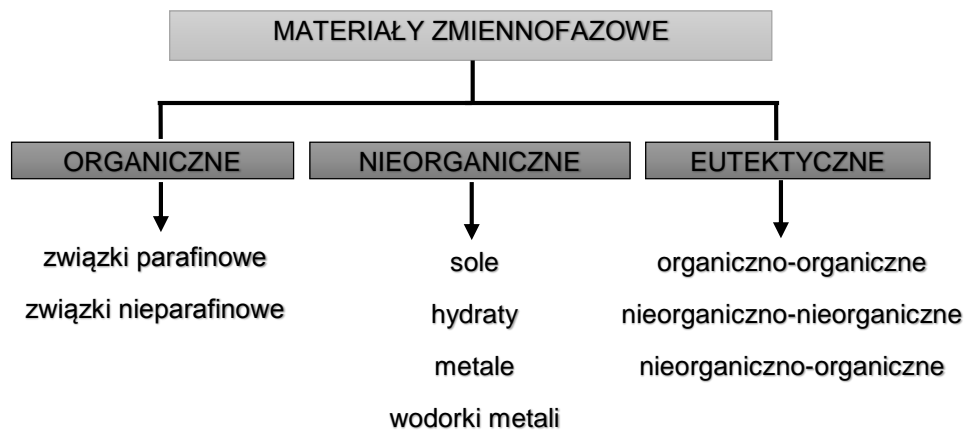
Istnieje wiele substancji zdolnych do magazynowania dużych ilości ciepła podczas przemiany fazowej oraz do uwalniania tej samej ilości ciepła w procesie odwrotnym. Dla czystych substancji przemiana fazowa odbywa się w tej samej, określonej dla danego związku temperaturze, a proces topnienia i krzepnięcia może być powtarzany przez wiele cykli bez zmian właściwości fizykochemicznych materiałów zmiennofazowych (Rysunek 3) [9].



Rysunek 3. Wymiana ciepła w procesach zmiany fazy zachodzących w określonej temperaturze otoczenia, zmieniającej się w sposób cykliczny (na podstawie [10])

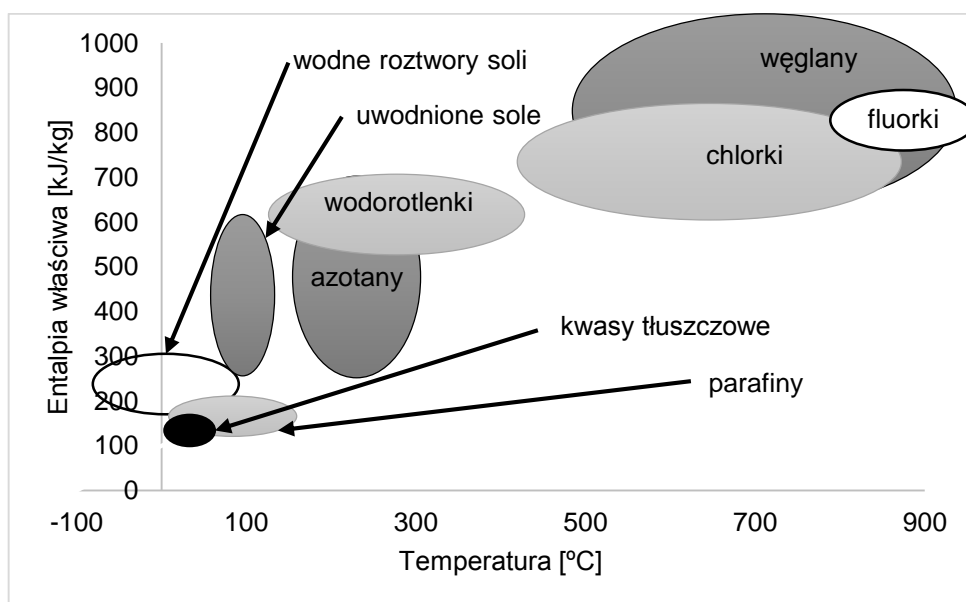
2.1. Klasyfikacja związków zmiennofazowych

Materiały zmiennofazowe dzieli się ze względu na rodzaj przemiany fazowej: ciecz – ciało stałe, ciało stałe – ciecz, ciecz – gaz, ciało stałe – ciało stałe, rodzaj związku: organiczne (woski, parafiny – alkanany, kwasy tłuszczowe, alkohole, ciecze jonowe), nieorganiczne (sole, hydraty – uwodnione sole, metale, wodorki metali) oraz mieszaniny eutektyczne [11], [12], [13] (Rysunek 4). Związki te mają różne zakresy temperatury zmiany fazy, co pozwala na ich zastosowanie w różnych gałęziach przemysłu. Na rynku dostępne są komercyjne materiały zmiennofazowe, przygotowane do odpowiednich zastosowań. Oferowane są m.in. przez firmy takie jak: Rubitherm GmbH, BASF, Climator, ThermaCool, Cristopia, Mitsubishi Chemical i wiele innych.



Rysunek 4. Podział związków zmiennofazowych (na podstawie [14], [15], [16])

Jako akumulatorów ciepła w zakresie niższych temperatur (do 100°C) używa się zazwyczaj związki, które szybko krystalizują, takie jak np. uwodnione sole: $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, kwasy tłuszczowe: kwas stearynowy, woski, parafiny. W przypadku zastosowań w zakresie wysokich temperatur (powyżej 400°C) używa się mieszanin bezwodnych soli: fluorków czy chlorków [6] (Rysunek 5).



Rysunek 5. Zakres wartości temperatury wykorzystania różnych materiałów zmiennofazowych i entalpia właściwa przemiany (na podstawie [17])

2.2. Charakterystyka i właściwości związków zmiennofazowych

Materiały zmiennofazowe powinny charakteryzować się określonymi właściwościami termofizycznymi, kinetycznymi oraz chemicznymi. Przede wszystkim powinny posiadać dużą pojemność cieplną, co wpływa na zdolność akumulowania przez nie ciepła podczas przemiany fazowej, określoną entalpią właściwą przemiany, która określa ilości ciepła wymienianego między układem a otoczeniem na jednostkę masy, odpowiednio dużą wartością przewodności cieplnej, od której zależy skuteczność pochłaniania lub uwalniania ciepła między materiałem a otoczeniem (kiedy materiał posiada małą przewodność cieplną stosuje się techniki poprawiające zdolność do wymiany ciepła poprzez dodanie materiałów o wysokiej przewodności cieplnej np. grafitu czy metali). Ponadto temperatura przemiany fazowej PCM powinna mieścić się w zakresie wartości temperatury występujących w danym zastosowaniu.

Istotne jest także, aby materiały te charakteryzowały się dużą wartością ciepła właściwego, co pozwoli zmniejszyć konieczną ich ilość w danym zastosowaniu np. do zapewnienia komfortu cieplnego w budynku czy dostatecznej akumulacji ciepła odpadowego w systemach fotowoltaicznych. Bardzo ważna jest także stabilność materiału zmiennofazowego, a mianowicie zdolność do przemiany w wielu cyklach bez zmian właściwości termofizycznych danego materiału, materiały te powinny być również kompatybilne z innymi materiałami (polimery, cement, szkło itp.) nietoksyczne, niepalne i tanie [6], [18], [19].

Ponieważ praktycznie nie ma materiałów, które spełniają wszystkie te wymagania, przy wyborze materiału zmiennofazowego do konkretnego zastosowania najczęściej bierze się pod uwagę pojemność cieplną oraz zakres wartości temperatury przemiany fazowej.

2.2.1. Organiczne związki zmiennofazowe

Wśród organicznych materiałów zmiennofazowych wyróżnia się węglowodory nasycone (np. woski, parafiny), kwasy tłuszczowe, oleje, alkohole, estry [13], ciecze jonowe [8] oraz polimerowe PCM (poliglikole) [20]. Parafiny są to mieszaniny alkanów o prostych łańcuchach (n-alkany), których wzór ogólny ma postać: C_nH_{2n+2} . Ich temperatura przemiany fazowej występuje w szerokim zakresie temperatury: od wartości ujemnych do kilkudziesięciu stopni Celsjusza [16], [21]. W zależności od długości łańcucha występują w postaci ciekłej (do 15 atomów węgla w łańcuchu) lub stałej (16 – 48 atomów węgla w łańcuchu). Zasadniczo wyróżnia się parafinę ciekłą, parafinę miękką (temperatura topnienia 45 – 50°C) oraz parafinę twardą (temperatura topnienia 60°C). Temperatura topnienia parafin wzrasta wraz ze wzrostem długości łańcucha n-alkanu. Parafiny są szeroko dostępne, charakteryzują się dużą stabilnością chemiczną, długą żywotnością (nawet po 1000 – 2000 cyklach przemiany fazowej zachowują swoje właściwości termofizyczne) [19], [22], dużą pojemnością cieplną, są nietoksyczne, neutralne chemicznie, niezawodne, nie powodują korozji, mogą jednak zmiękczać tworzywa sztuczne [20]. Wartość ciepła utajonego jest wysoka i wynosi około 250 kJ/kg [8]. Jednakże parafiny posiadają także szereg wad, takich jak: niska przewodność cieplna rzędu 0,15 – 0,30 W/(m·K) oraz tendencja do

zmian objętości podczas przejścia fazowego, ponadto materiały te są palne [23], a czyste parafiny bardzo drogie [13], [24].

Kwasy tłuszczowe można zapisać za pomocą ogólnego wzoru: $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{2n}\text{COOH}$. Związki te pochodzą ze źródeł roślinnych i zwierzęcych. Wartość temperatury przemiany fazowej kwasów tłuszczowych jest różna od 5 do 70°C [16], a wartość ciepła utajonego waha się od 40 do 210 kJ/kg. Związki te są trwałe, nietoksyczne i biodegradowalne, jednakże są 2 – 3 krotnie droższe niż parafiny i dodatkowo palne [25], [26]. Z kolei ciecze jonowe są stabilne termicznie, niepalne, nietoksyczne, jednak mają jeszcze niższą wartość ciepła utajonego: poniżej 160 kJ/kg [8].

Wśród organicznych PCM bardzo ważną grupę stanowią polimerowe PCM – PPCM, które charakteryzują się większą trwałością, stabilnością, żywotnością, biokompatybilnością oraz wysoką wartością entalpii [20], [27]. Spośród PPCM istotny jest politlenek etylenu i jego małowcząsteczkowa odmiana PEG (poli(oksyetyleno)gliokol = glikol polietylenowy), ponieważ wykazują one dużą zdolność magazynowania ciepła [20]. W ostatnich latach trwały badania nad modyfikacją PPCM nanorurkami węglowymi (CNT) w celu podwyższenia wartości przewodnictwa cieplnego przez te materiały oraz kontroli pożądanego zakresu wartości temperatury zmiany fazy. Pagacz i Pielichowski wprowadzili do PEG'u modyfikowane CNT: wielościenne nanorurki węglowe – MWCNT (charakteryzujące się niskim kosztem wytwarzania). Zakres wartości temperatury przemiany fazowej dla PEGu to 55 – 65°C. Związek ten rozpuszcza się zarówno w wodzie, jak i w wielu rozpuszczalnikach organicznych, jest stabilny do 350°C. Stan skupienia PEG'u zależy od jego masy cząsteczkowej. PEG jest polimerem semikrystalicznym, gdzie stosunek fazy krystalicznej do amorficznej jest zależny od warunków jego syntezy i warunków termicznych [20].

2.2.2. Nieorganiczne związki zmiennofazowe

Do nieorganicznych materiałów zmiennofazowych zalicza się: sole, hydraty (uwodnione sole), metale oraz wodorki metali. Zakres wartości temperatury topnienia dla nieorganicznych PCM mieści się w przedziale 15 – 117°C [6]. Materiały te posiadają wiele zalet z punktu widzenia materiałów zmiennofazowych. Przede wszystkim charakteryzują się one dużą pojemnością cieplną i dużym ciepłem utajonym rzędu 330 kJ/kg [8], wysoką przewodnością cieplną w porównaniu z organicznymi PCM oraz niską ceną. Przemiana fazowa tych związków następuje w wąskim przedziale temperatury, około 3°C. Istotną zaletą jest ich niepalność. Jednak nieorganiczne PCM, takie jak uwodnione sole posiadają również wiele wad: często występuje efekt przechłodzenia oraz zdarzają się problemy z segregacją faz. Przechłodzenie ściśle związane jest z segregacją faz, która z kolei spowodowana jest różną gęstością wody i soli, w wyniku czego podczas krystalizacji, w przypadku uwodnionych soli, które mają złożoną budowę i tworzą ściśle określoną strukturę, powstaje wytrącony osad fazy stałej w wodzie, który nie posiada zdolności akumulujących ciepło. Aby zlikwidować efekt przechłodzenia i zapobiec temu zjawisku stosuje się intensywne mieszanie, dodawanie nukleatorów przyspieszających

krystalizację/zarodkowanie, prowadzenie procesu w naczyniu o nierównych ścianach, dodawanie do hydratu usieciowanego materiału np. polimeru, co ułatwia krystalizację, gdyż tworzy trójwymiarową strukturę. Innym sposobem jest zwiększenie lepkości uwodnionej soli poprzez dodanie środka zagęszczającego (zwiększenie lepkości również ułatwia krystalizację). Ponadto należy zaznaczyć, że duża pojemność cieplna tych materiałów spada wraz z liczbą cykli przemiany fazowej, co jest spowodowane powstawaniem soli niżej uwodnionych w wyniku ogrzewania hydratów. Organiczne PCM są zatem niestabilnie chemicznie, gdyż w wyniku ogrzewania tracą wodę krystalizacyjną. Hydraty są także nieobojętne chemicznie wobec innych materiałów konstrukcyjnych (powodują korozję) oraz mają mały współczynnik przewodzenia ciepła [6]. Wady i zalety PCM w zależności od ich rodzaju przedstawiono w Tabeli 2.

Tabela 2. Wady i zalety materiałów zmiennofazowych

| ORGANICZNE | NIEORGANICZNE |
|---|---|
| Duża pojemność cieplna (+) | Wyższa pojemność cieplna niż organicznych PCM (+) |
| Nietoksyczność (+) | Toksyczność (-) |
| Niska przewodność cieplna (-) | Wysoka przewodność cieplna (+) |
| Palność (-) | Niepalność (+) |
| Wysoka cena (-) | Niska cena (+) |
| Szeroki zakres temperatur przemiany fazowej (-) | Wąski zakres temperatur przemiany fazowej (+) |
| Nie powodują korozji (+) | Mogą powodować korozję (-) |
| Stabilnie chemicznie (+) | Niestabilnie chemicznie (-) |

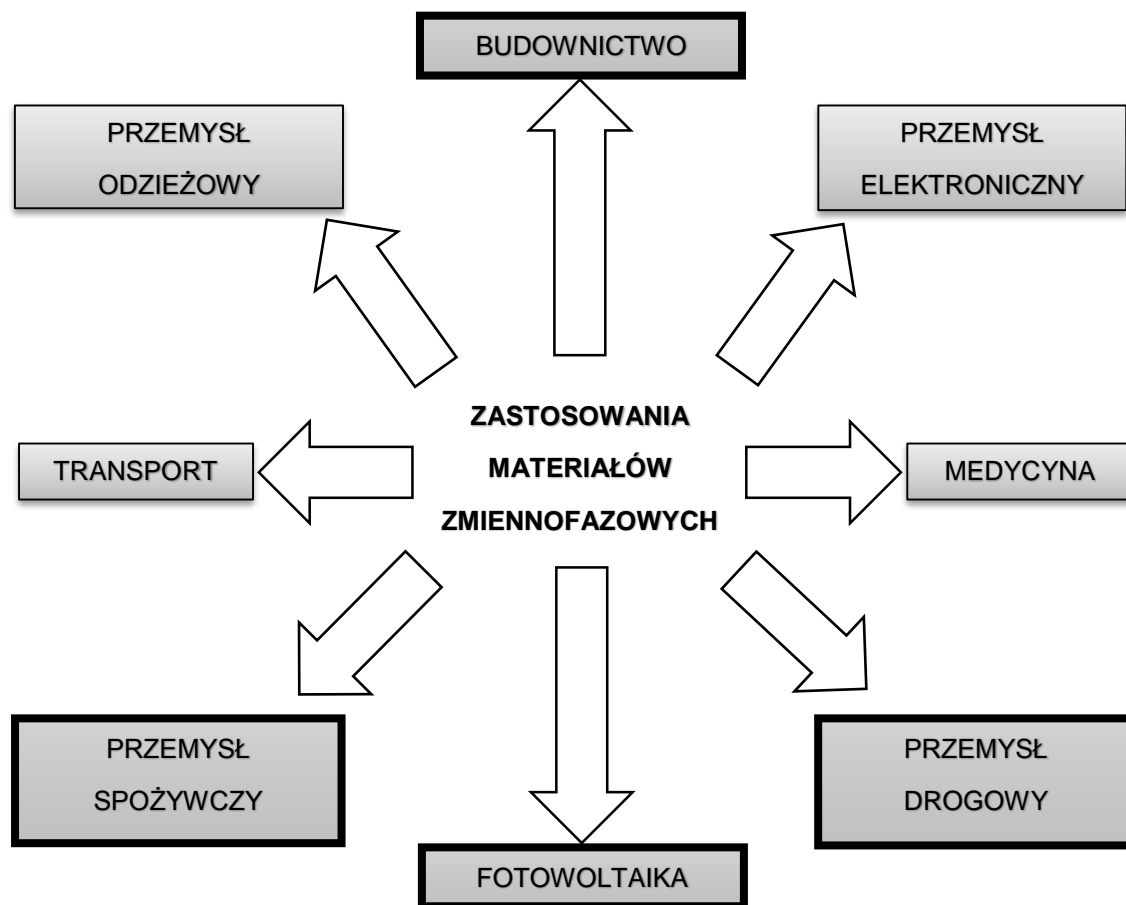
(+) zaleta, (-) wada

2.2.3. Mieszanki eutektyczne

Mieszanki eutektyczne składają się z jednej lub dwóch faz krystalicznych o ściśle określonym składzie. Temperatura przemiany fazowej eutektyków jest zazwyczaj niższa niż temperatura czystych substancji. Mieszanki te mają bardzo wysokie wartości pojemności cieplnej, co jest istotne z punktu widzenia stosowania ich jako materiałów zmiennofazowych. Dzieli się je na mieszanki organiczno-organiczne, nieorganiczno-nieorganiczne oraz organiczno-nieorganiczne [6].

2.3. Zastosowania związków zmiennofazowych

Magazynowanie ciepła i stabilizacja temperatury są bardzo ważne w wielu zastosowaniach technicznych. Ze względu na zdolność materiałów zmiennofazowych do absorpcji dużych ilości ciepła podczas izotermicznych przemian fazowych, a następnie możliwość jego uwolnienia do otoczenia, materiały te są użyteczne w wielu innowacyjnych aplikacjach związanych m. in. z ochroną środowiska. Dzięki zastosowaniu PCM możliwe jest oszczędzanie energii, podnoszenie sprawności urządzeń i technologii w przemyśle budowlanym, spożywczym, chemicznym, medycznym, odzieżowym, transporcie i innych [28] (Rysunek 6).



Rysunek 6. Najważniejsze zastosowania materiałów zmiennofazowych (PCM)

Na przykład w przemyśle spożywczym materiały zmiennofazowe mogą znaleźć zastosowanie do stałej kontroli temperatury – płyty z warstwą PCM, która utrzymuje ciepły/zimny posiłek w odpowiedniej temperaturze lub modyfikowane materiałami zmiennofazowymi kubki do utrzymania wysokiej/niskiej temperatury napojów. Materiały te mogą znaleźć zastosowanie również w transporcie żywności, gdzie konieczne jest zapewnienie utrzymania stałej i odpowiedniej temperatury (np. pojemniki na gorącą lub zimną żywność). W budownictwie związki zmiennofazowe umieszcza się w przegrodach budowlanych, w celu poprawy efektywności energetycznej budynków – w tym celu konstruuje się płyty kartonowo-gipsowe, zawierające PCM w czystej postaci bądź kapsułkowanej, stosuje się też worki wypełnione materiałem zmiennofazowym lub PCM bezpośrednio miesza się z cementem i w ten sposób

wprowadza w elementy konstrukcyjne budynku. Takie działania mają na celu zmniejszenie zużycia energii oraz zapewnienie komfortu cieplnego użytkownikom. Integracja PCM do sufitów i ścian może okazać się idealnym i opłacalnym uzupełnieniem stosowanych technologii. Materiały zmiennofazowe znajdują również zastosowanie do magazynowania nadmiaru ciepła, a tym samym chłodzenia czy zapobiegania przegrzewaniu np. urządzeń elektrycznych w przemyśle elektronicznym bądź do magazynowania ciepła w przemyśle motoryzacyjnym (akumulacja ciepła w czasie pracy silnika, a następnie odzyskanie zgromadzonej energii). W przemyśle medycznym czy transporcie wykorzystuje się wkładki lub kontenery modyfikowane PCM do transportu substancji termowrażliwych takich jak: krew, narządy (organy), leki, artykuły spożywcze, chemikalia, itp. Z kolei w przemyśle chemicznym materiały zmiennofazowe stosuje się do ochrony podczas przeprowadzania egzotermicznych reakcji chemicznych w laboratoriach, fabrykach itp. Materiały zmiennofazowe mogą także znaleźć zastosowanie w przemyśle włókienniczym, gdzie znane są pod nazwą „smart” materiałów, jest to modyfikowana PCM odzież sportowa, kamizelki dla strażaków, kombinezony dla astronautów, stosowane w celu ochrony przed wahaniami temperatury oraz zapewnienia komfortu cieplnego użytkownikom. Inne możliwości zastosowania materiałów zmiennofazowych to systemy magazynowania energii słonecznej, na przykład do stabilizowania temperatury pracy modułu fotowoltaicznego, poprzez pochłanianie nadmiaru ciepła podczas przemiany fazowej [13], [29].

Na Rysunku 6 przedstawiono możliwości zastosowania PCM, gdzie wyróżniono gałęzie przemysłu, dla których w niniejszej pracy zostały przedstawione wyniki badań własnych i wnioski, dotyczące możliwości zastosowania danych materiałów zmiennofazowych w zaznaczonych obszarach.

2.3.1. Zastosowanie materiałów zmiennofazowych do stabilizowania temperatury modułów fotowoltaicznych

Fotowoltaika jest jedną z najbardziej przyjaznych środowisku technologii, gdyż pozwala na produkcję energii elektrycznej z odnawialnych źródeł energii, poprzez konwersję energii promieniowania słonecznego na energię elektryczną [30]. Moduły fotowoltaiczne (PV) są źródłem czystej energii, gdyż podczas jej produkcji nie jest emitowany dwutlenek węgla i inne szkodliwe gazy do atmosfery, ponadto pozwalają na wykorzystanie nośnika energii powszechnie dostępnego i darmowego. Zastosowanie tej technologii jest bardzo korzystne, nie tylko z punktu widzenia ochrony środowiska, ale także ze względu na możliwość zredukowania eksploatacji nieodnawialnych, kopalnych źródeł energii takich jak: węgiel czy ropa naftowa [31], [32].

Od lat prowadzone są badania w systemach fotowoltaicznych w celu zwiększenia ich efektywności energetycznej. Jednym ze sposobów jest konstruowanie systemów hybrydowych – pozwalają one na racjonalne wykorzystanie ciepła odpadowego, które jest emitowane do otaczającego środowiska, gdyż powszechnie wiadomo, iż nie cała energia słoneczna docierająca do panelu PV zostaje zamieniona (przetworzona) na energię użyteczną [33]. Energię w postaci ciepła odpadowego można wykorzystać np. do ogrzewania pomieszczeń czy podgrzewania ciepłej wody użytkowej (c.w.u.), co pozwoli zmniejszyć zużycie energii elektrycznej czy energii paliw kopalnianych. Takie rozwiązanie pozwoli nie tylko zaoszczędzić energię, ale także zwiększyć sprawność modułu fotowoltaicznego, który pracuje najlepiej w ściśle określonej temperaturze [34].

2.3.1.1. Budowa paneli fotowoltaicznych i zasada działania

Moc pojedynczego ogniwa słonecznego jest bardzo mała, dlatego konstruuje się większe układy fotowoltaiczne (moduły, panele), zawierające odpowiednią ilość pojedynczych ogniw. Układy te mogą być połączone szeregowo bądź równolegle. Dzięki temu moduł PV może pracować przy napięciu aż do kilkuset woltów [31].

Najczęściej moduł zbudowany jest z 36 – 72 ogniw, które są połączone szeregowo, równolegle lub szeregowo-równolegle. Zasada działania ogniw fotowoltaicznych polega na absorpcji promieniowania słonecznego przez półprzewodnik, w wyniku czego powstają nośniki ładunku elektrycznego i możliwy jest przepływ prądu elektrycznego w obwodzie zewnętrznym [35]. Ogniwa fotowoltaiczne najczęściej zbudowane są z krzemowych płytek o wymiarach od $10 \times 10 \text{ cm}^2$ do $15 \times 15 \text{ cm}^2$. Takie ogniwo wytwarza napięcie rzędu ok. 0,6 V i dostarcza mocy od 1 do 2 W [31]. Moduł o powierzchni 1 m^2 , na który pada promieniowanie o natężeniu równym 1000 W/m^2 , jest w stanie wygenerować (w zależności od warunków nasłonecznienia) do 210 W mocy elektrycznej, a teoretyczna sprawność takiego ogniwa wynosi 21% [35].

Przy projektowaniu instalacji systemów PV należy wziąć pod uwagę natężenie promieniowania słonecznego na danym obszarze, kąt padania promieni na płaszczyznę paneli PV w poszczególnych okresach, a także zanieczyszczenie powietrza. Optymalny kąt nachylenia

modułu to taki, kiedy płaszczyzna panelu PV jest ustawiona prostopadle do kierunku padania światła, wówczas płaszczyzna ta otrzymuje największe nasłonecznienie. W związku z tym często stosuje się okresowe zmiany kąta nachylenia panelu PV lub układy nadążne [31].

2.3.1.2. Sprawność ogniw fotowoltaicznych

Sprawność konwersji fotowoltaicznej określa, jaka część energii padającego promieniowania zamieniana jest na użyteczną energię elektryczną [31]. Moc ogniw PV, podawana przez producenta, jest określana jako „moc szczytowa” lub „moc maksymalna” P_{MPP} i wyznaczana jest w warunkach standardowych (STC – ang. *Standard Test Conditions*) tj.: przy natężeniu promieniowania 1000 W/m^2 oraz w temperaturze ogniw 25°C . Główną wadą paneli PV jest niska sprawność konwersji. Jest wiele czynników, które mają wpływ na sprawność ogniwa PV. Zależy ona m.in. od:

- rodzaju zastosowanego materiału półprzewodnikowego, z którego wykonane jest ogniwo PV,
- natężenia promieniowania słonecznego,
- temperatury ogniwa [32].

Ponadto bardzo duży wpływ na wydajność konwersji energii słonecznej na elektryczną mają:

- warunki atmosferyczne,
- różnego rodzaju zacielenia,
- degradacja modułów [36].

Istotna jest wartość współczynnika odbicia światła od powierzchni panelu PV, która dla krzemu wynosi 33 – 54 %. W wyniku odbicia traci się około 8% energii. Aby zapobiec temu zjawisku powierzchnię ogniwa powleka się przezroczystą warstwą antyrefleksyjną (ARC – ang. *antireflective coating*), którą może stanowić m.in. tlenek tytanu (TiO_2), siarczek cynku (ZnS), fluorek magnezu (MgF_2), tlenek tantalum (V) (Ta_2O_5) i wiele innych. Od kilku lat w tego typu zastosowaniach popularny jest również amorficzny azotek krzemu a-SiN_x o współczynniku załamania 1,7 – 2,3. Zastosowanie powłok antyrefleksyjnych pozwala na zmniejszenie odbicia od powierzchni modułu o 3 – 5 % [31].

Bardzo duży wpływ na pracę ogniw i modułów fotowoltaicznych ma temperatura i natężenie promieniowania słonecznego. Należy pamiętać, że układy fotowoltaiczne najwydajniej pracują w określonej temperaturze, odpowiedniej dla materiału z jakiego są wykonane, dla krzemu jest to około 25°C [30].

Wraz ze wzrostem temperatury ogniwa:

- maleje napięcie otwartego obwodu U_{oc} ,
- wzrasta jego prąd zwarcia I_{sc} (w stopniu mniejszym niż spadek U_{oc}),
- maleje moc i sprawność [37].

W wyniku podwyższonej temperatury ogniwa wzrasta intensywność drgań sieci krystalicznej półprzewodnika, co ogranicza ruch nośników energii oraz dochodzi do obniżenia zdolności złącza do rozdzielania ładunków (ten ostatni dotyczy temperatury powyżej 300°C) [30]. Na temperaturę ogniw i modułów fotowoltaicznych ma wpływ szereg różnych czynników m.in.: natężenie promieniowania (nasłonecznienie), współczynnik absorpcji, zacienienie, sposób zamontowania modułu, temperatura powietrza czy prędkość wiatru. Układ ogniw PV może osiągnąć temperaturę nawet powyżej 70°C już przy natężeniu promieniowania 750 W/m² [31].

Najbardziej istotnym efektem wzrostu temperatury modułu PV jest spadek napięcia, a w związku z tym również jego sprawności oraz mocy wyjściowej modułu PV [31]. Wartość napięcia modułu PV działającego w temperaturze około 0°C jest niemal dwa razy większa niż dla modułu działającego w temperaturze 75°C [36].

Spadek wartości napięcia otwartego obwodu, odpowiedzialny jest za obniżenie sprawności w modułach PV, co opisuje zależność:

$$U_{oc}(T) = U_{oc}(STC) + \frac{dU_{oc}}{dT}(T - 298K) \quad (3)$$

gdzie:

T – temperatura ogniw [K]

$\frac{dU_{oc}}{dT}$ – współczynnik temperaturowy [V/°C], określony wzorem:

$$\frac{dU_{oc}}{dT} = \frac{E_{g0} - U_{oc}(T_0)}{T_0} - \frac{3k}{e} \cdot \left(\ln \frac{T}{T_0} + 1 \right) \quad (4)$$

gdzie:

E_{g0} – szerokość pasma zabronionego krzemu w temperaturze $T_0=0$ K [eV],

e – ładunek elementarny [C],

k – stała Boltzmanna [J/K].

Dla typowego modułu krzemowego, składającego się z 36 ogniw krzemowych wartość

$$\frac{dU_{oc}}{dT} = -80 \text{ mV/K}; \frac{1}{U_{oc}} \cdot \frac{dU_{oc}}{dT} = -0,4 \frac{\%}{K} \quad [38].$$

Ze wzrostem temperatury obserwuje się również zmniejszenie przerwy energetycznej (E_g) materiału półprzewodnikowego, z jakiego jest zbudowane ogniwo:

$$E_g(T) = E_g(300K) + \frac{dE_g}{dT}(T - 300K) \quad (5)$$

gdzie dla krzemu: $\frac{dE_g}{dT} = -2,3 \cdot 10^{-4} \frac{\text{eV}}{\text{K}}$ [30].

2.3.1.3. Materiały zmiennofazowe do modyfikacji modułów fotowoltaicznych

W pracy szczególną uwagę zwrócono na problemy związane ze sprawnością modułów PV, związane głównie z wpływem temperatury na ich wydajność. Wraz ze wzrostem natężenia nasłonecznienia zwiększa się sprawność ogniwa, ale należy pamiętać również, że wzrost temperatury ogniwa PV powoduje obniżenie jego sprawności.

Obecnie stosuje się wiele technik, poprawiających sprawność konwersji modułów PV, m.in. powłoki antyrefleksyjne, koncentratory promieniowania oraz wentylację [30]. Ponadto wykorzystuje się także wodę w celu chłodzenia modułów PV, jednak takie rozwiązanie jest zbyt kosztowne w czasie eksploatacji i przysparza wielu problemów związanych z konstrukcją instalacji [39]. Obiecującymi materiałami, mogącymi poprawić wydajność ogniw fotowoltaicznych mogą być związki zmiennofazowe, które można wykorzystać do stabilizacji temperatury ogniwa fotowoltaicznego w zakresie 25 – 30°C [11]. Do tej pory przeprowadzono wiele przewidywań teoretycznych i badań eksperymentalnych dotyczących tego tematu.

Mahamudul i inni [40] zmodyfikowali moduł PV poprzez umieszczenie na jego tylnej powierzchni materiału zmiennofazowego: RT 35 o grubości: 0,02 m. Badania przeprowadzono dla klimatu w Malezji. Autorzy wykazali zmniejszenie temperatury modułu PV z modyfikacją o 10°C w porównaniu z modułem niemodyfikowanym, którego temperatura wzrastała do 53°C. Niższa stała temperatura modułu utrzymywała się przez około 4 – 6 godzin. Ta redukcja temperatury jest wystarczająca, aby znacząco podnieść sprawność modułu PV, a co za tym idzie wyprodukować więcej energii elektrycznej. Hasan i inni [41] zaproponowali rozwiązanie, w którym moduł PV został zintegrowany z materiałem zmiennofazowym – system PV-PCM. Materiał zmiennofazowy został umieszczony w metalowym pojemniku z przedzielnymi go metalowymi żebrami o grubości 5 mm, w odstępach 7,5 cm, który został przytwierdzony do tylnej powierzchni modułu PV, grubość PCM wynosiła 5 cm. Do badań autorzy wykorzystali moduł, który zmodyfikowali za pomocą dwóch różnych PCM: uwodnionej soli – $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (PCM 1 o t.t. 29,8°C) oraz mieszaniny eutektycznej kwasów tłuszczowych składającej się z: kwasu kaprynowego (75,2% wag.) i kwasu palmitynowego (24,8% wag.) – PCM 2 o t.t. 22,5°C. Badanie przeprowadzono w dwóch różnych klimatach: w Vehari (Pakistan) i Dublinie (Irlandia). Wyniki pokazały, że moduł PV z zintegrowanym z nim materiałem zmiennofazowym w każdym badanym przypadku miał niższą temperaturę niż moduł bez żadnej modyfikacji. Modyfikacja wpłynęła na zwiększenie skuteczności konwersji energii fotowoltaicznej w każdym przypadku. Większy spadek temperatury, zarówno dla modułu modyfikowanego PCM 1 jak i PCM 2, zaobserwowano dla warunków pogodowych panujących w Pakistanie, gdzie jest cieplej i pogoda jest stabilniejsza, niż dla warunków panujących w Irlandii, gdzie pogoda jest zmienna i jest chłodniej. Porównując dwa PCM: $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ spowodował w obu przypadkach większy spadek temperatury niż mieszanina kwasów tłuszczowych.

Huang i inni [42] przedstawili eksperymentalną ocenę materiałów zmiennofazowych do modyfikacji modułów PV. Do badań autorzy wybrali dwa różne PCM: RT25 o t.t. 26,6°C (parafina)

oraz GR 40 o t.t. 43°C (granulowany воск). Następnie zmodyfikowali nimi moduły PV i mierzyli czas utrzymania określonej temperatury modułu w systemach zmodyfikowanych oraz module odniesienia. Wyniki badań pokazały, że przy zastosowaniu RT25 wzrost temperatury systemu PV/PCM może zostać zmniejszony o ponad 30°C w porównaniu z modulem odniesienia, a zastosowanie GR 40 pozwala na obniżenie temperatury modułu o ponad 10°C w porównaniu z modulem odniesienia (po 150 minutach od rozpoczęcia pomiarów, moduł modyfikowany RT25 osiągnął temperaturę 32°C, modyfikowany GR40: 51°C, a niemodyfikowany 64°C). Badania prowadzono w temperaturze otoczenia równej 23°C przy natężeniu promieniowania 750W/m². Autorzy wykazali, że materiały zmiennofazowe są skutecznym środkiem ograniczania wzrostu temperatury w urządzeniach fotowoltaicznych.

Huang i inni [43] sprawdzili skuteczność wykorzystania materiału zmiennofazowego RT27 o temperaturze topnienia 28°C do modyfikacji modułu PV w celu stabilizacji temperatury jego pracy. Badania przeprowadzono w warunkach sztucznego oświetlenia za pomocą symulatora GR262. PCM umieszczono w pojemniku o grubości 4cm z aluminiowymi żebrami o grubości żeber 5 mm, których zadaniem było zwiększenie przewodności cieplnej skonstruowanego układu PV/PCM, a tym samym zwiększenie szybkości przenikania ciepła od modułu PV do PCM. Zbadano systemy bez metalowych żeber i z nimi (z odstępami 8, 12 i 24 mm). Zastosowanie w podobnych warunkach systemu PV/PCM bez żeber pozwoliło na zmniejszenie temperatury modułu PV: po 250 min. temperatura modułu wynosiła 42°C. Zauważono, że większa ilość metalowych żeber w układzie pozwala na wydłużenie czasu przemiany fazowej, a tym samym czasu odbioru ciepła od modułu PV. Zwiększona liczba żeber zmniejszała również stratyfikację termiczną, co prowadziło do bardziej jednolitego rozkładu temperatury w systemie PV/PCM, jednak zastosowanie takiego rozwiązania znacznie zwiększa ciężar całej konstrukcji. Autorzy stwierdzili, że PCM można stosować do biernego ograniczenia wzrostu temperatury modułu PV.

Ciągle trwają badania, zarówno eksperymentalne jak i przewidywania teoretyczne, nad możliwością zastosowania materiałów zmiennofazowych w przemyśle fotowoltaicznym, jednak obecnie takie systemy jeszcze nie są dostępne handlowo. Przedstawione powyżej wyniki badań z doniesień literaturowych są obiecujące, jednak nikomu nadal nie udało się uzyskać optymalnej temperatury pracy modułu PV (25°C), być może użyte przez autorów materiały zmiennofazowe były nieodpowiednio dobrane (często autorzy wybierają materiały, które są poniżej temperatury otoczenia, panującej w sezonie letnim), albo zastosowano ich niewystarczającą ilość. W części eksperymentalnej niniejszej pracy przedstawiono badania możliwości wykorzystania materiałów zmiennofazowych do modyfikacji modułów fotowoltaicznych w celu podniesienia sprawności konwersji energii. Przedstawiono system wielowarstwowego układu odbioru ciepła od modułu z zastosowaniem różnych kombinacji kilku materiałów zmiennofazowych, aby przez długi czas zapewnić odbiór ciepła od modułu PV, a tym samym podnieść jego sprawność. Być może takie rozwiązanie zapewni dostateczną akumulację ciepła od modułu PV i znacząco wpłynie na podniesienie sprawności konwersji energii słonecznej.

2.3.2. Zastosowanie materiałów zmiennofazowych w celu poprawy komfortu cieplnego w budynkach

Ochrona środowiska, rozsądne korzystanie z zasobów naturalnych oraz oszczędność energii są głównymi zadaniami, stawianymi współczesnej cywilizacji. Duży nacisk kładzie się na poszukiwanie nowych materiałów i technologii służących poprawie efektywności cieplnej budynków, co przekłada się na potencjalne ograniczenie negatywnego wpływu działalności człowieka na środowisko naturalne. Poprawa efektywności energetycznej budynków i komfortu cieplnego jest priorytetem w dobie wzrastającego zapotrzebowania na energię [44].

W zależności od warunków klimatycznych otoczenia budynek wymaga chłodzenia bądź ogrzewania. Obecnie stosowane metody, takie jak ogrzewanie paliwem kopalnym czy klimatyzacja, są stosunkowo energochłonne. Dlatego też, jako alternatywę lub dodatkową możliwość, promuje się wykorzystywanie odnawialnych źródeł energii (OZE). Równolegle rozważyć można zastosowanie materiałów zmiennofazowych w konstrukcjach budowlanych, które co prawda nie są jeszcze powszechnie stosowane na szeroką skalę, ale stanowią warianty przyszłościowe. Od dawna trwają badania nad właściwościami i zastosowaniami materiałów zmiennofazowych i coraz częściej wiąże się z nimi duże nadzieje, gdyż mogłyby umożliwić polepszenie komfortu cieplnego budynków poprzez zminimalizowanie zmian temperatury wewnątrz ich pomieszczeń [44], [45].

Wahania temperatury zewnętrznej, wiatr, obciążenie słoneczne, wpływają na zapotrzebowanie na ciepło lub chłód dla budynku, utrzymującego komfort cieplny. Energooszczędne i ekonomiczne zarządzanie potrzebami energetycznymi takiego budynku jest możliwe przez zastosowanie materiałów zmiennofazowych [5].

2.3.2.1. Materiały zmiennofazowe w elementach konstrukcyjnych budynku

Integracja materiałów zmiennofazowych w elementach konstrukcyjnych budynku prowadzi do magazynowania energii cieplnej, co w konsekwencji minimalizuje wahania temperatury w pomieszczeniach, zapewniając komfort cieplny użytkownikom, a tym samym zmniejszenie zużycia energii [46]. Osterman i inni [47] w swoich badaniach potwierdzili, że użycie PCM w znacznym stopniu poprawia wydajność energetyczną budynków w sezonie letnim.

Wydajność PCM w tego rodzaju zastosowaniach zależy w dużym stopniu od kilku czynników:

- warunków zewnętrznych,
- rodzaju PCM, jego temperatury topnienia i właściwości termofizycznych,
- metody kapsułkowania PCM,
- ilości PCM (efektywna objętość i grubość warstwy PCM),
- lokalizacji i montażu PCM w budynku,
- usytuowania i orientacji budynku,

- warunków rzeczywistych pomieszczeń, w tym ogrzewania i chłodzenia, filtracji powietrza, wewnętrznych zysków ciepła, uwzględniających ilość osób, ciepło związane z aktywnością przebywających w pomieszczeniu osób (gotowanie, sprząatanie itp.), oświetlenia oraz ciepła pochodzącego z działających urządzeń w pomieszczeniu np. sprzętu elektronicznego,
- zysków pochodzących z energii promieniowania słonecznego.

Ponadto przy zastosowaniu materiałów zmienno fazowych w budownictwie powinno się brać pod uwagę koszty inwestycyjne [14].

Materiały zmienno fazowe mogą być wkomponowane w przegrody budynku [44] lub dodane w odpowiedniej ilości do materiałów budowlanych, takich jak np. gips, cement. W zastosowaniach budowlanych, odpowiednio dobrane PCM ulegają przemianie fazowej w temperaturze bliskiej pożądanej temperaturze pomieszczenia, co pozwala na przechowywanie dużej ilości ciepła w stosunkowo małej objętości w porównaniu do wody, cegły czy betonu. Pozwala to z kolei na bezpośrednią oszczędność energii, gdyż zyski słoneczne mogą być wykorzystane, gdy są potrzebne, zmniejszając w ten sposób zużycie energii na ogrzewanie zimą i chłodzenie latem. Ponadto, w wielu krajach, materiały te mogą być stosowane w celu zmniejszenia zużycia szczytowego, co jest korzystne z ekonomicznego punktu widzenia [5], [45]. Celem stosowania materiałów zmienno fazowych w budownictwie jest poprawa całorocznego bilansu cieplnego budynku, co jest możliwe dzięki akumulacji przez nie energii promieniowania słonecznego w postaci ciepła, przenikającego przez przegrody budowlane, w ciągu dnia, a w nocy uwalnianiu jej do pomieszczeń. Procesy przemiany fazowej są przydatne zarówno do chłodzenia jak i ogrzewania pomieszczeń, przy czym należy pamiętać, iż ilość energii skumulowana w materiale zmienno fazowym jest zależna od jej pojemności cieplnej i dla budownictwa wynosi od 100 kJ/kg – gotowe materiały w formie mikrokapsulek, do 250 kJ/kg – surowe substancje jednorodne [6], [48].

Zastosowanie PCM w budownictwie jest zasadne w przypadku umiarkowanej strefy klimatu, ze względu na występujące zmienne temperatury otoczenia: wyraźnie wyższe i wyraźnie niższe (zarówno w cyklu rocznym jak i dobowym) od temperatury oczekiwanego komfortu cieplnego. Materiał zmienno fazowy w takich warunkach powinien ulegać cyklicznej przemianie fazowej, podczas której akumulowane jest i uwalniane ciepło utajone. Wyższa temperatura w dzień prowadzi do topienia PCM, natomiast niższa temperatura w nocy powoduje zestalenie PCM, a co za tym idzie uwalnianie wcześniej skumulowanego ciepła [45].

Istnieje jednak wiele problemów, na jakie napotyka się przy zastosowaniach PCM w budownictwie. Przede wszystkim nie jest możliwy dobór takiego materiału, który będzie odpowiadał wszystkim warunkom klimatycznym, występującym w danym regionie. Materiał minimalizujący skoki temperatury w lecie nie będzie tak samo dobry w zimie i na odwrót [44], [49]. Istnieje zatem potrzeba badań eksperymentalnych oraz opracowania modeli, których wyniki umożliwią architektom i inżynierom podejmowanie świadomych decyzji dotyczących wyboru odpowiednich rozwiązań [2].

W budownictwie preferowane jest zastosowanie kompozytowych materiałów zmiennofazowych upakowanych w ścianach wewnętrznych. W tej formie PCM mogą być zintegrowane z budynkiem w wyniku modyfikacji materiałem zmiennofazowym, np. płyt karton-gips. Jednak charakterystyka tego rodzaju materiałów jest trudna do opisanie. Podstawowy problem związany jest z oddziaływaniem materiału zmiennofazowego na podłoże i z tym, że PCM zamknięty jest w porach betonu. To oddziaływanie wpływa zarówno na temperaturę topnienia i krystalizacji, jak i na wartości entalpii. Zjawisko to zostało po raz pierwszy zaobserwowane w zastosowaniach budowlanych przez Hawes i in. [50]. Zauważono wówczas tendencje do zmian w czasie właściwości cieplnych materiału kompozytowego: PCM i betonu. Autorzy przypisali ten efekt migracji PCM w mniejszych porach [5].

Mechaniczne ograniczenie sprawia przesunięcie zmiany fazy do wyższych temperatur, co spowodowane jest wzrostem ciśnienia. Chemiczne oddziaływania, w tym rozpuszczanie, pomiędzy komponentami mogą przesuwać w górę lub w dół temperaturę topnienia/zamarzania. W konsekwencji przemiany fazowe mogą zachodzić w szerokim zakresie wartości temperatury, co implikuje konieczność prowadzenia pomiarów krzywych topnienia i krzepnięcia w szerszym zakresie temperatury [5].

W związku z powyższym odpowiednia charakterystyka zjawiska jest trudna. Na przykład, wyznaczona entalpia topnienia i krzepnięcia może się różnić o więcej niż 15% w kompozytowych PCM np. materiałach budowlanych [51], [52], [53] i polimerach [54], [55]. Jest to oczywiście niezgodne z zasadami fizyki zachowania energii, ponieważ obie wartości powinny być równe jeśli energia jest magazynowana w PCM. W praktyce, szeroki zakres krzywych kompozytowych PCM krzepnięcia i topnienia utrudnia oddzielenie ciepła jawnego i utajonego. Ponadto, w niektórych przypadkach, możliwe jest, że część materiału zmiennofazowego pozostaje w stanie przechłodzenia w ciągu całego cyklu cieplnego. Oprócz tego wartości pojemności cieplnej i przewodności różnią się między fazą ciekłą a stałą [5].

Zastosowanie PCM w budownictwie stwarza możliwości ograniczenia zużycia ciepła, jednak optymalizacja ich wykorzystania wymaga opracowania wiarygodnych modeli. Oczekiwany, typowy przyrost efektywności energetycznej przy wykorzystaniu PCM powinien wynosić ok. 10 – 15%. Niestety istniejące obecnie modele nie są dostatecznie wiarygodne. Ponadto zachowania cieplne samych PCM są stosunkowo słabo znane. W dodatku parametry obecnych modeli są zbyt uproszczone, aby opisać rzeczywistą wydajność i cykl życia PCM wkomponowanych w strukturę budynku, gdyż na otrzymane wyniki wpływają takie parametry, jak promieniowanie, wiatr, temperatura otoczenia i inne. Dodatkowo wpływ wywierać może ciepło pochodzące od urządzeń znajdujących się wewnątrz budynku i w jego pomieszczeniach. Ważna jest również orientacja obiektu względem stron świata. W budynkach mieszkalnych w pomieszczeniach znajdują się meble, sprzęt gospodarstwa domowego oraz ludzie. To wszystko ma wpływ na rzeczywisty wynik stosowania materiałów zmiennofazowych. Jest również wiele innych, nieuwzględnionych powyżej czynników, które mogą mieć wpływ na wynik końcowy. Należy zatem wyciągnąć ogólny wniosek o zasadności stosowania PCM w budynkach i stworzyć



standardowy model odniesienia. Wielu badaczy pracuje nad zastosowaniem PCM w budownictwie i możliwe, że w najbliższym czasie większość z tych problemów zostanie rozwiązanych [5], [56].

Do tej pory przeprowadzono wiele badań dotyczących aplikacji materiałów zmiennofazowych w budownictwie. Najczęściej materiały zmiennofazowe umieszcza się w ścianach, w postaci kapsułek wymieszanych z tynkiem, cementem lub umieszcza się bezpośrednio pomiędzy płytami karton-gips. Ponadto dobrym miejscem umieszczenia materiału zmiennofazowego mogą być podłogi i sufity. Stovall i Tomlinson [57] podają, że płyta ścienna może zawierać do 30% PCM. Feldman i inni [58] przeprowadzili analizę termiczną PCM umieszczonego w ścianie. Jako materiału PCM użyli mieszaniny palmitynianu metylu (93 – 95% wag.) i stearynianu metylu (7 – 5% wag.). Zaobserwowali, że całkowita pojemność magazynowania energii w zmodyfikowanej ścianie za pomocą PCM w zakresie temperatury otoczenia równiej: 23 – 26,5°C, jest dwanaście razy większa niż dla przegrody niemodyfikowanej materiałem zmiennofazowym (PCM) w tym samym zakresie temperatury. W swoich badaniach Shilei [59] użył jako PCM mieszaniny kwasów: kaprynowego (t.t. 30,6°C) i laurynowego (t.t. 42,9°C) – w stosunku 65%:35%, przy czym temperatura topnienia mieszaniny eutektycznej wynosiła 19,6°C. Do badań użył gipsu, który nasączono PCM. Okazało się, że jest on w stanie wchłonąć 26% PCM w stosunku do całej masy przygotowanego kompozytu. Następnie za pomocą analizy DSC sprawdził stabilność termiczną materiału kompozytowego. Wyniki pokazały, że nawet po wielu cyklach zmiany fazy (360), materiał zmiennofazowy utrzymuje swoje pierwotne właściwości termofizyczne, ponadto dowiedziono, że PCM wkomponowany w przegrody budynku mógłby w znacznym stopniu zmniejszyć koszt ogrzewania bądź chłodzenia pomieszczeń [60]. Oliver [61] przygotował dwie płyty gipsowe o grubości: 1,5 cm oraz 2,5 cm, każda z nich zawierała 44,5% wag. materiału zmiennofazowego: Micronal DS 5001X o t.t. 26°C. Dowiódł, że płyta gipsowa o grubości 1,5 cm z PCM magazynuje 5 razy więcej energii cieplnej niż laminowana płyta gipsowa i taką samą energię jak ceglana ściana o grubości 12 cm, a płyta gipsowa o grubości 2,5 cm magazynuje tyle energii co ceglana ściana o grubości 14 cm (w zakresie temperatury 20 – 30°C). Ponadto przeprowadzono szereg badań nad materiałami zmiennofazowymi, dodanymi do betonu i wykazano pozytywne efekty, takie jak zmniejszenie temperatury wewnątrz pomieszczeń w gorących klimatach. Hunger i inni [62] przeprowadzili badania eksperymentalne, w których materiał zmiennofazowy: Micronal DS 5008 X (t.t. 26°C) został bezpośrednio umieszczony w postaci mikrokapsułek w betonie (z udziałem PCM: 1, 3, i 5% w odniesieniu do całej masy betonu), z którego wykonano podłogę dwóch budynków. Porównano dwa pokoje z podłogą PCM oraz dwa pokoje ze standardową posadzką betonową. Wyniki wykazały, że umieszczenie PCM w betonie zmniejsza wahania temperatury w pomieszczeniu i pozwala na zapewnienie komfortu cieplnego użytkownikom. Wzrost pojemności termicznej przegrody budowlanej, możliwy dzięki wkomponowaniu PCM w strukturę budynku, może poprawić znacząco właściwości cieplne materiału budowlanego i przez to wpłynąć na oszczędność energii, np. dla 5% udziału PCM w materiale budowlanym można oczekiwać oszczędności energii do 12% w porównaniu z zastosowaniem materiału bez PCM. Cabeza i inni

[63] przedstawili podobne badania, w których eksperymentalnie testowano dwa identyczne pomieszczenia wykonane z betonu. Pierwszy został zbudowany z tradycyjnego betonu, a drugi z betonu modyfikowanego za pomocą mikrokapsułkowanego materiału zmiennofazowego Micronal®PCM o temperaturze topnienia 26°C. Wyniki tych badań wykazały nieznaczny spadek temperatury i utrzymanie stałej temperatury w pomieszczeniu wykonanym z betonu zawierającego PCM.

Prace badawcze nad zastosowaniem materiałów zmiennofazowych w budownictwie ciągle trwają i stanowią obiecujące warianty przyszłościowe w stosunku do obecnie stosowanych, co wynika z przeprowadzonego przeglądu literatury. Jednak cały czas potrzebne jest poszukiwanie nowych materiałów i lepszych rozwiązań, które zapewnią utrzymanie komfortu cieplnego przy większym ograniczeniu zużycia energii.

W części eksperymentalnej niniejszej rozprawy przedstawiono możliwość zastosowania PCM do modyfikacji przegród budynku, przy czym priorytetem w przedstawionych badaniach będzie dobór PCM o odpowiedniej temperaturze zmiany fazy i entalpii właściwej przemiany fazowej. Działania te mają na celu skonstruowanie energooszczędnych budynków i zapewnienie komfortu cieplnego przebywających w pomieszczeniach osób. Dotychczas autorzy wybierali do badań materiały zmiennofazowe o dość wysokiej temperaturze zmiany fazy, która przekracza oczekiwaną temperaturę komfortu cieplnego. Dlatego w badaniach przedstawionych w dalszej części pracy sprawdzono możliwość zastosowania innych materiałów zmiennofazowych i oceniono ich wpływ na możliwość ograniczenia zużycia energii.

2.3.3. Zastosowanie materiałów zmiennofazowych do stabilizacji temperatury produktów spożywczych

Zastosowanie materiałów zmiennofazowych w przemyśle spożywczym wydaje się obiecujące ze względu na możliwość przechowywania i transportu posiłków w określonej temperaturze. Ogromne znaczenie ma zastosowanie tych materiałów w cateringu żywności, barach szybkiej obsługi, barach samoobsługowych, a szczególnie w transporcie posiłków na duże odległości, co pozwala na wydłużenie czasu dostarczenia gorącego posiłku do konsumenta lub zamrożonego bądź zimnego produktu do sklepu [8]. Dzięki takim zastosowaniom PCM można zaoszczędzić energię, potrzebną do utrzymania stałej temperatury, a przez to zmniejszyć zanieczyszczenie środowiska, daje to szansę utrzymania określonej temperatury w miejscach gdzie nie ma zasilania prądem (autobusy) i niedozwolone jest używanie takich urządzeń jak, np. lodówka czy zamrażarka (pociągi, samoloty).

2.3.3.1. Materiały zmiennofazowe do transportu i przechowywania żywności

W przemyśle spożywczym materiały zmiennofazowe wykorzystywane są do pakowania [64], przechowywania [65] i transportu [66] żywności. Dzięki zastosowaniu materiałów zmiennofazowych możliwy jest transport zarówno zimnych jak i gorących posiłków czy napojów oraz utrzymywanie jak najdłużej ich określonej temperatury. Zastosowanie PCM jest również przydatne w transporcie towarów szybko psujących się, jak np. jogurty, kefiry, mięso, masło, lody, sałatki, surówki, warzywa, owoce itp.

Do tej pory przeprowadzono wiele badań dotyczących zastosowania PCM w przemyśle spożywczym, Hoang i inni [64] zbadali wydajność cieplną materiału PCM – RT5 zamkniętego w polikaprolaktonie (PCL) – tak zmodyfikowany pojemnik miał służyć do przechowywania żywności. Po przeprowadzonych badaniach autorzy stwierdzili, że takie opakowanie ma większą zdolność buforowania ciepła niż standardowe pojemniki, ponadto zwiększa ochronę termiczną łatwopsujących się produktów.

Dostępne są już na rynku pojemniki modyfikowane materiałami zmiennofazowymi, zdolne do utrzymania danej temperatury produktu, jednak cały czas trwają prace nad nowymi materiałami i ich zastosowaniem w przemyśle spożywczym [13]. Pojemniki modyfikowane PCM, przeznaczone do transportu i przechowywania, zarówno zimnych, jak i gorących produktów spożywczych, powinny zostać zakupione przez każdą stołówkę szkolną, szpitalną czy pracowniczą, co zapewni dobrą jakość wydawanych posiłków. Na rynku obecnie dostępne są termosy przeznaczone do przechowywania zarówno gorących jak i zimnych napojów. Ponadto znane są wyroby w postaci kształtek, które wykorzystywane są jako bufony ciepła. Umieszcza się je w izolowanych naczyniach, skrzynkach, kartonowych pudełkach czy torbach, używanych do przechowywania i transportu napojów/żywności. Wyroby te zbudowane są z zamkniętych profili, które wypełnione są materiałem zmiennofazowym o odpowiedniej temperaturze przemiany fazowej.

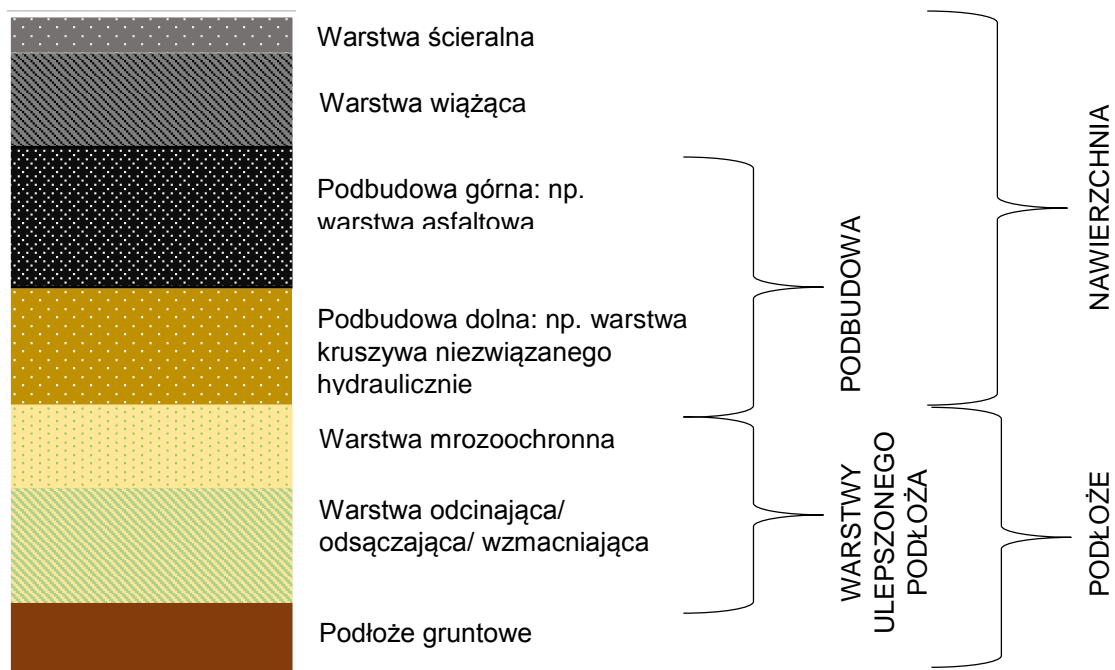
Tego typu pojemniki zostały opisane w poniżej przedstawionych patentach i zgłoszeniach patentowych. W zgłoszeniu patentowym US 2006/0156756 z dnia 20.07.2006 [67] opisany został pojemnik modyfikowany materiałem zmiennofazowym i metoda chłodzenia napojów, z kolei w opisie patentowym US 4357809A z dnia 09.11.1982 [68], został przedstawiony „układ chłodzenia” napojów w postaci naczynia w naczyniu, a substancja stała w formie żelu chłodniczego umieszczona została w przestrzeni pomiędzy warstwą izolacyjną a pojemnikiem. Substancja ta nie została dokładnie określona i zawsze występuje w postaci ciała stałego. W zgłoszeniu patentowym US 2004/0231355 A1 z dnia 25.11.2004 [69] zostało zaproponowane rozwiązanie, służące do utrzymania określonej temperatury artykułów spożywczych poprzez umieszczenie pomiędzy podwójnymi ściankami pojemnika wody z lodem, a w opisie patentowym GB 2447234 z dnia 10.09.2008 [70] jest przedstawiony pojemnik dla gorących posiłków/napojów, gdzie zadaniem materiału zmiennofazowego (zastosowano m.in. uwodnione sole, woski, kwasy tłuszczowe) jest pochłanianie ciepła od gorącego posiłku/napoju, ochłodzenie go i utrzymanie określonej temperatury.

W niniejszej pracy przedstawiono możliwość wykorzystania innego, dotąd niestosowanego, odpowiednio dobranego materiału zmiennofazowego, do modyfikacji pojemników do przechowywania żywności, którego celem będzie utrzymanie świeżości przechowywanych w nim artykułów spożywczych.

2.3.4. Zastosowanie materiałów zmiennofazowych do obniżenia temperatury nawierzchni drogowych

Istotną cechą nawierzchni drogowych jest ich wytrzymałość mechaniczna oraz termiczna. W lecie, kiedy temperatura otoczenia jest bardzo wysoka, dochodzi do nadmiernego nagrzewania nawierzchni asfaltowych dróg, mostów, parkingów, co prowadzi do jej topnienia i termicznego odkształcania w wyniku stałego obciążenia. Jest to bardzo niekorzystne zjawisko, które sprzyja niszczeniu nawierzchni, przyklejaniu się warstwy ścieralnej do opon pojazdów, a także powstawaniu pofałdowań i kolein, utrudniających jazdę i stwarzających niebezpieczeństwo. Dlatego też tak ważne jest, aby nawierzchnie drogowe były wytrzymałe nie tylko mechanicznie, ale i termicznie. W związku z powyższym istotne jest poszukiwanie nowych materiałów i modyfikowanie istniejących w celu poprawy wyżej wymienionych problemów [71], [72].

Struktura asfaltu w zależności od jego zastosowań (drogi, autostrady) składa się z kilku warstw: pokrycie asfaltowe, płaszcz drogi, kruszywo, torowisko. Najprostsza droga budowana jest z co najmniej trzech warstw, a dwie z nich powinny stanowić warstwy asfaltu i kruszywa [73]. Kruszywo może stanowić nośnik materiału zmiennofazowego [72]. Większość dróg w Polsce zbudowana jest z tzw. MMA (mieszanki mineralno-asfaltowej). Na Rysunku 7 przedstawiono najczęściej występujący przekrój przez nawierzchnię drogową z uwzględnieniem warstwy ulepszonego podłoża.



Rysunek 7. Przykład pełnej konstrukcji drogi – przekrój przez powierzchnię drogową (na podstawie [72], [73], [74], [75])

Temperatura nawierzchni drogi asfaltowej może w upalne dni wynosić nawet 70°C i jej osiągnięcie może stanowić poważny problem dla bezpieczeństwa: m.in. powstaje lepka i śliska

powierzchnia, dochodzi do przyklejania asfaltu do opon, a także występują problemy środowiskowe takie jak np. emisja szkodliwych związków organicznych zawartych w asfalcie [71], [72], [76].

Innowacyjnym rozwiązaniem, dotychczas niestosowanym, który przedstawiono w części eksperymentalnej niniejszej pracy, może okazać się dodatek związków zmiennofazowych do materiałów, wchodzących w skład nawierzchni drogowej. Stabilność nawierzchni drogowych można osiągnąć poprzez nasycenie materiałem zmiennofazowym porowatego kruszywa budowlanego, które następnie będzie użyte jako podłoże pod asfalt i będzie stanowić część nawierzchni drogowej. PCM umieszczony w warstwie kruszywa ma za zadanie odbierać i gromadzić ciepło, pochodzące z promieniowania słonecznego, a co za tym idzie utrzymać stałą, niższą niż ma to miejsce bez modyfikacji, temperaturę nawierzchni, co z kolei wyeliminuje problemy związane z degradacją nawierzchni asfaltowych. Lekkie, porowate kruszywa stosuje się od dawna w celu zmniejszenia ciężaru całej konstrukcji nawierzchni drogowej [69].

2.3.5. Zastosowanie materiałów zmiennofazowych do stabilizacji temperatury w zbiorniku na ciepłą wodę użytkową

2.3.5.1. Charakterystyka zasobników na ciepłą wodę użytkową

Zużycie ciepłej wody użytkowej (c.w.u.) odpowiada od 17 do 39% zapotrzebowania na energię w gospodarstwach domowych [77]. Wykorzystanie zbiornika na wodę jest jednym z najbardziej znanych sposobów magazynowania energii cieplnej i gromadzenia gorącej wody do celów użytkowych w gospodarstwach domowych [78]. W związku z tym zbiorniki na ciepłą wodę użytkową są bardzo ważnym elementem w instalacji, ich odpowiednie zaprojektowanie i wykonanie gwarantuje przez dłuższy czas utrzymanie odpowiedniej temperatury wody w zbiorniku, a co za tym idzie pozwala na oszczędność energii służącej do przygotowania c.w.u. [79].

Zbiorniki c.w.u. są to zazwyczaj pojemniki o dużej pojemności, wykonane ze stali bądź tworzywa. Woda, która dociera do takiego zbiornika może być podgrzewana pośrednio za pomocą zewnętrznego źródła ciepła, którym może być np. kocioł c.o., kolektor słoneczny czy pompa ciepła, jak również w zbiorniku może być umieszczona grzałka elektryczna, której zadaniem jest bezpośrednio podgrzewanie wody znajdującej się w zbiorniku [80].

Przy doborze odpowiedniego zbiornika na c.w.u. należy pamiętać, że różne gospodarstwa domowe mają inne zapotrzebowania na ciepłą wodę, co jest zależne od wielu czynników m.in. od liczby mieszkańców, tego czy mieszkańcy korzystają częściej z wanny lub prysznica, czy korzystają w tym samym bądź podobnym czasie z ciepłej wody, która jest pobierana w kilku miejscach jednocześnie, a także od częstości kąpieli, mycia czy gotowania [81].

2.3.5.2. Rodzaje zasobników na ciepłą wodę użytkową

Zasadniczo wyróżnia się (ze względu na ich konstrukcję) dwa typy zasobników na c.w.u.:

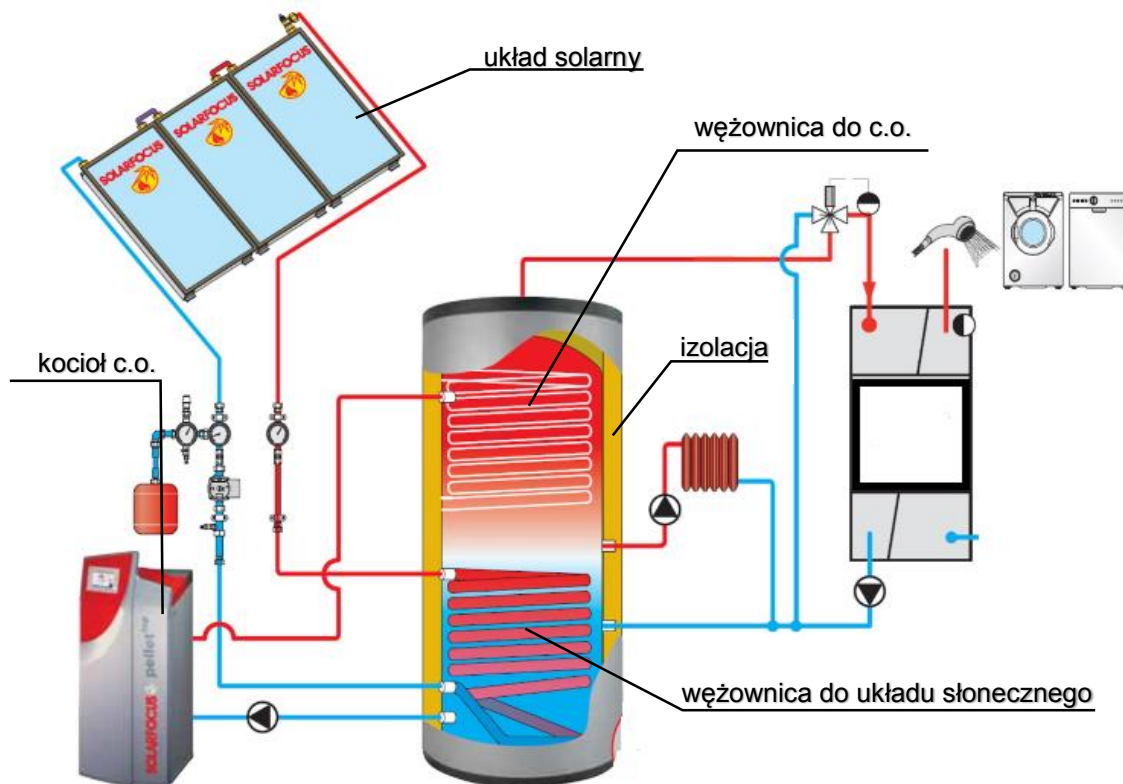
- zasobniki płaszczowe (tzw. zbiornik w zbiorniku) – w zbiorniku wewnętrznym magazynowana jest woda na cele c.w.u.; przestrzeń pomiędzy zbiornikiem wewnętrznym a zewnętrznym jest wypełniona przepływającą wodą kotłową, ogrzewającą w ten sposób ciepłą wodę użytkową;
- zasobniki z wężownicą – w wymiennikach tych woda kotłowa przepływa wężownicą umieszczoną w środku zbiornika.

Zasobniki mogą być dwupłaszczowe, z jedną lub dwiema wężownicami spiralnymi, kombinowane (zbiornik w zbiorniku) lub bez wężownicy.

2.3.5.3. Zasada działania zasobników na ciepłą wodę użytkową

Zasada działania zbiorników c.w.u. polega na podgrzewaniu i magazynowaniu ciepłej wody do celów użytkowych. Podgrzewanie wody może odbywać się za pomocą wężownicy, która jest umieszczona w zbiorniku. W wymienniku dwupłaszczowym, czynnik grzewczy umieszczony jest w przestrzeni między zewnętrzną a wewnętrzną ścianką zbiornika. Ponadto wymienniki, które

są zaopatrzone w dwie węzownice mogą współpracować z dwoma źródłami ciepła np. zarówno z kotłem c.o. jak i układem solarnym [82] (Rysunek 8).



Rysunek 8. Schemat instalacji c.w.u. [83]

Do tej pory przeprowadzono wiele badań dotyczących wykorzystania materiałów zmienno fazowych do modyfikacji zbiorników na ciepłą wodę użytkową. Interesujące są połączenia systemów solarnych z zbiornikami modyfikowanymi PCM [84]. Kolektor słoneczny wykorzystuje energię słoneczną do nagrzania wody, woda ta z kolei trafia do zbiornika na c.w.u., który jest zmodyfikowany materiałem zmienno fazowym, dzięki czemu dłużej utrzymuje odpowiednio wysoką temperaturę wody w zbiorniku. Takie rozwiązanie pozwala zaoszczędzić zarówno energię elektryczną czy pochodząca z paliw kopalnych, gdyż minimalizuje konieczność dogrzewania wody za pomocą grzałki elektrycznej lub ogrzewania przez kocioł c.o.

Zbiornik może być zmodyfikowany materiałem zmienno fazowym na różne sposoby: PCM może być umieszczony wewnątrz zbiornika lub na zewnątrz. Mehling i inni [85] pokazali, że zmodyfikowanie górnej części zbiornika odpowiednim PCM zapobiega stratom ciepła w tej warstwie, z kolei Ibanez i inni [86] oraz Gracia i inni [87] zaproponowali umieszczenie PCM'u w środku zbiornika z ciepłą wodą użytkową. We wszystkich przypadkach zastosowanie materiału zmienno fazowego spowodowało wolniejsze stygnięcie wody w zbiorniku, a co za tym idzie umożliwiło utrzymanie dłużej pożądanej wyższej temperatury wody w zbiorniku.

Nkwetta i inni [88] przeprowadzili badania przy użyciu materiału zmienno fazowego o temperaturze topnienia 58°C , gdzie zbiornik na ciepłą wodę użytkową o pojemności 270 l został

zmodyfikowany przez ten materiał w trzech konfiguracjach, przy użyciu różnej ilości PCM: 13 kg, 26 kg i 52 kg. W każdym przypadku wodę znajdującą się w zbiorniku nagrzano do temperatury 70°C i sprawdzano spadek temperatury w czasie z różną ilością materiału zmiennofazowego, ponadto sprawdzano spadek temperatury w czasie w zbiorniku bez żadnej modyfikacji. Wyniki badań potwierdziły przydatność materiałów zmiennofazowych do tego zastosowania. Czas utrzymania wyższej temperatury w zbiornikach modyfikowanych PCM był dłuższy i zależał od ilości materiału zmiennofazowego, im więcej PCM tym dłużej utrzymywała się wyższa temperatura wody w zbiorniku. Takie rozwiązanie może zmniejszyć zużycie energii elektrycznej, która potrzebna jest do dogrzewania wody w zbiorniku c.w.u., a także pozwoli na zapewnienie zapotrzebowania na c.w.u. dla użytkowników w godzinach szczytowych (porannych i wieczornych), gdzie potrzebna jest większa ilość ciepłej wody.

Cabeza i inni [89] zbadali zachowanie termiczne zbiornika na c.w.u. o pojemności 146 l, w którego górnej części umieszczone zostały cylindry z kompozytem grafitu i PCM (90% octanu sodu i 10% grafitu) o temperaturze topnienia 58°C. Cylindry miały średnicę 8,8 cm i wysokość 31,5 cm, przy czym w ich wnętrzu mieściło się 1,5 litra PCM. Badania przeprowadzono z użyciem różnej liczby cylindrów wypełnionych PCM: 2, 4 i 6. Do zbiornika wpływała gorąca woda z kolektorów słonecznych o temperaturze około 80°C. Badania pokazały, że im większy udział PCM w zbiorniku tym dłużej możliwe było utrzymywanie wyższej (54°C) temperatury wody w zbiorniku.

Przedstawione wyniki badań są obiecujące, jednak w większości, do tej pory przeprowadzonych badań w tym temacie, autorzy proponują umieszczenie PCM wewnątrz zbiornika c.w.u., co zmniejsza objętość roboczą zbiornika, a przez to wymaga zastosowania zbiornika o większych rozmiarach, a tym samym zwiększa koszt całej instalacji. W części eksperymentalnej niniejszej pracy przedstawiono możliwość modyfikacji zbiornika c.w.u. materiałem zmiennofazowym poprzez zaizolowanie go od zewnątrz warstwą odpowiednio dobranego PCM.

3. Możliwości modyfikacji organicznych materiałów zmiennofazowych

3.1. Depresatory jako modyfikatory organicznych materiałów zmiennofazowych

W wielu obszarach nauki poszukuje się metod, które pozwalają zmienić temperaturę krzepnięcia związków parafinowych. Obecnie do tego celu stosuje się m.in. związki organiczne tzw. depresatory, które obniżają temperaturę krzepnięcia olejów parafinowych i ich pochodnych, wykorzystywanych w przemyśle motoryzacyjnym. Depresatory obniżają tzw. temperaturę zablokowania zimnego filtra (CFPP) [90] nawet o kilkanaście stopni (do temperatury minus 20°C i niższej) – umożliwiając stosowanie tych biopaliw w warunkach zimowych [91]. Krystalizacja olejów parafinowych i ich pochodnych jest dużym problemem w procesie produkcji, a także w czasie transportu [92]. Ponadto związki parafinowe są stosowane jako materiały zmiennofazowe (PCM). Zastosowanie związków zmiennofazowych w dużej mierze zależy od ich wartości temperatury krzepnięcia, dlatego jej kontrola i możliwość modyfikacji jest bardzo istotna.

Depresatory są to organiczne związki chemiczne, których dodatek do olejów, paliw czy smarów powoduje obniżenie ich temperatury krzepnięcia o około 5 – 20°C. Umożliwia to utrzymanie ich w stanie ciekłym w temperaturze poniżej 0°C. Takie właściwości mają m.in.: mydła kwasów tłuszczowych (np. stearynian glinu, magnezu, cynku i cyny), chlorowane węglowodory parafinowe, produkty ich kondensacji z węglowodorami aromatycznymi, polisiloksyleny i sodu. Depresatory są szeroko dostępne m.in. na stacjach benzynowych, są to produkty ropopochodne, najczęściej stosowane w celu poprawy właściwości niskotemperaturowych paliw [93].

Ekstrakcja czystych olejów z ropy naftowej jest bardzo skomplikowanym i kosztownym procesem [92]. Ropa naftowa jest mieszaniną lekkich i ciężkich węglowodorów. Ciężkie węglowodory wytrącają się w postaci wosku i asfaltu [94]. Woski n-parafinowe, zawarte w ropie naftowej, mają tendencję do rozdzielania z oleju, gdy temperatura spadnie poniżej temperatury płynięcia parafin [95]. Ilość wytrąconego wosku wzrasta wraz ze spadkiem temperatury [94]. Parafiny są mieszaninami węglowodorów o liniowych łańcuchach zawierających od 20 do 40 atomów węgla. Kryształki parafin wytrącają się, kiedy temperatura otoczenia spada, tworzy się sieć krystaliczna, która zatrzymuje w sobie ciekłe węglowodory w strukturze podobnej do klatki i zapobiega płynięciu oleju [92], [95]. Im wyższy udział n-parafin, zawierających powyżej 18 atomów węgla, tym paliwo jest bardziej podatne na działanie niskich temperatur [91]. Temperatura, w której to zjawisko występuje nazywa się temperaturą płynięcia. Osadzanie się parafin jest odpowiedzialne za redukcję w produkcji, zwiększa jej koszt i powoduje utrudnienia w czasie transportu, a także szereg trudności w regionach, gdzie panuje niska temperatura. Dlatego podczas produkcji, przechowywania czy transportu surowych olejów parafinowych ważne jest utrzymanie ich temperatury powyżej ich temperatury płynięcia. Tak więc różne związki chemiczne tzw. polepszacze, modyfikatory muszą być stosowane w celu zmniejszenia lepkości pozornej i temperatury płynięcia olejów, aby uzyskać zamierzone efekty. Podczas produkcji te

wszystkie dodatki zapobiegają osadzaniu się wosków parafinowych w urządzeniach produkcyjnych [92] czy zatykaniu rur przepływowych [95].

Paliwem powszechnie stosowanym w silnikach spalinowych jest olej napędowy (ON), jest to produkt pochodzący z przerobu ropy naftowej. O jego przydatności decyduje w dużej mierze temperatura mętnienia (CP), gdyż wraz ze spadkiem temperatury dochodzi do mętnienia paliwa, ponieważ wytrącają się w nim kryształy odrębnej fazy (twarde kryształy węglowodorów parafinowych) [96]. Wytrącone kryształy parafin w paliwie mogą blokować przewody i filtr paliwa w układzie zasilania silnika, co powoduje ograniczenie bądź przerwanie dopływu paliwa do pompy wtryskowej, a to z kolei może doprowadzić do unieruchomienia pojazdu [96], [97]. Dlatego, aby umożliwić stosowanie ON w okresie zimy, na etapie produkcji dodaje się środki obniżające temperaturę mętnienia (depresatory) [96].

W związku z tym, iż związki parafinowe mogą być wykorzystywane jako materiały zmiennofazowe, które akumulują dużą ilość ciepła, postanowiono zmodyfikować je przy użyciu depresatorów, co zostało przedstawione w dalszej części pracy, a tym samym przygotować je na potrzeby konkretnych aplikacji.

3.2. Uniepalniacze jako środki ognioochronne do materiałów zmienno fazowych

Materiały zmienno fazowe (PCM) ze względu na ich szerokie możliwości zastosowania m.in. w budownictwie muszą spełniać szereg wymagań, do których należy m.in. niepalność [98]. W związku z tym, że organiczne materiały PCM – najczęściej stosowane w budownictwie, są palne, poszukuje się metod ich uniepalniania. Palność materiałów w tym PCM może zostać ograniczona poprzez wprowadzenie do nich związków chemicznych, nazywanych opóźniaczami palenia, retardantami, inhibitorami spalania lub antypirenami. Uniepalniacze są to związki chemiczne, opóźniające palenie, inhibują proces zapalenia i wpływają na zmniejszenie szybkości reakcji pirolizy i/lub utleniania się tworzyw podczas kontaktu z płomieniem [99], [100].

Każdy związek dopuszczony do sprzedaży posiadać musi kartę charakterystyki, w której są precyzyjnie określone właściwości palne i cechy pożarowe. Cecha pożarowa to wielkość empiryczna o wartości liczbowej, która jest funkcją parametrów układu, w którym się ją wyznacza. Do cech pożarowych zalicza się m.in.:

- szybkość generacji ciepła (HRR – Heat Release Rate),
- dymotwórczość (SEA – Smoke Extinction Area),
- toksyczność gazowych produktów spalania,
- stopień zwęglenia materiału po spalaniu (CY – Char Yield),
- zapalność materiału,
- szybkość rozprzestrzeniania się ognia [99], [101].

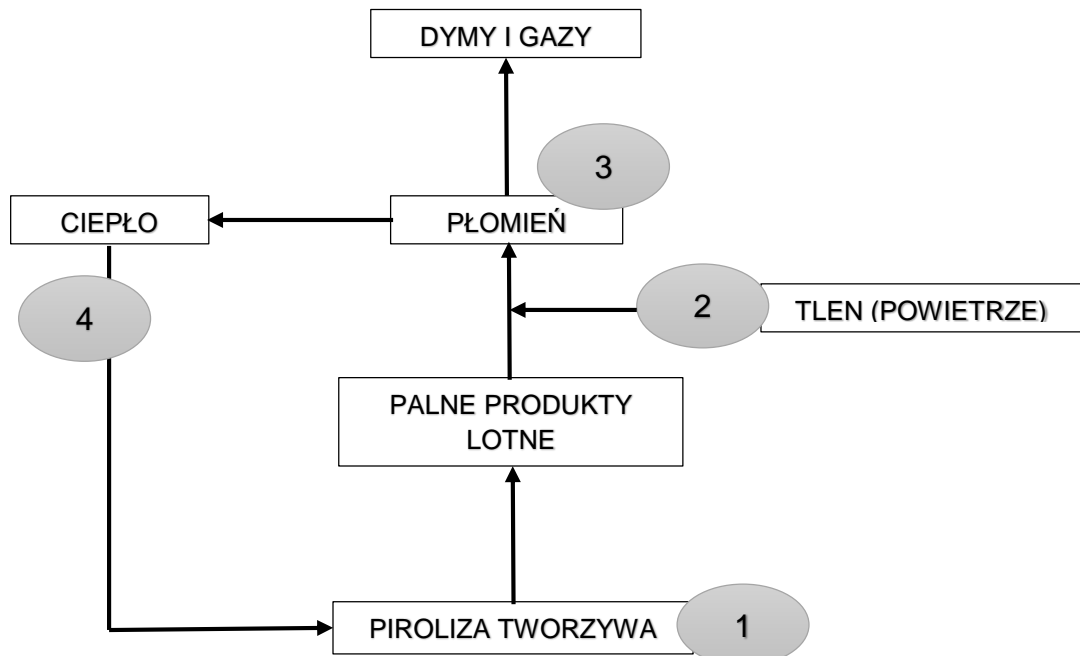
Najistotniejsza przy pożarze jest szybkość wydzielania się ciepła, gdyż ma ona decydujący wpływ na szybkość rozprzestrzeniania się ognia [99].

Dobrze dobrany środek opóźniający palność teoretycznie powinien wpływać na wszystkie wymienione powyżej zagrożenia pożarowe i eliminować je. Jednak w rzeczywistości dobranie takiego antypirenu jest niemożliwe. Nie istnieje jeden uniwersalny uniepalniacz do wszystkich materiałów. Antypireny to bardzo duża grupa różnorodnych związków chemicznych, które różnią się nie tylko budową chemiczną, ale także sposobem uniepalniania. Zdarza się często, że antypiren spełnia świetnie rolę do pewnego momentu np. zapalenia się, a po tym wręcz może wzmacniać proces palenia i emisję szkodliwych gazów. Ponadto antypireny mogą wpływać na ważne właściwości termofizyczne uniepalnianego materiału [101].

Środki zmniejszające palność mają za zadanie przerwanie cyklu samopodtrzymującego się palenia (Rysunek 9). Cyfry od 1 do 4 wskazują miejsca potencjalnego przerwania tego cyklu przez antypireny, które mogą:

- zmieniać przebieg procesu pirolizy (1), zmniejszając ilość palnych produktów gazowych i wspomagając tworzenie się mniej palnej, zwęglonej powłoki, która stanowi barierę pomiędzy uniepalnionym materiałem a ogniem;
- odcinać dostęp tlenu (2);

- utrudniać rozprzestrzenianie się ognia (3), co jest możliwe dzięki zawartych w niektórych antypirenach związków chlorowcopochodnych, których zadaniem jest dezaktywacja wolnych rodników, które sprzyjają procesowi palenia;
- ograniczać ilość wydzielanego ciepła (4), co z kolei przeciwdziała dalszym reakcjom pirolizy [101].



Rysunek 9. Schemat samopodtrzymującego się procesu palenia tworzywa (na podstawie [101])

Środki zmniejszające palność są najczęściej stosowane do uniepalniania tworzyw sztucznych i dzieli je się ze względu na rodzaj polimeru, są to:

- związki reaktywne - atomy pierwiastków, zmniejszających palność, są wbudowywane w cząsteczkę polimeru w trakcie syntezy bądź sieciowania, związki te znalazły zastosowanie do uniepalniania poliestrów, poliuretanów lub epoksydów,
- związki addytywne - nie reagują z polimerem, dodawane są w trakcie procesu przetwarzania; stosowane są do termoplastów.

Do związków addytywnych zalicza się:

- niepalne napełniacze mineralne, które „rozcieńczają” tworzywo łatwopalne,
- związki zdolne do reakcji endotermicznych, takich jak: dehydratacja, dekarboksylacja (dochodzi do zmniejszenia wydzielanej ilości ciepła),
- związki hamujące proces depolimeryzacji (co jest istotne, ponieważ monomery są zazwyczaj związkami palnymi),
- powłoki ochronne, które tworzą barierę ognioochronną i stanowią izolację polimeru od ognia [101].

Palność materiałów łatwopalnych można zmniejszyć za pomocą dodatku związków bromu lub chloru (pierwiastki inhibitujące), gdyż bardzo ważne dla procesu spalania są reakcje o charakterze rodnikowym, a rodniki chloru czy bromu hamują te reakcje. Rodniki chloru czy bromu powstają z rozkładu antypirenów halogenowych np. z chloroparafiny, kwasu heksachloro-*endometylenotetrahydroftalowego* (HET) bądź z aromatycznych związków bromu, które są stosowane z tlenkiem antymonu Sb_2O_3 bądź związkami fosforowymi. Częściej od związków chloru stosowane są związki bromu tj.: polibromowane etery difenylowe, tetrabromobisfenol A oraz bromowane poliolefiny, gdyż lepiej opóźniają palenie, chociaż dochodzi do większej emisji dymu w trakcie ich spalania. Istotne jest również współdziałanie różnych związków chemicznych w kontekście omawiania systemów opóźniających palenie (FRS, ang. *Flame Retardant Systems*), które zwiększa działanie danego uniepalniacza. Synergizm halogen – antymon stosuje się do uniepalniania poliestrów, poliamidów, poliolefin, poliuretanów, PAN i PS. Stosowanie takich układów jest skuteczniejsze, gdyż związki halogenowe hamują proces palenia tylko na etapie fazy gazowej. Układ halogen – antymon sprawia, że halogenowódor (HCl lub HBr) reaguje z Sb_2O_3 i wydziela się jednocześnie $SbCl_3$, hamujący proces palenia w fazie gazowej oraz $SbOCl$, który jest w fazie stałej i hamuje proces palenia. W tym przypadku synergiczne hamowanie palenia obserwuje się w dwóch fazach, co polepsza działanie uniepalniające zastosowanych substancji. Należy zaznaczyć, że stosowanie chlorowców do uniepalniania jest szkodliwe ze względu na wydzielający się w czasie spalania chlorowódor oraz bromowódor, dlatego dąży się do ograniczenia ich stosowania, szczególnie w krajach Unii Europejskiej. Ponadto stosowanie aromatycznych związków bromu jako środków uniepalniających w trakcie pożaru powoduje duże zadymienie. W związku z powyższym poszukuje się rozwiązań alternatywnych, które polegają na wprowadzaniu związków addytywnych, czyli takich, które nie łączą się z materiałem uniepalnianym (polimerem). Stosuje się bezhalogenowe środki opóźniające palenie m.in. związki fosforu, gdyż uważa się je za jedne z najlepszych inhibitorów spalania w fazie gazowej. Zalicza się do nich fosforany alkilowe, fosforany arylowe, nieorganiczne związki fosforowe np. czerwony fosfor oraz poli(fosforanamonowy). Stosowanie takiego rodzaju antypirenów prowadzi do zwiększonej odporności na palenie, zmniejszonej emisji dymu i braku szkodliwych produktów spalania. Ponadto w fazie stałej dochodzi do dekompozycji polimerów zawierających fosfor, co prowadzi do wydzielenia kwasu fosforowego, który z kolei dehydrogenuje polimer, a w konsekwencji powstaje koks – warstwa ochronna. Ten mechanizm jest bardzo istotny przy uniepalnianiu tworzyw polimerowych o dużej zawartości tlenu. Trzeba również zaznaczyć, że stosowanie fosforowych uniepalniaczy zmniejsza odporność termiczną polimerów oraz zwiększa chłonność wody. Więcej korzyści przynosi stosowanie uniepalniaczy fosforowo – azotowych (np. amonowe pochodne fosforowe takie jak: polifosforan amoniowy czy poli(fosforan melaminy)), gdyż występuje pomiędzy nimi efekt synergiczny, który jeszcze bardziej poprawia odporność polimerów na palenie [101], [102].

Bardzo popularne jest stosowanie antypirenów, które działają poprzez endotermiczną dehydratację. Do tej grupy uniepalniaczy zalicza się: m.in. $Mg(OH)_2$ i $Al(OH)_3$. W wyniku działania podwyższonej temperatury dochodzi do ich rozkładu, a to z kolei prowadzi do obniżenia

temperatury uniepalnianego tworzywa. W trakcie tego procesu powstaje para wodna, której zadaniem jest rozcieńczenie gazowych produktów dekompozycji tworzywa i zmniejszenie ich palności. Dodatkowo powstają tlenki glinu i magnezu, które charakteryzują się dużą pojemnością cieplną, w związku z czym akumulują ciepło i dodatkowo obniżają temperaturę tworzywa sztucznego. Ponadto wykazano, że stosowanie wodorotlenku magnezu $Mg(OH)_2$ jako uniepalniacza poza skutecznym uniepalnianiem powoduje zmniejszenie ilości dymu oraz zmianę jego barwy z ciemnej na jasną. Jest to istotne w trakcie akcji ratowniczych, gdyż nie zaburza widoczności, pozwala na szybsze i łatwiejsze dotarcie do uszkodzonych i znalezienie dróg ewakuacyjnych. Wadą wodorotlenków jako środków uniepalniających jest konieczność użycia ich dość dużych ilości (ponad 50%) w celu uzyskania oczekiwanego efektu uniepalniania, co wpływa na pogorszenie właściwości mechanicznych uniepalnianych nimi tworzyw sztucznych [100].

Uniepalnianie może nastąpić również poprzez dodanie związków boru, stosowane są np. borany cynku czy innych metali oraz kwas borowy. Ich zasada działania polega głównie na synergistycznym oddziaływaniu i wzmagają działanie np. związków chlorowych. Ponadto zmniejszają ilość dymu w trakcie procesu spalania. Ostatnie badania dowodzą, że bardzo dobre działanie uniepalniające mają związki cynowo – cynkowe np. heksahydroksycynian (IV) cynku $Zn[Sn(OH)_6]$, związki te zastosowanie znalazły do uniepalniania termoplastów. Ponadto związki cyny tworzą na powierzchni materiału uniepalnianego barierę powierzchniową, która hamuje przepływ ciepła z obszaru spalania do głębszych warstw materiału. Ostatnio popularne stało się używanie nanonapełniaczy jako dodatku do materiałów polimerowych, nanonapełniacze modyfikują różne właściwości polimerów m.in. uzyskuje się zwiększoną odporność na palenie. Już niewielki ich dodatek rzędu 2-6% (w przypadku montmorylonitu) znacznie zwiększa odporność na palenie [102].

Głównym czynnikiem napędzającym pożar jest szybkość uwalniania ciepła HRR, dlatego przy projektowaniu nowych typów antypirenów powinno się kłaść nacisk na obniżenie wartości HRR w trakcie palenia. Dowiedziono, że używanie nanonapełniaczy w dużej mierze sprzyja obniżeniu maksymalnej wartości HRR. Np. PS z dodatkiem montmorylonitu (MMT) – 3% powoduje zmniejszenie wysokości piku HRR o 48%. Zastosowanie nanonapełniaczy sprzyja zmniejszeniu ilości wydzielanych produktów lotnych oraz zmniejszeniu szybkości rozprzestrzeniania się ognia. Ponadto należy zaznaczyć, że nanokompozyty mają skłonność do tworzenia w trakcie spalania warstwy koksu, która stanowi warstwę ochronną. Jednak najbardziej znanymi związkami uniepalniającymi w Europie są wodorotlenki. Stosowanie retardantów na świecie stale wzrasta, a w roku 2004 wynosiło 1,5 miliona ton [101].

3.2.1. Metody badań odporności tworzyw sztucznych na zapłon i spalanie

Odporność tworzyw sztucznych na zapalenie określa się za pomocą tzw. wskaźników jakościowych bądź ilościowych, które są wyznaczone za pomocą różnych metod badawczych. Metody te różnią się m.in. warunkami, w jakich prowadzone są pomiary, wymiarem oraz kształtem badanych próbek.

W zależności od metody istotne jest określenie:

- podatności tworzywa na zapoczątkowanie spalania,
- szybkości rozprzestrzeniania się ognia,
- odporności na penetrację płomienia,
- efektów cieplne spalania,
- składu jakościowego oraz ilościowego lotnych substancji powstających w trakcie spalania – określenie ich toksyczności,
- ilości (gęstości) wydzielającego się dymu.

Istnieje wiele norm, opisujących wybrane metody: polska PN, niemiecka DIN, angielska BS, włoska UNI, amerykańska ASTM i in. oraz międzynarodowe: ISO dla wyrobów technicznych i IEC specyficzne dla zastosowań elektrycznych. Powszechnie stosowaną metodą w Polsce jest wyznaczanie wskaźnika tlenowego OI (ang. *Oxygen Index*), który opisuje w sposób ilościowy odporność na zapłon i spalanie tworzywa. Wskaźnik OI określa „najmniejsze objętościowe natężenie przepływu tlenu w mieszaninie z azotem, które w określonych warunkach pomiaru podtrzymuje stałe palenie się próbki tworzywa”.

Istnieje szereg innych metod badania palności tworzyw sztucznych, powszechne są metody oparte na normie UL 94 [103], zgodnej z IEC 60707, IEC 60695-11-10, IEC 60695-11-20, ISO 9772 i ISO 9773. Badania wg. tej normy mogą różnić się np. sposobem ułożenia próbki (pionowo – UL 94 V bądź poziomo – UL 94 HB) oraz rodzajem czy grubością badanego materiału. Dla polimerów znalazła zastosowanie norma UL 94 V, dzięki której można określić 4 klasy materiałów według wzrastającej palności, oznaczone: V0, V1, V2 oraz HB.

Szybkość uwalniania ciepła (ang. *Heat Release Rate* – HRR) w trakcie pożaru jest jego siłą napędową, dlatego należy przeprowadzać badania określające tą wartość. Najlepszym testem jest kalorymetr stożkowy, który umożliwia określenie średniej i szczytowej wartości HRR oraz całkowitej ilości wydzielanego ciepła, średniego wydatku tlenu węgla (CO) czy średniej powierzchni zadymienia [102].

Bardzo ważne jest badanie odporności na żarzenie, które polega na pomiarze długości spalonej części próbki polimeru oraz czasu w jakim do tego spalania doszło. Do zapłonu badanej próbki dochodzi przez zetknięcie jej przez 180 s z rozgrzanym do temperatury 955°C prętem karborundowym. Inne techniki pozwalają na określenie m.in.: zapalności rozżarzoną drutem, temperatury zapłonu i samozapłonu, ponadto prowadzi się również badania termowizyjne, wydzielania dymu, badania toksyczności produktów rozkładu i spalania czy symulacje przebiegu i efektów pożaru.

Należy zwrócić uwagę na obowiązujące przepisy budowlane, gdyż stosowane materiały budowlane powinny być dokładnie sklasyfikowane, jeżeli chodzi o ich odporność na palenie. Przepisy te nie są bardzo restrykcyjne, gdyż powstały w latach 80 – tych, gdzie budynki budowano z wielkich płyt i ścian osłonowych z betonu komórkowego, a to zapewniało dość

wysokie bezpieczeństwo pożarowe. Dalsze nowelizacje tych przepisów to tylko niewielkie zmiany, gdzie wręcz zezwala się w pewnych, określonych warunkach na zastosowanie materiałów palnych. Ciągłe zmiany na rynku budowlanym, a mianowicie wyższe wymagania dotyczące standardu, energooszczędności czy walorów estetycznych spowodowały, że materiały mineralne zostają wypierane przez tworzywa sztuczne, a to z kolei wymaga stosowania większej ilości środków uniepalniających.

Obecnie klasyfikuje się materiały budowlane (system Euroclass) przede wszystkim ze względu na szybkość wydzielania energii, czas działania płomieni niezbędny do zapalenia materiału oraz zasięg rozprzestrzeniania się ognia. Aby przyporządkować dany materiał do danej podklasy (A1, A2, B, C, D, E, F) należy wykonać takie badania jak:

1. badanie niepalności – Non-Combustibility Test (wg ISO 1182), polegające na określeniu zachowania materiałów w warunkach pożaru, tj. pod działaniem temperatury około 750°C w czasie 30 minut,
2. badanie wyznaczania ciepła spalania – Determination of Gross Calorific Value (wg EN ISO 1716), pozwalające na określenie średniej wartości ciepła spalania,
3. badanie reakcji na pojedynczy płonący przedmiot SBI (Single Burning Item Test), jest to nowa metoda badania - średniej skali, opracowana specjalnie na potrzeby klasyfikacji,
4. badanie zapalności przy małym płomieniu Small Flame Ignitability (wg EN ISO 11925-2), pozwala na rejestrowanie zapalenia się, żarzenia lub rozprzestrzeniania płomienia w czasie i na powierzchni wyrobu pod wpływem oddziaływania małego płomienia.

Badania 1 i 2 są stosowane do oznaczenia klas A1 oraz A2, z kolei badanie 3 do oznaczenia klas A2, B, C i D, a badanie 4 do oznaczenia klas B, C, D i E [104].

3.2.2. Uniepalniacze do materiałów zmiennofazowych

Materiały zmiennofazowe (PCM) mogą znaleźć zastosowanie w wielu gałęziach przemysłu, również tam gdzie są restrykcyjne wymagania dotyczące niepalności używanych materiałów m.in. w budownictwie. Organiczne materiały zmiennofazowe, które najczęściej używa się w budownictwie do zapewnienia komfortu cieplnego są palne. Głównym problemem w stosowaniu np. parafin w konstrukcjach budynków jest ich palność, taki materiał może łatwo się zapalić, jeśli nie jest odpowiednio zabezpieczony. Dlatego bardzo istotne są badania dotyczące ich uniepalniania. Najczęściej materiały zmiennofazowe wprowadza się do ścian w postaci kapsułkowanej – PCM zamknięty jest w otoczce materiału polimerowego, który już może być uniepalniony, jednak może dojść do niepożądanego wycieku PCM z tej otoczki, dlatego bardzo ważne jest uniepalnianie również samego materiału zmiennofazowego [98].

Nie istnieje wiele prac dotyczących uniepalniania PCM, do tej pory sprawdzono wpływ dodatku uniepalniaczy na materiały zmiennofazowe o wyższych temperaturach zmiany fazy, rzędu 50 – 60°C [105], [105], [106], natomiast dla stosowanych w budownictwie istnieje tylko kilka doniesień literaturowych. Sittisart i Farid [98] jako pierwsi sprawdzili wpływ środków

opóźniających palenie na organiczne PCM, stosowane w budownictwie. Do badań wybrali dostępny handlowo RT21, a jako uniepalniacze m.in.: wodorotlenek glinu ($\text{Al}(\text{OH})_3$), wodorotlenek magnezu ($\text{Mg}(\text{OH})_2$), EG (grafit ekspandowany), MMT (montmorylonit – bentonit), APP (polifosforan amonu). Autorzy zmieszali uniepalniacz, PCM i polimer: polietylen wysokiej gęstości (HDPE), w temperaturze 150°C z prędkością 50 obr/min., w różnych proporcjach, a następnie zbadali właściwości uzyskanych kompozytów za pomocą DSC i TGA oraz sprawdzili zapalność otrzymanych materiałów. Wyniki badań wykazały, że uniepalniacze takie jak: wodorotlenek glinu i wodorotlenek magnezu miały niewielki wpływ na polepszanie ognioodporności kompozytu. Z kolei zastosowanie pozostałych uniepalniczy pozwoliło na uzyskanie oczekiwanego efektu, w każdym badany przypadku uniepalniacz zapobiegał zapaleniu kompozytu – materiał sam gaśnie. Dodanie antypierenu do PCM poprawiło jego stabilność termiczną, przy czym nie wpłynęły w znaczący sposób na entalpię właściwą przemiany fazowej.

W związku z dużym zainteresowaniem możliwością stosowania materiałów zmiennofazowych w budownictwie i znikomą liczbą doniesień literaturowych na temat stosowania uniepalniczy do materiałów zmiennofazowych, podjęto próby uniepalnienia wybranych PCM i w części eksperymentalnej niniejszej pracy przedstawiono wyniki przeprowadzonych badań.

4. Techniki stosowane do oceny parametrów termofizycznych materiałów zmiennofazowych

Wraz z rozwojem technicznym rośnie zainteresowanie metodami analizy termicznej i są one coraz częściej stosowane do rozwiązywania nowych problemów badawczych. Metody termiczne pozwalają na analizę zmian, jakie zachodzą pod wpływem zmian temperatury oraz w różnych warunkach pomiarowych w badanej substancji. Techniki analizy termicznej są stosowane do badania reakcji chemicznych i przemian fazowych, jakie zachodzą w trakcie ogrzewania/chłodzenia próbki badanej substancji. W zależności od rodzaju metody termicznej analizy możemy m.in. wyznaczyć parametry termodynamiczne i kinetyczne reakcji, określić jakościowy i ilościowy skład fazowy oraz chemiczny, określić czystość, a także trwałość termiczną badanych substancji. W Tabeli 3 zebrano metody analizy termicznej w zależności od mierzonego parametru [107].

Tabela 3. Metody analizy termicznej (TA) w zależności od mierzonego parametru

| Mierzony parametr | Metoda analizy termicznej | Symbol |
|-------------------------------------|-----------------------------------|--------|
| Różnica temperatury | Termiczna analiza różnicowa | DTA |
| Swobodny przepływ strumienia ciepła | Skaningowa Kalorymetria Różnicowa | DSC |
| Zmiana masy | Termograwimetria | TG |
| Zmiana masy | Różnicowa termograwimetria | DTG |
| Zmiana wymiarów | Termodylatometria | TD |
| Deformacja pod wpływem obciążeń | Analiza termomechaniczna | TMA |

Bardzo ważne przy wyborze materiału do konkretnych aplikacji jest określenie jego właściwości termofizycznych tj. m.in. temperatury topnienia/krzepnięcia, rozkładu, ciepła właściwego, ubytku masy itp. Określenie poszczególnych parametrów termofizycznych materiałów zmiennofazowych jest możliwe dzięki zastosowaniu metod analizy termicznej (TA). Do metod analizy termicznej (TA) zalicza się wiele metod analitycznych, gdzie dany parametr jest mierzony jako funkcja zmian zadanego programu termicznego. Wyróżnia się metody TA związane z zmianą masy, zmianą temperatury i zmianą entalpii [108]. Istnieje wiele technik analizy termicznej m.in.: termiczna analiza różnicowa (DTA), różnicowa kalorymetria skaningowa (typu przepływowego lub kompensacyjnego) (DSC), termograwimetria (TG, TGA), detekcja produktów gazowych (EGA), analiza składu produktów gazowych (EGD), emanacyjna analiza termiczna (ETA), termodyfraktometria, dielektryczna analiza termiczna (DEA), termomagnetometria (TM), termodylatometria (TD), analiza termomechaniczna (DTMA), termoakustymetria (TA), termosonimetria (TS), termorefraktometria, termospektroskopia, termomikroskopia i wiele innych [109].

Wyniki badań analiz termicznych prezentuje się zwykle w postaci termogramów – krzywych przedstawiających zależność mierzonego parametru od temperatury [107]. Do najczęściej stosowanych metod termoanalitycznych wykorzystywanych przy ocenie parametrów materiałów zmiennofazowych (PCM) zalicza się [110]:

- termograwimetrię (TG),
- różnicową analizę termiczną (DTA),
- skaningową kalorymetrię różnicową (DSC).

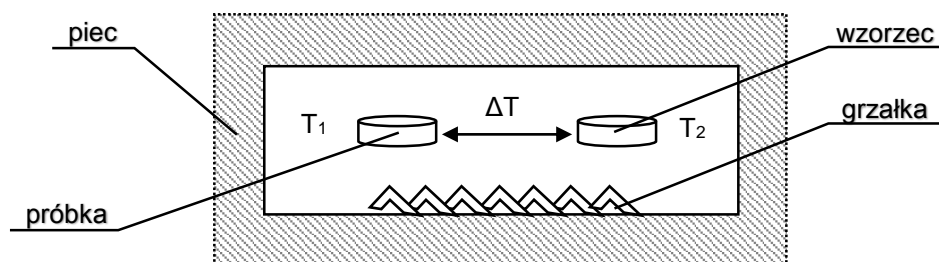
4.1. Termograwimetria (TG, TGA)

Termograwimetria (ang. *thermogravimetric analysis* - TGA, *thermogravimetry* - TG) jest metodą analizy termicznej, która polega na zapisie zmian masy próbki badanej substancji przy wzroście bądź obniżaniu temperatury. W wyniku takiego pomiaru otrzymuje się termogram – wykres zależności zmian masy próbki w funkcji temperatury (T) lub czasu (t). Pomiar zazwyczaj prowadzi się w ściśle określonej atmosferze gazowej z narzuconym programem temperaturowym, gdzie zmiana temperatury następuje ze stałą szybkością. Analiza termograwimetryczna jest możliwa dzięki urządzeniu, składającemu się z wagi (termowagi), gdzie do jednej szalki przytwierdzony jest tygiel, w którym znajduje się badana substancja, włożony do pieca elektrycznego. Termowagi pozwalają na ciągłą rejestrację zmian masy próbki w trakcie jej podgrzewania [111], [108].

4.2. Termiczna analiza różnicowa (DTA)

Termiczna analiza różnicowa (ang. *Differential Thermal Analysis* – DTA) należy do instrumentalnych metod analitycznych i polega na pomiarze różnicy wartości temperatury (ΔT) między próbką badaną (T_s) a próbką odniesienia (T_r) w funkcji czasu lub temperatury, przy czym obie próbki znajdują się w takich samych warunkach: są ogrzewane bądź chłodzone w sposób kontrolowany [112].

Pomiary możliwe są dzięki zastosowaniu układu różnicowego termopar. Układ ten (Rysunek 10) składa się z dwóch termopar (termoelementów), gdzie jedna wykorzystywana jest do pomiaru temperatury próbki badanej (S), natomiast druga do pomiaru temperatury próbki odniesienia (R). Detektorami temperatury w termicznej analizie różnicowej są zazwyczaj termoelementy, wykonane z metali szlachetnych, które są odporne na korozję chemiczną. Jako substancję odniesienia (R) używa się materiałów, które w trakcie ogrzewania/chłodzenia, w zadanym przedziale temperatur, nie wykazują żadnych reakcji związanych z wydzielaniem lub pochłanianiem ciepła. Parametry fizyczne takich materiałów (gęstość, przewodnictwo cieplne) powinny być zbliżone do własności badanej substancji. Najczęściej stosowanymi materiałami jako substancji odniesienia jest Al_2O_3 lub MgO [107].



Rysunek 10. Schemat pomiaru zmian temperatury w trakcie analizy DTA (na podstawie [108])

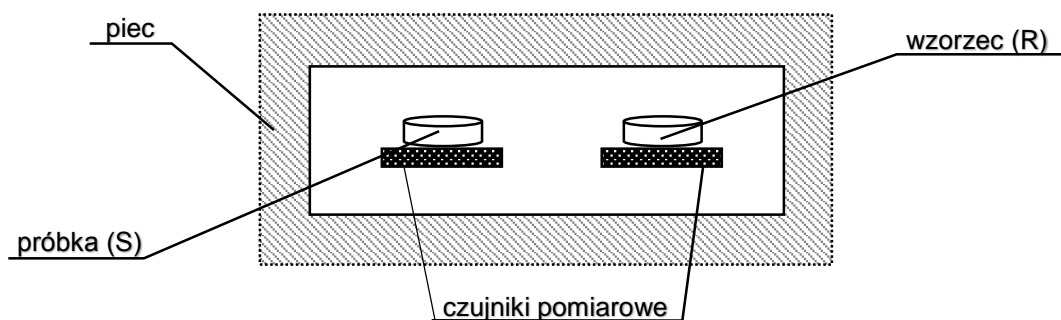
Za pomocą tej techniki otrzymuje się ilościowe dane odnośnie zachodzących przemian cieplnych w ogrzewanej próbce. Jednak coraz rzadziej stosuje się tą metodę, gdyż została ona zastąpiona przez DSC (Skaningową Kalorymetrię Różnicową) [108].

4.3. Skaningowa kalorymetria różnicowa (DSC)

Skaningowa kalorymetria różnicowa (ang. *Differential Scanning Calorimetry* – DSC) jest techniką polegającą na pomiarze różnicy strumienia ciepłego, powstającego pomiędzy badaną próbą a otoczeniem (układ grzejny) oraz pomiędzy próbą odniesienia a otoczeniem podczas zadanego programu temperaturowego. W wyniku takiego pomiaru otrzymuje się krzywą DSC, która przedstawia ilość ciepła wymienionego przez próbkę z otoczeniem w jednostce czasu (oś rzędnych) w funkcji czasu lub temperatury (oś odciętych) tj. $\frac{dH}{dt} = f(T)$ [107], [113].

Różnicowa kalorymetria skaningowa jest użytecznym narzędziem do rejestracji przejścia fazowego. Pozwala na badanie efektów termicznych, jakie zachodzą w trakcie ogrzewania bądź chłodzenia danej substancji. Metoda DSC należy do metod kalorymetrycznych, gdyż umożliwia bezpośredni pomiar ciepła, jakie powstaje w wyniku zachodzących reakcji chemicznych i przemian fizycznych. Określenie ciepła danej przemiany pozwala wyznaczyć inne bardzo istotne wielkości termodynamiczne, jak np.: entalpię przemiany [114].

Pomiar w różnicowej kalorymetrii skaningowej polega na umieszczeniu próbki badanej i odniesienia w komorze grzejnej (Rysunek 11). Pomiar przeprowadza się w jednakowych warunkach, według zadanego programu temperaturowego (temperatura zazwyczaj zmienia się ze stałą szybkością – jest to tzw. średnia szybkość ogrzewania: $\beta \equiv \Delta T/\Delta t = const.$) – i mierzy się różnicę strumienia ciepłego, który zapewnia równość temperatury zarówno próbki badanej jak i odniesienia [111]. Wynik DSC uzyskuje się w postaci krzywej, przedstawiającej strumień ciepła w funkcji temperatury lub czasu. Rejestrowany efekt cieplny (ilość ciepła, jaka jest potrzebna do wyrównania temperatury między tyglami) jest widoczny na krzywej w postaci piku, którego pole powierzchni jest równe entalpii przemiany [115].



Rysunek 11. Schemat komory pomiarowej w kalorymetrze DSC (na podstawie [108])

IV. BADANIA WŁASNE – CZĘŚĆ EKSPERYMENTALNA

W niniejszej pracy przedstawiono modyfikacje organicznych materiałów zmiennofazowych oraz badania eksperymentalne wybranych PCM do konkretnych aplikacji. Użyte PCM mają zdolność do gromadzenia, magazynowania i uwalniania ciepła w określonej temperaturze. Kiedy temperatura otoczenia wzrasta PCM akumuluje ciepło, natomiast kiedy temperatura otoczenia spada, ciepło wcześniej zgromadzone jest uwalniane.

Materiały zmiennofazowe, należące do wielkocząsteczkowych węglowodorów (parafiny i woski), mogą znaleźć zastosowanie na przykład do stabilizacji temperatury modułów fotowoltaicznych, transportowanej żywności, nawierzchni drogowych, do utrzymania komfortu cieplnego w budynkach oraz odpowiedniej temperatury wody w zbiorniku na ciepłą wodę użytkową, czego dowiedziono w dalszej części niniejszej pracy.

Zaprojektowano i skonstruowano stanowiska pomiarowe w celu przeprowadzenia badań dotyczących możliwości zastosowania określonych PCM w wyżej wymienionych zastosowaniach. Wybrane do badań materiały zmiennofazowe posiadają szereg zalet m.in.: mają dość wysoką pojemność cieplną, są nietoksyczne, obojętne chemicznie, stabilne termicznie, niezawodne, tanie oraz nie powodują korozji. Cechy te są istotne z punktu widzenia założonych aplikacji.

5. Materiały i metody

5.1. Charakterystyka wybranych materiałów zmiennofazowych do badań

Wśród materiałów zmiennofazowych (PCM) występują związki nieorganiczne oraz związki organiczne. Po wstępnej analizie wielu substancji pod kątem wartości temperatury zmiany fazy, która musi być odpowiednia do danej aplikacji i wartości entalpii przemiany fazowej, do dalszych badań wybrano: Cerezynę, Rubitherm RT22, parafinę C₁₄-C₁₇, parafinę o t.t. 42 – 44°C (związki organiczne) oraz uwodnione sole takie jak: chlorek żelaza (III) sześciowodny i siarczan amonu żelaza (III) dwunastowodny (związki nieorganiczne).

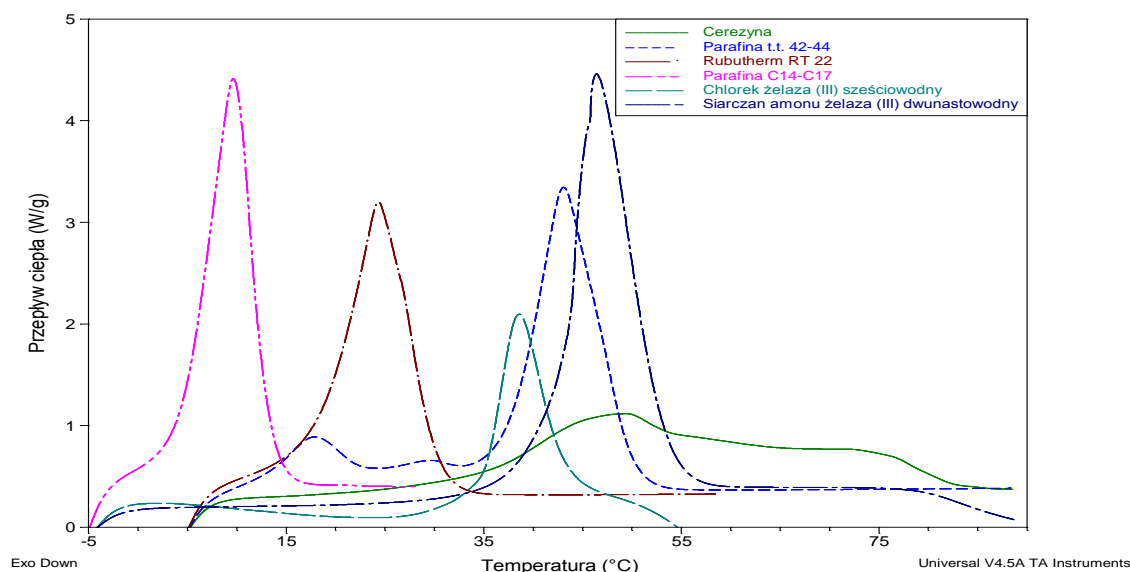
Cerezyna to rafinowany ozokeryt, należący do parafin będących mieszaniną stałych węglowodorów (zawierających powyżej 20 atomów węgla w cząsteczce). Cerezyna jest pozostałością po rafinacji ropy naftowej [116], [117]. Znalazła zastosowanie jako baza przy produkcji maści i kremów w przemyśle kosmetycznym, stosowana jest również do wyrobu świec, smarów oraz wykorzystywana jest jako materiał izolacyjny w przemyśle elektronicznym. Cerezyna jest podobną do wosku pszczelego, plastyczną substancją o barwie brunatnożółtej, jest nierozpuszczalna w wodzie, natomiast rozpuszcza się w rozpuszczalnikach organicznych, a jej temperatura topnienia wynosi około 70°C [72]. Cerezyna może spełniać rolę materiału zmiennofazowego, który charakteryzuje się niezwykle ważnymi cechami termofizycznymi (Tabela 4). Cerezynę do badań otrzymano z firmy GRUPA LOTOS S.A z Gdańska.

Materiał zmiennofazowy – RT22 – został zakupiony w firmie RUBITHERM Technologies GmbH, parafina C₁₄-C₁₇ została zakupiona w firmie Basic Components i EasyChem, z kolei parafinę o t.t. 42 – 44°C zakupiono w firmie Merck. Wszystkie wymienione związki to mieszaniny alkanów, zawierających od 14 do 48 atomów węgla w cząsteczce, które wydzielane są między innymi z ciężkich frakcji ropy naftowej o temperaturze wrzenia ponad 350°C i należą do grupy organicznych materiałów zmiennofazowych. Temperatura topnienia Rubitherm'u RT22 wynosi 22 – 23°C, w temperaturze pokojowej jest to półpłynna, bezbarwna, bezwonna, tłusta substancja, w której widoczne są kryształy jej formy zestalonej. Parafina C₁₄-C₁₇ o temperaturze topnienia 5 – 9°C, w temperaturze pokojowej jest bezbarwną, bezwonną, oleistą cieczą, z kolei parafina o temperaturze topnienia 42 – 44°C w temperaturze pokojowej występuje w postaci stałej, woskowatej, koloru białawego, jest bezwonna.

Do badań wybrano również dwa związki nieorganiczne: uwodnione sole (chlorek żelaza (III) sześciowodny i siarczan amonu żelaza (III) dwunastowodny), które zakupiono w firmie CHEMPUR. W temperaturze pokojowej oba związki mają postać ciała stałego, przy czym pierwsza wymieniona sól, występuje w postaci żółto-brązowych kulek, a druga w postaci fioletowych, przezroczystych kryształów. W uwodnionych solach woda nie tworzy wiązań kowalencyjnych z cząsteczkami soli, lecz jest wbudowana w ich sieć krystaliczną. Wadą uwodnionych soli jest to, że są zwykle nietrwale termicznie. W określonej temperaturze przechodzą często spontanicznie w formę bezwodną lub formę mniej uwodnioną.

5.2. Właściwości termofizyczne wybranych materiałów zmiennofazowych

Wyniki analizy DSC wybranych materiałów zmiennofazowych (PCM) w postaci krzywych przedstawiono na Rysunku 12. Z kolei ich wygląd w temperaturze pokojowej na Rysunkach 13 i 14. Wszystkie wybrane materiały, które zostały użyte do przygotowania poszczególnych stanowisk badawczych, ze wskazaniem zastosowania oraz ich parametrów termofizycznych przedstawiono w Tabeli 4.



Rysunek 12. Krzywa DSC wybranych materiałów zmiennofazowych do badań



Rysunek 13. Wygląd zastosowanych organicznych PCM w temperaturze pokojowej, od lewej: parafina o t.t. 42 – 44°C, Cerezyzna, Rubitherm RT22, parafina C₁₄-C₁₇



Rysunek 14. Wygląd zastosowanych nieorganicznych PCM w temperaturze pokojowej, od lewej: chlorek żelaza (III) sześciowodny, siarczan amonu żelaza (III) dwunastowodny

Tabela 4. Właściwości termofizyczne wybranych materiałów zmiennofazowych i możliwości ich zastosowania [24], [32], [118]

| Związek zmiennofazowy | Właściwości termofizyczne | | | | | | Zastosowanie |
|--|--|--------------------------------------|---|-------------------------------------|-----------------------------------|---|--|
| | Wygląd/barwa | Temperatura topnienia (t_m) [°C] | Gęstość (ρ) [kg/m ³] | Ciepło właściwe (c_p) [kJ/kg·K] | Entalpia właściwa (h) [kJ/kg] | Przewodność cieplna (λ) [W/m·K] | |
| Parafina C₁₄-C₁₇ | przezroczysta ciecz/ bezbarwna | 5-9 | 770-780 | 2 | 150 | 0,1 | modyfikacja pojemnik/butelka |
| RT 22 | bezbarwne kryształy | 20-23 | 760 | 2 | 200 | 0,2 | budownictwo |
| Chlorek żelaza (III) sześciowodny | ciało stałe/ żółto-brązowe granulki | 37 | 2800 | - | 60 | - | modyfikacja modułu PV |
| Siarczan amonu żelaza (III) dwunastowodny | ciało stałe/jasnofioletowe przezroczyste kryształy | 39-40 | 1710 | - | 180 | - | |
| Parafina 42-44 | białe ciało stałe | 42-44 | 900 | 2 | 130 | 0,2 | modyfikacja modułu PV modyfikacja asfaltu modyfikacja zasobnika c.w.u. |
| Cerezyzna | ciało stałe/ jasnożółta | 68-72 | 910 | 2,9 | 160 | 0,25 | |

5.3. Kryterium doboru materiału zmiennofazowego do danego zastosowania

Przed przystąpieniem do badań dokonano analizy teoretycznej oraz eksperymentalnej wielu materiałów zmiennofazowych w celu optymalnego doboru materiału do określonego zastosowania. Podstawowym kryterium doboru odpowiedniego PCM do danego zastosowania była przede wszystkim temperatura zmiany fazy oraz entalpia właściwa przemiany fazowej, a także dostępność, koszt zakupu materiału oraz wpływ na środowisko naturalne. Pod tym kątem przebadano wiele substancji spośród, których wybrano kilka do dalszych badań na skonstruowanych stanowiskach badawczych. Parametry termofizyczne wybranych materiałów przedstawiono w Tabeli 4 w Rozdziale 5.2.

Jednym ze skonstruowanych stanowisk badawczych było stanowisko do stabilizacji temperatury pracującego modułu fotowoltaicznego (PV) przy użyciu odpowiednio dobranego materiału akumulującego ciepło. O wyborze materiału zmiennofazowego do modyfikacji modułu PV decydowała przede wszystkim jego temperatura topnienia, która powinna być nieco wyższa niż 30°C, ze względu na to, że materiał zmiennofazowy powinien pozostawać w stanie stałym w temperaturze otoczenia, w okresie letnim. Ponadto PCM powinien posiadać jak najwyższą entalpię właściwą przemiany fazowej, co zagwarantuje dostateczną akumulację ciepła przez ten materiał. Z przeprowadzonych analiz za pomocą Skaningowej Kalorymetrii Różnicowej (DSC) wynika, że Rubitherm i Cerezyzna mają najwyższą entalpię właściwą, co jest korzystne z punktu widzenia stosowania ich jako materiałów, akumulujących ciepło, np. do odbioru namiaru ciepła od pracującego, nagrzanego modułu PV. Jednak Cerezyzna ma zbyt szeroki zakres temperatury zmiany fazy, co eliminuje ją do tego typu zastosowań, ze względu na konieczność utrzymania konkretnej, dość wysokiej temperatury, a jak już wspomniano moduł PV działa najlepiej w niskiej, ściśle określonej temperaturze. Rubitherm RT22 z kolei ma wąski zakres temperatury zmiany fazy w temperaturze odpowiadającej wydajnej pracy modułu, jednak bardzo szybko dochodzi do rozgrzania modułu powyżej tej temperatury i zastosowany materiał nie jest w stanie odbierać więcej ciepła od nagrzanego modułu PV. Parafina o temperaturze topnienia 42 – 44°C ma najniższą entalpię właściwą z wybranych materiałów, jednak temperatura, w jakiej dochodzi do przemiany fazowej wydaje się być najbardziej odpowiednia do modyfikacji modułu PV, gdyż moduł może nagrzewać się nawet do 80°C. W związku z powyższym do badań użyto wszystkie powyżej rozważane materiały zmiennofazowe w różnych konfiguracjach i sprawdzono ich działanie na skonstruowanym układzie PV-PCM z układem wielowarstwowego odbioru ciepła.

Kolejnym skonstruowanym stanowiskiem było stanowisko do stabilizacji temperatury artykułów spożywczych, które wymagają przechowywania, transportu bądź mają lepsze walory smakowe w niskiej temperaturze. W tym celu postanowiono przygotować odpowiednie modyfikowane za pomocą PCM pojemniki, utrzymujące stałą temperaturę przez określony czas. Najodpowiedniejszym materiałem zmiennofazowym do tego celu wydaje się być parafina C₁₄-C₁₇, ponieważ ma ona niską temperaturę zmiany fazy, co pozwoli dłużej utrzymać niską temperaturę produktu oraz dość wysoką entalpię właściwą przemiany fazowej, co jest zjawiskiem korzystnym.

W związku z tym do badań użyto ten rodzaj parafiny i skonstruowano odpowiednio zmodyfikowany pojemnik izotermiczny.

Badano również zastosowanie materiałów zmiennofazowych do zapewnienia komfortu cieplnego w pomieszczeniach. W tym celu skonstruowano modele budynków, z których jeden zmodyfikowano przy użyciu wybranego PCM. Do modyfikacji przegród budowlanych wybrano Rubitherm RT22, gdyż temperatura zmiany fazy tego PCM jest zbliżona do temperatury komfortu cieplnego w pomieszczeniach (22°C), ponadto entalpia właściwa przemiany fazowej tego związku jest dostateczna, aby zapewnić akumulację wystarczającej ilości ciepła.

Skonstruowano również stanowisko do stabilizacji temperatury wody w zasobniku na ciepłą wodę użytkową (c.w.u.), co będzie możliwe poprzez modyfikację tego zbiornika za pomocą odpowiedniego materiału zmiennofazowego. Temperatura wody w takim zbiorniku powinna być jak najwyższa, zbliżona do temperatury wymaganej w węźle cieplnym, aby zapewnić zapotrzebowanie na ciepłą wodę użytkownikom. Do tego zastosowania najlepiej będzie nadawała się Cerezyzna, która posiada dość wysoką entalpię właściwą przemiany fazowej i ma szeroki zakres temperatury zmiany fazy w przedziale, jaki odpowiada temperaturze, jaka powinna się utrzymywać w zbiorniku na ciepłą wodę użytkową (c.w.u.).

Dokonano również modyfikacji nawierzchni drogi asfaltowej, która może nagrzewać się do wysokiej temperatury rzędu 70 – 80 °C, w związku z czym do modyfikacji wymaga doboru materiału zmiennofazowego o bardzo wysokiej temperaturze zmiany fazy. Dlatego do tego zastosowania najlepsza będzie również Cerezyzna, z tego samego względu, co do modyfikacji zbiornika na c.w.u.

5.4. Bilans energii – obliczanie ilości materiału zmiennofazowego dla wybranych aplikacji w celu uzyskania założonego efektu cieplnego

Bardzo ważną przy akumulacji ciepła przez materiał zmiennofazowy (PCM) jest jego ilość i grubość, gdyż od tego zależy czy materiał ten będzie w stanie zakumulować dostateczną ilość ciepła, aby zapewnić oczekiwany efekt – utrzymanie określonej temperatury w danym zastosowaniu.

Za magazynowanie ciepła utajonego odpowiedzialne są materiały zmiennofazowe, które podczas zmiany stanu skupienia są w stanie akumulować duże ilości energii, w trakcie tego procesu najpierw dochodzi do ogrzewania materiału stałego w celu osiągnięcia temperatury zmiany fazy, następnie zachodzi proces związany ze zmianą fazy i ogrzewanie materiału powyżej przejścia fazowego. Ogólnie ilość ciepła wymienianego podczas realizacji tego zjawiska można przedstawić wzorem:

$$Q = m_{PCM} [c_{ps}(t_m - t_i) + h_f + c_{pf}(t_f - t_m)] \quad (6)$$

Na potrzeby rozważań do tej pracy, częściej w obliczeniach będzie brany pod uwagę strumień ciepła, w związku z tym powyższe równanie przybierze postać:

$$\dot{Q} = \frac{m_{PCM} [c_{ps}(t_m - t_i) + h_{PCM} + c_{pf}(t_f - t_m)]}{\tau} \quad (7)$$

biorąc pod uwagę, że $m_{PCM} = \rho_{PCM} \cdot A_{PCM} \cdot d_{PCM}$ i podstawiając do równania (7) można łatwo obliczyć niezbędną grubość materiału zmiennofazowego, który będzie w stanie zakumulować dostateczną ilość ciepła w określonym czasie, co opisuje równanie (8):

$$d_{PCM} = \frac{\dot{Q} \cdot \tau}{\rho_{PCM} \cdot A_{PCM} \cdot [c_{ps} \cdot (t_m - t_i) + h_{PCM} + c_{pf}(t_f - t_m)]} \quad (8)$$

gdzie:

- \dot{Q} – strumień ciepła [kJ/s]
- m_{PCM} – masa materiału zmiennofazowego (PCM) [kg],
- c_{ps} – ciepło właściwe ciała stałego [kJ/(kg·K)],
- t_m – temperatura zmiany fazy [K],
- t_i – temperatura początkowa procesu magazynowania ciepła [K],
- h_{PCM} – entalpia właściwa przemiany fazowej materiału zmiennofazowego [kJ/kg],
- c_{pf} – ciepło właściwe cieczy [kJ/(kg·K)],
- t_f – temperatura końcowa procesu magazynowania ciepła [K],
- τ – czas w jakim materiał zmiennofazowy akumuluje ciepło [s],
- ρ_{PCM} – gęstość materiału zmiennofazowego [kg/m³],
- A_{PCM} – powierzchnia zajmowana przez materiał zmiennofazowy [m²].

5.4.1. Materiał zmiennofazowy do stabilizacji temperatury modułu fotowoltaicznego

Materiał zmiennofazowy o odpowiedniej grubości naniesiony na powierzchnię modułu PV ma za zadanie odbierać nadmiar ciepła od panelu, a tym samym stabilizować temperaturę pracy modułu, a co za tym idzie podnieść jego sprawność. Znając wartość energii jaka powinna być odbierana od powierzchni modułu E [Wh/(m²·dzień)] oraz wartość sprawności modułu PV, można obliczyć jaka grubość konkretnego PCM wystarczy do odebrania danej ilości ciepła. Strumień ciepła jaki powinien zostać odebrany od powierzchni modułu PV wyraża wzór (7) – przy czym zakładamy, że $A_{\text{modułu}} = A_{\text{PCM}}$, a sprawność modułu PV wyraża się za pomocą wzoru (9):

$$\eta = \frac{\dot{Q}}{E_{\text{dzień}} \cdot A_{\text{modułu}}} \cdot 100\% \quad (9)$$

Po podstawieniu równania (9) do równania (8) można w prosty sposób obliczyć potrzebną grubość materiału zmiennofazowego, co opisuje równanie (10):

$$d_{\text{PCM}} = \frac{E_{\text{dzień}} \cdot (1 - \eta) \cdot A_{\text{modułu}} \cdot \tau}{\rho_{\text{PCM}} \cdot A_{\text{PCM}} [c_{ps}(t_m - t_1) + h_{\text{PCM}} + c_{pf}(t_2 - t_m)]} \quad (10)$$

Zakładając, że do modyfikacji modułu PV o powierzchni 1 m² i sprawności 15% pracującego przy średnim natężeniu dziennym w miesiącach maj – sierpień w Gdańsku równym 5,55 kWh/(m²·dzień) użyjemy jako PCM parafinę o temperaturze topnienia 42 – 44°C, której gęstość wynosi 900 kg/m³, a ciepło właściwe równe jest 2 kg/(kg·K), a czas (τ) odbioru ciepła od modułu PV wynosi 6 h, przy czym moduł może nagrzewać się do 75°C, a jego optymalna temperatura pracy wynosi 25°C, to obliczona teoretyczna grubość materiału PCM z równania (10) powinna wynosić 2 cm.

5.4.2. Materiał zmiennofazowy do zapewnienia komfortu cieplnego w budynku

Materiały zmiennofazowe można wykorzystać do zapewnienia komfortu cieplnego w pomieszczeniach, co jest możliwe poprzez umieszczenie odpowiedniego materiału zmiennofazowego w elementach konstrukcyjnych budynku takich jak np. przegrody budowlane. Znając strumień ciepła jaki powinien być odbierany od ścian budynku można obliczyć teoretyczną grubość PCM, który pozwoli na zapewnienie dostatecznej akumulacji ciepła.

Strumień ciepła przenikający przez ściany budynku lub inne elementy konstrukcji może być opisany równaniem (11):

$$d\dot{Q} = U \cdot A \cdot dT \quad (11)$$

gdzie:

U – współczynnik przenikania ciepła [W/(m²·K)],

A – pole powierzchni ściany [m²]

dT – zmiana temperatury [K].

Współczynnik przenikania ciepła przez jednowarstwową ściankę płaską opisuje wzór (12):

$$U = \frac{1}{\frac{1}{\alpha_z} + \frac{d}{\lambda} + \frac{1}{\alpha_w}} = \frac{1}{R} \quad (12)$$

gdzie:

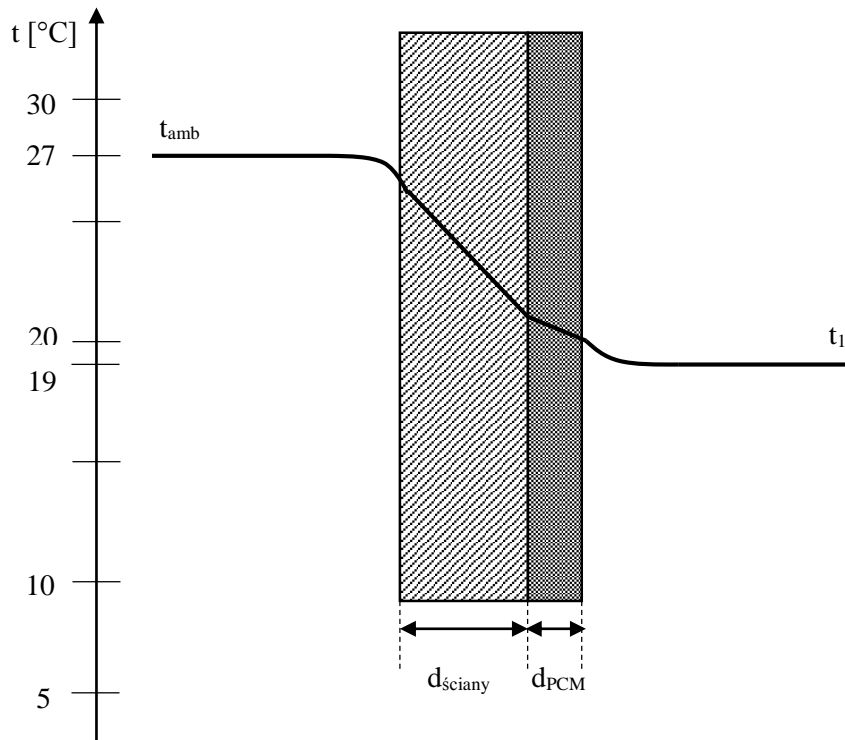
- α_z – współczynnik przejmowania ciepła na zewnętrznej powierzchni przegrody [W/(m²·K)],
- d – grubość przegrody [m],
- λ – współczynnik przewodzenia ciepła materiału przegrody [W/(m·K)],
- α_w – współczynnik przejmowania ciepła na wewnętrznej powierzchni przegrody [W/(m²·K)],
- R – opór cieplny przegrody [(m²·K)/W].

Im niższa wartość współczynnika U , tym większy opór przepływu ciepła materiału i lepsze właściwości izolacyjne. Współczynnik U zatem jest odwrotnością oporu cieplnego (12). Jeżeli wewnątrz warstwy oprócz wymiany ciepła występują inne zjawiska, takie jak np.: konwekcja, całkowity opór cieplny zależy od grubości przegrody i musi być określony doświadczalnie. Opór cieplny dla niewentylowanych warstw zawarty jest w normie EN ISO 6946:2007 [119].

Przyjmując, że ściany konstrukcyjne (przegrody zewnętrzne) budynku wykonano z betonu z kruszywa kamiennego o gęstości $\rho = 2200 \text{ kg/m}^3$ i $\lambda = 1,5 \text{ W/(m·K)}$, podstawiając we wzorze (11) $U_{\dot{s}c} = \frac{1}{R_{\dot{s}c}} = \frac{\lambda_{\dot{s}c}}{d_{\dot{s}c}}$ i $d_{\dot{s}c} = 23 \text{ cm}$, bilansując strumień ciepła przenikający przez betonową ścianę ze strumieniem przenikającym przez materiał zmiennofazowy o grubości d_{PCM} można wyznaczyć tę grubość.

Zakładając, że analizę warunków cieplnych w pomieszczeniu budynku rozpoczyna się od wczesnych godzin porannych, gdy początkowa temperatura powietrza w pomieszczeniu wynosi t_1 (19°C), a oczekiwana temperatura powietrza w ciągu dnia nie powinna przekroczyć wartości komfortu cieplnego t_2 (22°C). Równocześnie temperatura zewnętrznej powierzchni przegrody rośnie wskutek absorpcji promieniowania słonecznego (Rysunek 15) i zakładamy, że osiąga, najczęściej w południe wartość temperatury otoczenia t_{amb} (27°C) i znana jest powierzchnia ścian budynku $A_{\dot{s}c}$ to strumień ciepła przewodzonego przez przegrodę budowlaną może być wyrażony za pomocą równania (13), przy czym ciepło jest akumulowane przez materiał zmiennofazowy – Rubitherm RT22 (t.t. 22 °C, $\rho_{PCM} = 760 \text{ kg/m}^3$, $h_{PCM} = 200 \text{ kJ/kg}$, $c_p = 2 \text{ kJ/(kg·K)}$):

$$\dot{Q} = \frac{\lambda_{\dot{s}c}}{d_{\dot{s}c}} \cdot A_{\dot{s}c} \cdot (t_{amb} - t_1) = \frac{\rho_{PCM} \cdot d_{PCM} \cdot A_{\dot{s}c}}{\tau} [c_{ps} \cdot (t_m - t_1) + h_{PCM}] \quad (13)$$



Rysunek 15. Rozkład temperatury w przegrodzie budynku i w materiale zmienno fazowym (PCM)

W równaniu (13) pominięto spadek temperatury spowodowany oporami przyjmowania ciepła po wewnętrznej stronie przegrody i przyjęto, że temperatura jej wewnętrznej powierzchni równa jest temperaturze powietrza wewnątrz pomieszczenia t_1 .

Z równania (13) wynika, że materiał zmienno fazowy ogrzeje się od temperatury początkowej t_1 do temperatury przemiany fazowej t_m , a następnie zajdzie przemiana fazowa. Przyjęto, że grubość warstwy materiału PCM jest wystarczająca do akumulacji strumienia przewodzonego ciepła, aby przejąć całe nadmiarowe ciepło, a $t_2 = t_m$.

Przy czym: $m_{PCM} = d_{PCM} \cdot A_{PCM} \cdot \rho_{PCM}$. Z bilansu opisanego wyrażeniem (13) można wyznaczyć grubość warstwy materiału zmienno fazowego zapewniającej komfort cieplny w pomieszczeniu, co opisuje równanie (14) przy czym $A_{PCM} = A_{śc}$, a τ jest czasem, po którym temperatura przekracza wartość t_2 :

$$d_{PCM} = \frac{\lambda_{ściiany} \cdot (t_{amb} - t_1) \cdot \tau}{d_{ściiany} \cdot \rho_{PCM} \cdot [c_{ps} \cdot (t_m - t_1) + h_{PCM}]} \quad (14)$$

Po podstawieniu do wzoru na (14) wartości temperatury $t_1 = 19^\circ\text{C}$, $t_2 = 22^\circ\text{C}$ a $t_{amb} = 27^\circ\text{C}$ i czasu 5 h, otrzymuje się grubość PCM równą 0,6 cm, a dla 8 h grubość równą 1 cm.

Jeśli warstwa materiału PCM będzie niewystarczająca do przejęcia całego strumienia ciepła, np. w przypadku wzrostu temperatury powierzchni przegrody powyżej zakładanej wartości, to po przejściu przez tę warstwę strumienia ciepła, opisanego wzorem (13) temperatura

wewnątrz pomieszczenia będzie wzrastać, wzrastać będzie również temperatura stopionego materiału zmiennofazowego.

Ponieważ ze względów konstrukcyjnych stosuje się często modyfikację materiału przegrody zewnętrznej (betonu) granulatem materiału zmiennofazowego poprzez sporządzenie mieszanki w stanie suchym, zawartość PCM powinna wynosić 2,3% wag. dla czasu utrzymania komfortu cieplnego 5 h i 4,3% dla 8 h odpowiednio.

Można również zastosować płaskie pojemniki wypełnione PCM, umieszczone w ścianach, jednak ze względu na znacznie ograniczoną – tu również ze względów konstrukcyjnych – powierzchnię pojemników w stosunku do powierzchni ściany zewnętrznej, o odpowiednio większej grubości warstwy PCM.

5.4.3. Materiał zmiennofazowy do stabilizacji temperatury artykułów spożywczych

Dokonano analizy teoretycznej wymiany ciepła od otoczenia do izotermicznego pojemnika, który może występować w formie butelki, zawierającej ochłodzoną ciecz bądź w postaci pojemnika do przechowywania żywności. Modyfikacja pojemnika/butelki za pomocą materiału zmiennofazowego o odpowiedniej temperaturze zmiany fazy może pozwolić na przechowywanie przez długi czas zawartości pojemnika w ściśle określonej temperaturze. Takie rozwiązanie może być stosowane do transportu napojów, które powinny być spożywane po schłodzeniu oraz żywności (np. kanapek, sałatek), które dzięki temu utrzymają bezpieczną temperaturę przez kilka godzin, nawet w upalne dni.

Znając strumień ciepła jaki przepływa do butelki/pojemnika z otoczenia można obliczyć grubość PCM (w tym przypadku parafiny C₁₄-C₁₇: t.t.= 6°C, $\rho_{PCM} = 770 \text{ kg/m}^3$, $h_{PCM} = 150 \text{ kJ/kg}$, $c_p = 2 \text{ kJ/(kg}\cdot\text{K)}$), która będzie wystarczająca, aby zapewnić przechowywanie produktu spożywczego w niskiej temperaturze przez określony czas. Zakładając, że początkowa temperatura schłodzonego napoju t_1 wynosi 4 °C, a końcowa temperatura nie powinna być większa niż t_2 (12°C), butelka/pojemnik znajduje się w temperaturze otoczenia t_{amb} (25°C), a pole powierzchni ścianek $A_{butelki} = A_{PCM}$, dodatkowo znana jest grubość d_{st} dodatkowej warstwy izolacyjnej pojemnika wykonanej ze spienionego polistyrenu – PS (0,002 m) o współczynniku przewodzenia ciepła λ równym 0,04 W/(m·K) to strumień ciepła z otoczenia może być opisany poniższym równaniem (15):

$$\dot{Q} = \frac{\lambda_{PS}}{d_{PS}} \cdot A \cdot (t_{amb} - t_1) = \frac{m_{PCM}}{\tau} [c_{ps}(t_m - t_1) + h_{PCM} + c_{pf}(t_2 - t_m)] \quad (15)$$

Przy czym: $m_{PCM} = d_{PCM} \cdot A_{PCM} \cdot \rho_{PCM}$, to grubość PCM potrzebną do odebrania wystarczającej ilości ciepła można obliczyć ze wzoru (16):

$$d_{PCM} = \frac{\lambda_{PS} \cdot (t_{amb} - t_1) \cdot \tau}{d_{PS} \cdot \rho_{PCM} \cdot [c_{ps}(t_m - t_1) + h_{PCM} + c_{pf}(t_2 - t_m)]} \quad (16)$$

Powyższe równanie opisuje zależność pomiędzy grubością warstw użytych materiałów i czasem utrzymania określonej temperatury napoju – τ , po którym temperatura przekracza wartość t_2 . Po podstawieniu do wzoru na d_{PCM} temperatury $t_1 = 4^\circ\text{C}$, $t_2 = 12^\circ\text{C}$, a $t_{amb} = 25^\circ\text{C}$ i czasu 4 h, otrzymuje się grubość PCM równą 4,6 cm.

5.4.4. Materiał zmiennofazowy do stabilizacji temperatury nawierzchni drogi asfaltowej

Materiały zmiennofazowe mogą być użyte do stabilizowania temperatury nawierzchni drogi asfaltowej na określonym poziomie, co jest możliwe po dodaniu odpowiedniej ilości materiału akumulującego ciepło do jednej z jej warstw. Znając strumień ciepła, jaki powinien być odprowadzony od nagrzanej nawierzchni drogi asfaltowej przez materiał zmiennofazowy (w tym przypadku jest to Cerezyzna: t.t. 65°C , $\rho_{PCM} = 910 \text{ kg/m}^3$, $h_{PCM} = 160 \text{ kJ/kg}$, $c_p = 2,9 \text{ kJ/(kg}\cdot\text{K)}$) można obliczyć jego grubość.

Zakładając, że końcowa temperatura nie powinna być większa niż $t_2 = 50^\circ\text{C}$, a powierzchnia $A_{Asf} = A_{PCM}$, przy czym znana jest grubość warstwy asfaltu ($d_{Asf} = 16 \text{ cm}$) o współczynniku przewodzenia ciepła λ równym $0,17 \text{ W/(m}\cdot\text{K)}$ to strumień ciepła od temperatury otoczenia $t_{amb} (27^\circ\text{C})$ może być opisany poniższym równaniem (17):

$$\dot{Q} = \frac{\lambda_{Asf}}{d_{Asf}} \cdot A_{Asf} \cdot (t_{amb} - t_1) = \frac{m_{PCM}}{\tau} [c_{ps}(t_m - t_1) + h_{PCM} + c_{pf}(t_2 - t_m)] \quad (17)$$

przy czym: $m_{PCM} = d_{PCM} \cdot A_{PCM} \cdot \rho_{PCM}$, to ze wzoru (18) można wyliczyć grubość PCM:

$$d_{PCM} = \frac{\lambda_{Asf} \cdot (t_{amb} - t_1) \cdot \tau}{d_{Asf} \cdot \rho_{PCM} \cdot [c_{ps}(t_m - t_1) + h_{PCM} + c_{pf}(t_2 - t_m)]} \quad (18)$$

Po podstawieniu do wzoru na d_{PCM} temperatury $t_1 = 25^\circ\text{C}$, $t_2 = 50^\circ\text{C}$, a $t_{amb} = 27^\circ\text{C}$ i czasu 5 h, otrzymuje się grubość PCM równą 0,5 cm.

W tym przypadku, tak jak dla zapewnienia komfortu cieplnego w budynku i również ze względów konstrukcyjnych, użyto dodatek PCM do masy asfaltowej zamiast jednolitej warstwy materiału zmiennofazowego. Udział procentowy obliczony na podstawie wzoru (18) wynosi 3%.

5.4.5. Materiał zmiennofazowy do stabilizacji temperatury wody w zbiorniku c.w.u.

Stabilizacja temperatury ciepłej wody użytkowej na określonym poziomie jest możliwa dzięki zastosowaniu materiałów zmiennofazowych. Modyfikacja zbiornika c.w.u. materiałem akumulującym ciepło, może zastąpić bądź uzupełnić dotychczas stosowane metody w postaci izolacji cieplnych.

Zakładając, że końcowa temperatura wody w zbiorniku nie powinna być niższa niż t_2 (40°C), a zbiornik na c.w.u. najczęściej znajduje się w kotłowni, gdzie temperatura otoczenia: t_{amb} wynosi 20°C , a pole powierzchni ścianek zbiornika $A_{zb} = A_{PCM}$, dodatkowo znana jest grubość

dotychczasowej warstwy izolacji zbiornika z wełny mineralnej o współczynniku przewodzenia ciepła λ równym 0,045 W/(m·K), a zastosowany materiał akumulujący ciepło to Cerezyne, to strumień ciepła przenikający do otoczenia może być opisany poniższym równaniem (19):

$$\dot{Q} = \frac{\lambda_{izolacji}}{d_{izolacji}} \cdot A_{zb} \cdot (t_1 - t_{amb}) = \frac{m_{PCM}}{\tau} [c_{ps}(t_m - t_1) + h + c_{pf}(t_2 - t_m)] \quad (19)$$

przy czym: $m_{PCM} = d_{PCM} \cdot A_{PCM} \cdot \rho_{PCM}$, to z równania (20) można obliczyć grubość PCM:

$$d_{PCM} = \frac{\lambda_{izolacji} \cdot (t_1 - t_{amb}) \cdot \tau}{d_{izolacji} \cdot \rho_{PCM} \cdot [c_{ps}(t_m - t_1) + h_{PCM} + c_{pf}(t_2 - t_m)]} \quad (20)$$

Po podstawieniu do wzoru (20) wartości temperatury $t_1 = 70^\circ\text{C}$, $t_2 = 40^\circ\text{C}$, a $t_{amb} = 20^\circ\text{C}$ i założonego czasu 72 h, otrzymuje się grubość PCM równą 6,4 cm, a czasu 96 h: 8,5 cm. Równanie (20) przedstawia zależność pomiędzy grubością warstwy zastosowanego materiału a czasem τ , w jakim możliwe jest utrzymanie odpowiedniej temperatury wody w zbiorniku, po czasie τ temperatura przekroczy wartość t_2 .

5.5. Metody wykorzystywane w trakcie badań

Do badań wykorzystano szereg dostępnych handlowo materiałów zmiennofazowych, których parametry termofizyczne wyznaczono za pomocą Skaningowej Kalorymetrii Różnicowej (z ang. *Differential Scanning Calorimetry* DSC) firmy *TA Instruments* typ: Q20 DSC. Dzięki temu urządzeniu można dokonać pomiarów w temperaturze między -90 a 550°C. Technika ta pozwoliła wyznaczenie parametrów, jakie są istotne przy ocenie danej substancji jako materiału zmiennofazowego, a mianowicie: entalpii właściwej przemiany fazowej, temperatury przemiany fazowej, ciepła właściwego, przepływu strumienia ciepła itp.

Ponadto narzędziami wykorzystywanymi w toku badań był pirometr z celownikiem laserowym VA6520 firmy *AteI Electronics*, dzięki któremu można było bezdotykowo zmierzyć temperaturę badanych modułów PV. Natężenie promieniowania słonecznego [W/m²] było mierzone za pomocą pyranometru SP LITE-2 firmy *Kipp & Zonen*. Pyranometry (detektory natężenia promieniowania) to czułe urządzenia pozwalające wykonać pomiar z dużą dokładnością: 0,8% [31]. W trakcie badań używano również amperomierza, woltomierza i opornicy dekadowej, dzięki którym możliwe było wyznaczenie charakterystyk prądowo – napięciowych badanych modułów PV.

W trakcie badań wykorzystano kamerę termowizyjną firmy *Fluke* typu TiR 3, która pozwoliła na bezdotkowy pomiar rozkładu temperatury na powierzchni modułów PV. Obróbki uzyskanych termogramów dokonano z wykorzystaniem programu SmartView. Termowizja jest to metoda, która polega na zapisie rozkładu promieniowania podczerwonego emitowanego przez każde ciało, które posiada temperaturę większą od zera bezwzględnego oraz przekształceniu tego promieniowania na światło widzialne. Jednak czujniki promieniowania są wrażliwe na docierającą do nich efektywną moc promieniowania, która zależy nie tylko od temperatury danego ciała, ale także od jego emisyjności, kształtu, wymiarów i warunków atmosferycznych, dokładne określenie rozkładów temperatury jest możliwe jedynie wtedy, gdy znamy emisyjność badanego obiektu [37].

Wykorzystano również piec, pracujący w zakresie temperatury od 30 do 1000°C, dzięki któremu możliwe było przeprowadzenie badań ognioochronnych i sprawdzenie temperatury zapłonu i samozapłonu przygotowanych próbek. Ponadto zmiany temperatury w trakcie przeprowadzanych badań na skonstruowanych stanowiskach, rejestrowane były za pomocą 8-kanalowego układu czujników mikroprocesowych (termopar) typu Dallas AVT 570, AVT 5330 i AVT MOD 15, który zapewnia odczyt danych z rozdzielczością 0,1 K i z dokładnością 0,25 K w zakresie temperatury -55°C – 125°C.

6. Modyfikacje organicznych materiałów zmienno fazowych

Modyfikacje materiałów zmienno fazowych mają na celu poprawę ich właściwości termofizycznych. Po analizie czystych organicznych materiałów zmienno fazowych podjęto próbę analizy ich mieszanek i oceniono ich wpływ na zmianę parametrów termofizycznych, głównie entalpii właściwej przemiany oraz temperatury topnienia. W trakcie badań nad materiałami zmienno fazowymi postanowiono dostosować temperaturę przemiany fazowej wybranych PCM do konkretnego zastosowania przy użyciu depresatorów. Ponadto materiały zmienno fazowe znalazły zastosowanie w przemyśle budowlanym, w związku z tym, ze względu na wymagania dotyczące palności, podjęto próbę ich uniepalnienia.

Dokonano modyfikacji materiałów zmienno fazowych:

- z innymi materiałami zmienno fazowymi – sprawdzono wpływ mieszanek organicznych PCM na ich właściwości termofizyczne,
- przy użyciu depresatorów w celu zmiany, dostosowania temperatury przemiany fazowej wybranych czystych materiałów zmienno fazowych do konkretnego zastosowania,
- przy użyciu uniepalniaczy w celu ich uniepalnienia ze względu na możliwość ich zastosowania w wielu gałęziach przemysłu, gdzie wymagana jest niepalność materiałów, m.in. w budownictwie.

6.1. Badanie wpływu mieszanek wyższych węglowodorów na właściwości termofizyczne materiałów zmiennofazowych

6.1.1. Materiały i metody

W celu oceny wpływu dodatku węglowodorów na właściwości termofizyczne Cerezyiny przygotowano odpowiednie mieszaniny Cerezyiny z wybranymi węglowodorami, a następnie za pomocą Skaningowej Kalorymetrii Różnicowej (DSC) dokonano oceny parametrów termofizycznych przygotowanych próbek.

Ponadto przewidziano teoretyczne wykresy mieszanin danych próbek na podstawie wykresów czystych substancji, za pomocą programu Excel sumując piki poszczególnych czystych substancji. Następnie wykresy te porównano z danymi doświadczalnymi otrzymanymi poprzez analizę DSC przygotowanych próbek.

6.1.2. Przebieg badań

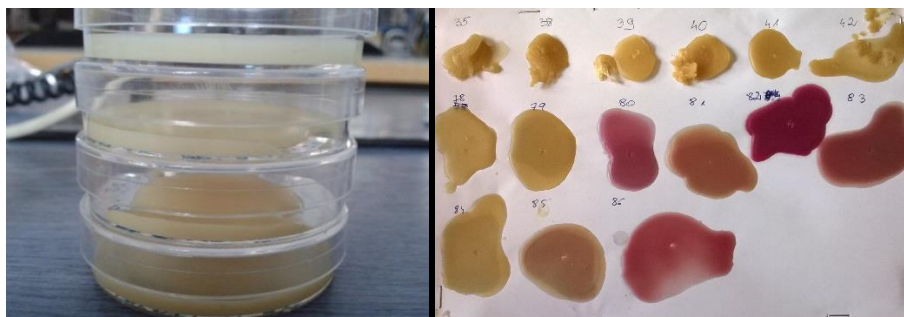
W celu określenia zależności między składem organicznych PCM a ich właściwościami termofizycznymi przygotowano odpowiednie próbki czystych substancji oraz ich mieszanin w stosunku wagowym 1:1 oraz 3:1. Przy czym do przygotowania próbek zawsze używano Cerezyinę (p1) oraz inne dostępne handlowo woski, wykorzystywane do wyrobu świec (p2 – p7) – Tabela 5.

Tabela 5. Przygotowane próbki mieszanin wyższych węglowodorów i Cerezyiny

| | | |
|-----|--|------------------------|
| p1 | Cerezyina | próbki czystych wosków |
| p2 | inne dostępne handlowo woski | |
| p3 | | |
| p4 | | |
| p5 | | |
| p6 | | |
| p7 | | |
| m9 | mieszanina prób p1 i p2 w stosunku 1:1 | mieszaniny |
| m10 | mieszanina prób p1 i p2 w stosunku 3:1 | |
| m11 | mieszanina prób p1 i p3 w stosunku 1:1 | |
| m12 | mieszanina prób p1 i p3 w stosunku 3:1 | |
| m13 | mieszanina prób p1 i p4 w stosunku 1:1 | |
| m14 | mieszanina prób p1 i p4 w stosunku 3:1 | |
| m15 | mieszanina prób p1 i p5 w stosunku 1:1 | |
| m16 | mieszanina prób p1 i p5 w stosunku 3:1 | |
| m17 | mieszanina prób p1 i p6 w stosunku 1:1 | |
| m18 | mieszanina prób p1 i p6 w stosunku 3:1 | |
| m19 | mieszanina prób p1 i p7 w stosunku 1:1 | |
| m20 | mieszanina prób p1 i p7 w stosunku 3:1 | |

Spośród przebadanych wielu czystych substancji do dalszych badań wybrano kilka próbek. Próbki zostały przygotowane poprzez umieszczenie odważonych wcześniej odpowiednich ilości Cerezyiny (próba p1) oraz odpowiednich dostępnych handlowo wosków (próby p2-p7)

w naczyniu, rozpuszczeniu ich przy użyciu czaszy grzejnej, wymieszaniu w wysokiej temperaturze i pozostawieniu do zastygnięcia (Rysunek 16). Następnie z otrzymanych mieszanin przygotowano próbki do analizy DSC. Przepływ ciepła w trakcie pomiaru wynosił 10°C/min w zakresie temperatury od -20°C do 90°C.



Rysunek 16. Wygląd przygotowanych mieszanek wyższych węglowodorów

6.1.3. Wyniki i wnioski

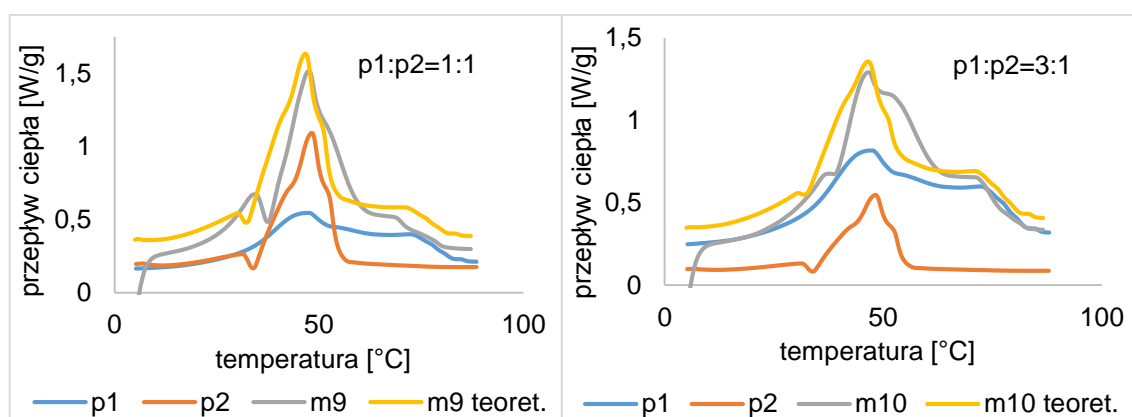
Wyniki DSC w postaci krzywych przeskalowano przez odpowiednią wartość (w zależności od proporcji danego związku w próbce), aby możliwe było porównanie mieszanin oraz wyjściowych czystych substancji na jednym wykresie. Termogramy uzyskane przez pomiary DSC dla czystej Cerezy oraz mieszanin z odpowiednimi frakcjami stałych węglowodorów zostały przedstawione na Rysunkach 17 – 22, gdzie porównano je również z wykresami otrzymanymi teoretycznie. W Tabeli 6 przedstawiono parametry termofizyczne czystych próbek węglowodorów, a w Tabeli 7 ich mieszanin. Analizy dokonano w zakresie temperatury: -20 do 90°C (próbki p1 i p7), od -5 do 90°C (próbki p2, p5 i p6) oraz od 5 do 90°C (próbki p3 i p4).

Tabela 6. Wyniki DSC wybranych, czystych węglowodorów

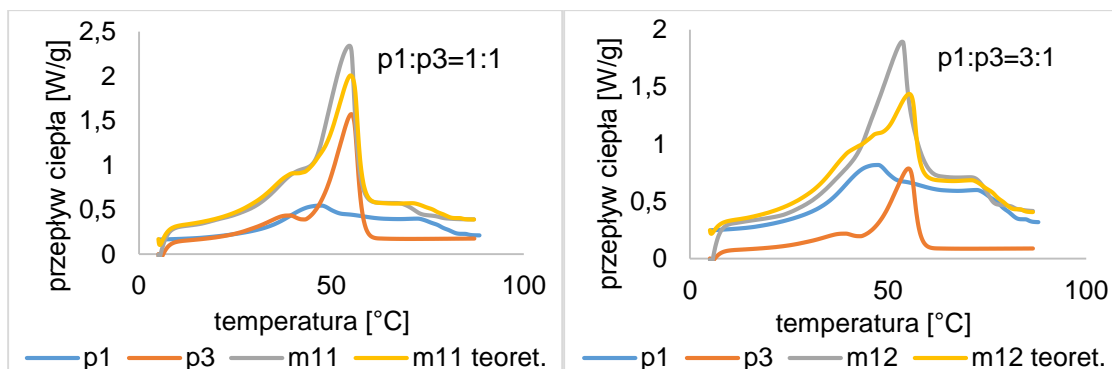
| Numer próbki | Temperatura [°C] | | Entalpia właściwa przemiany fazowej Δh | |
|--------------|-------------------------------------|--------------------|--|----------------------------------|
| | Zakres przemiany fazowej/główny pik | Zakres krzepnięcia | Δh topnienia [kJ/kg] | Δh krystalizacji [kJ/kg] |
| p1 | 30 ÷ 74 | 74 ÷ 30 | 160 | - |
| | 49 | 49 | - | 153 |
| p2 | 35 ÷ 55 | 55 ÷ 15 | 124 | - |
| | 48,26 | 32,4 | - | 132,5 |
| p3 | 45 ÷ 60 | 55 ÷ 35 | 164,6 | - |
| | 55,15 | 55,15 | - | 162,2 |
| p4 | 30 ÷ 60 | 55 ÷ 25 | 191 | - |
| | 47,97 | 39,28 | - | 188 |
| p5 | 35 ÷ 60 | 55 ÷ 20 | 136,4 | - |
| | 50,4 | 37,71 | - | 134,9 |
| p6 | 5 ÷ 55 | 55 ÷ 0 | 95,3 | - |
| | 39,81 | 28,96 | - | 90,69 |
| p7 | 0 ÷ 20 | 5 ÷ -10 | 154,6 | - |
| | 10,61 | 2,35 | - | 156,4 |

Tabela 7. Wyniki DSC wybranych węglowodorów i ich mieszanin

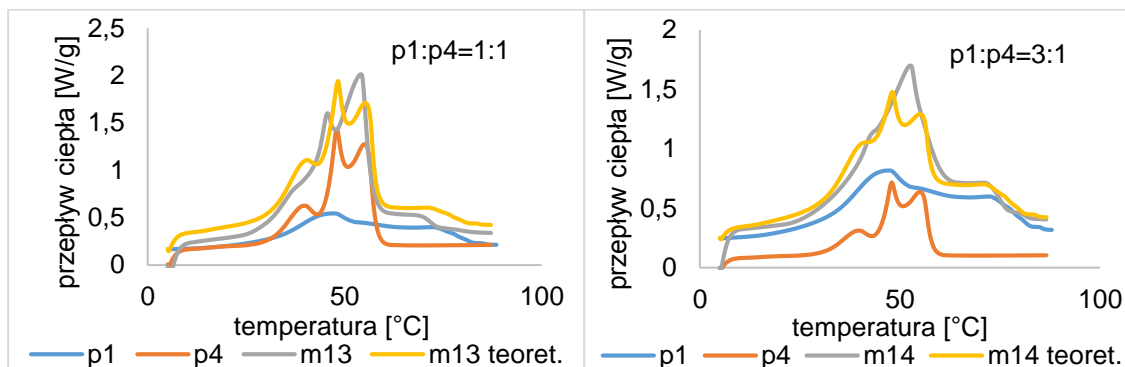
| Numer próbki | Temperatura [°C] | | Entalpia właściwa przemiany fazowej Δh | |
|--------------|-------------------------------------|--------------------|--|----------------------------------|
| | Zakres przemiany fazowej/główny pik | Zakres krzepnięcia | Δh topnienia [kJ/kg] | Δh krystalizacji [kJ/kg] |
| m9 | 20 ÷ 80 | 70 ÷ 20 | 137,2 | - |
| | 47,51 | 45,84 | - | 132,4 |
| m10 | 10 ÷ 80 | 75 ÷ 15 | 154,9 | - |
| | 46,56 | 47,31 | - | 150,9 |
| m11 | 20 ÷ 70 | 70 ÷ 20 | 162,4 | - |
| | 54,64 | 49,89 | - | 161,4 |
| m12 | 20 ÷ 75 | 70 ÷ 20 | 158 | - |
| | 53,55 | 50,4 | - | 158,5 |
| m13 | 25 ÷ 75 | 70 ÷ 20 | 172,8 | - |
| | 54,11 | 50,35 | - | 166 |
| m14 | 25 ÷ 75 | 20 ÷ 70 | 165,2 | - |
| | 52,59 | 49,66 | - | 156,6 |
| m15 | 25 ÷ 70 | 70 ÷ 20 | 176,5 | - |
| | 54,6 | 50,54 | - | 169,8 |
| m16 | 25 ÷ 75 | 75 ÷ 20 | 163,5 | - |
| | 53,09 | 49,95 | - | 157,2 |
| m17 | 10 ÷ 80 | 70 ÷ 10 | 121,8 | - |
| | 38,73 | 40 | - | 107,4 |
| m18 | 10 ÷ 80 | 75 ÷ 10 | 140,2 | - |
| | 46,03 | 42,86 | - | 127,8 |
| m19 | -35 ÷ 80 | 70 ÷ -40 | 164,1 | - |
| | 8,98 | 3,41 | - | 153,6 |
| m20 | -35 ÷ 85 | 70 ÷ -40 | 166,6 | - |
| | 8,09 | 2,78 | - | 162 |



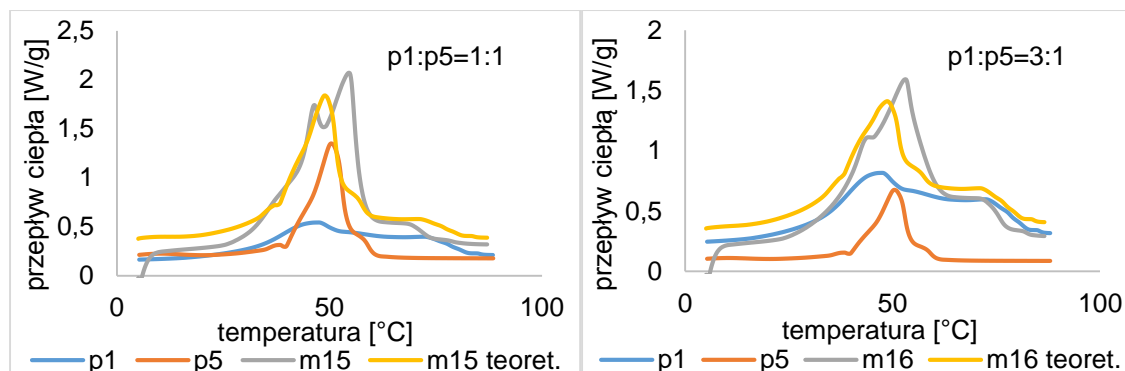
Rysunek 17. Teoretyczne i eksperymentalne krzywe DSC mieszaniny prób p1 i p2



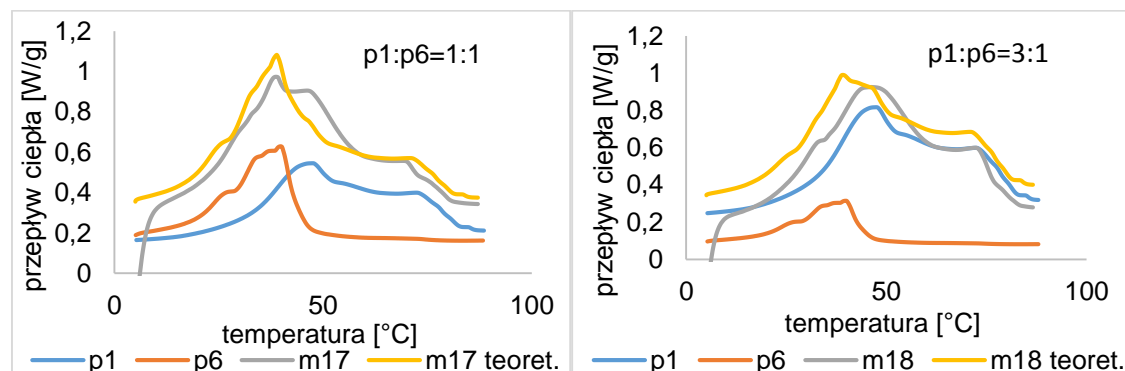
Rysunek 18. Teoretyczne i eksperymentalne krzywe DSC mieszaniny prób p1 i p3



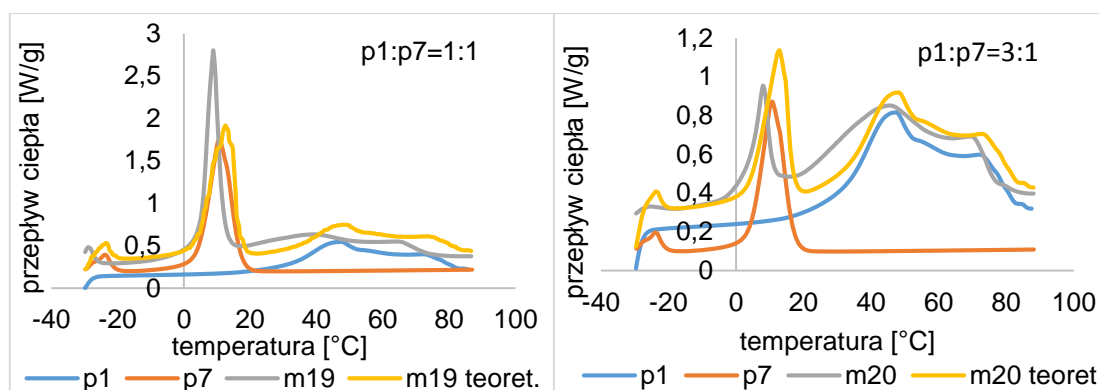
Rysunek 19. Teoretyczne i eksperymentalne krzywe DSC mieszaniny prób p1 i p4



Rysunek 20. Teoretyczne i eksperymentalne krzywe DSC mieszaniny prób p1 i p5



Rysunek 21. Teoretyczne i eksperymentalne krzywe DSC mieszaniny prób p1 i p6



Rysunek 22. Teoretyczne i eksperymentalne krzywe DSC mieszaniny prób p1 i p7

Wyniki analizy DSC mieszanin potwierdziły, że przy badaniu mieszanin substancji, które nie reagują ze sobą podczas ogrzewania (np. Cerezyzna, mieszanki wosków) na krzywej termicznej pojawiają się efekty cieplne specyficzne dla ich poszczególnych składników, a powierzchnie tych efektów zależą od udziału procentowego danego składnika w mieszaninie. W wyniku mieszania substancji zmniejsza się ciepło przemiany fazowej, jednakże można w ten sposób dopasować temperaturę przemiany fazowej do konkretnego zastosowania (możliwa jest zmiana o kilka stopni). Przewidywany teoretyczny kształt krzywych dla mieszanek, przygotowany na podstawie krzywych czystych składników, potwierdził się z badaniami eksperymentalnymi w 80%.

Na podstawie przeprowadzonych badań można stwierdzić, że z dużą dokładnością będzie można przewidzieć teoretyczny kształt krzywych DSC dla mieszanin, co pozwoli ocenić przydatność potencjalnych substancji jako materiałów zmiennofazowych i określić teoretycznie ich parametry termofizyczne.

6.2. Badanie wpływu depresatorów na temperaturę zmiany fazy organicznych materiałów zmiennofazowych

Przedmiotem badań było określenie wpływu dwóch, dostępnych na rynku krajowym, depresatorów, stosowanych do oleju napędowego, na temperaturę przemiany fazowej wybranego organicznego materiału zmiennofazowego.

Depresatory to dostępne handlowo produkty ropopochodne, których zadaniem jest obniżenie temperatury krzepnięcia olejów parafinowych i ich pochodnych. Z tego względu, założono, że dodatek wybranych depresatorów do organicznych materiałów zmiennofazowych, obniży ich temperaturę krzepnięcia. Na podstawie analizy krzywej DSC w funkcji temperatury zostanie oceniony ich wpływ na obniżenie temperatury topnienia organicznych materiałów zmiennofazowych w zakresie temperatury od 5 do 90°C.

6.2.1. Materiały i metody

Do badań jako materiał zmiennofazowy wybrano Cerezynę. Cerezyzna, która jest pozostałością po rafinacji ropy naftowej ma stosunkowo wysoką temperaturę zmiany fazy. Parametry termofizyczne Cerezyny przedstawiono w Tabeli 4, w Rozdziale 5.2. Postanowiono sprawdzić, jak dodatek wybranego depresatora wpłynie na parametry termofizyczne Cerezyny, nie tylko na jej temperaturę topnienia, ale również na entalpię właściwą przemiany fazowej. Do badań wykorzystano dwa dostępne handlowo depresatory: depresator 1 był ciemnobrunatną, przezroczystą cieczą o charakterystycznym dla tego związku zapachu, a depresator 2 był bezbarwną, przezroczystą cieczą o charakterystycznym zapachu.

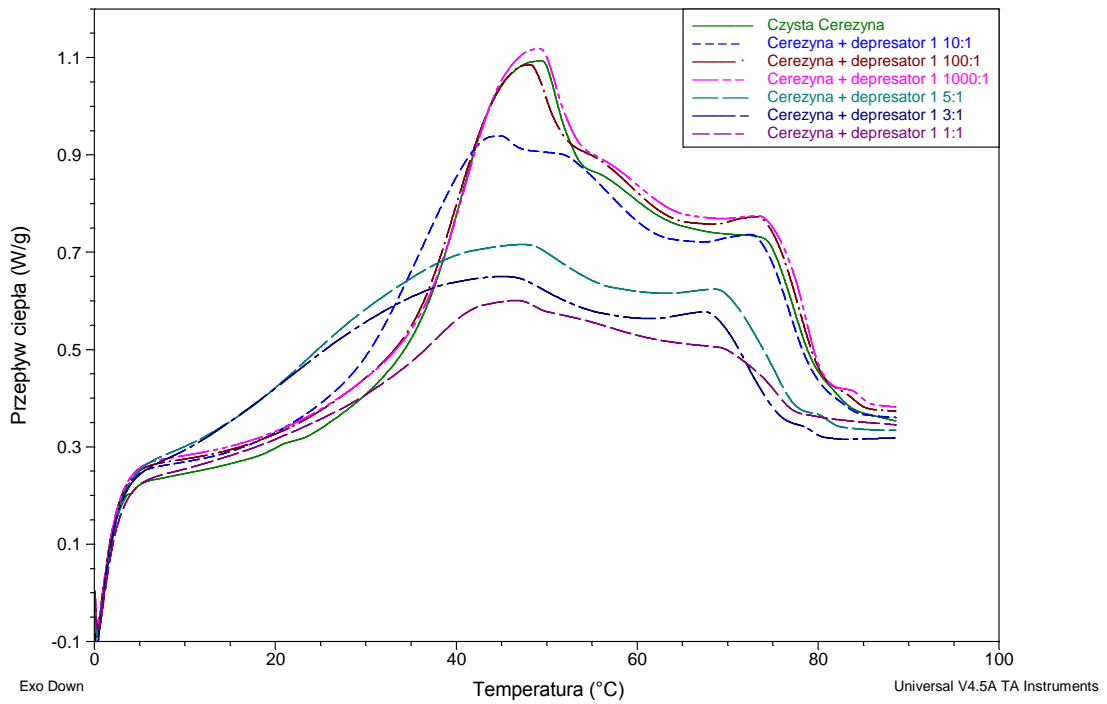
6.2.2. Przebieg badań

Wybrane do badań depresatory dodawano do Cerezyny w różnych proporcjach wagowych: 1:1, 3:1, 5:1, 10:1, 100:1, 1000:1 – zawsze z większym udziałem Cerezyny. W celu przygotowania próbek do analizy DSC, do określonej, odważonej w 20°C, ilości Cerezyny, po wcześniejszym jej rozpuszczeniu przy użyciu czaszy grzejnej, dodawano precyzyjnie odmierzoną dawkę depresatorów według wcześniej ustalonych proporcji. Wszystkie próby zostały dokładnie wymieszane. W celu porównania wyników badań przeprowadzono analizę DSC czystych i modyfikowanych substancji, następnie określono wpływ depresatorów na temperaturę zmiany fazy PCM oraz jego entalpię właściwą przemiany, która jest jednym z decydujących parametrów PCM w kontekście ich dalszych zastosowań.

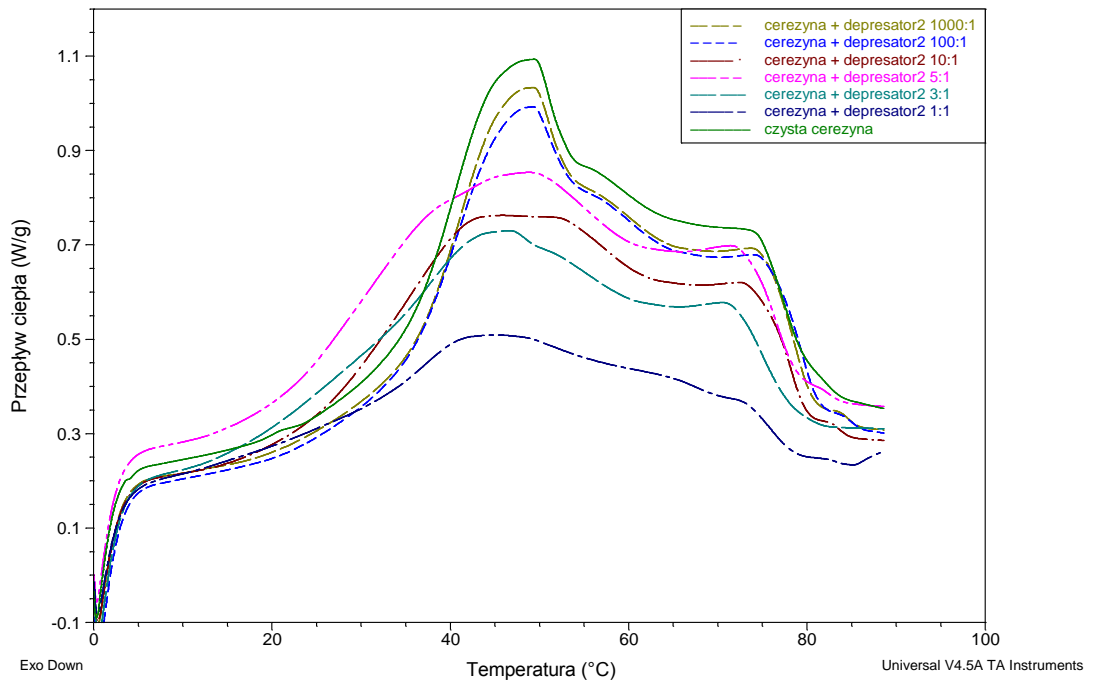
6.2.3. Wyniki i wnioski

Wyniki analizy DSC, w postaci graficznej, czystej Cerezyny oraz Cerezyny z dodatkiem depresatora 1 i depresatora 2 w różnych proporcjach przedstawiono na Rysunkach 23 i 24, a porównanie wpływu dwóch różnych depresatorów na przykładzie dodatku ich do Cerezyny w stosunku 1:100 przedstawiono na Rysunku 25. Tabela 8 przedstawia parametry termofizyczne modyfikowanych próbek.

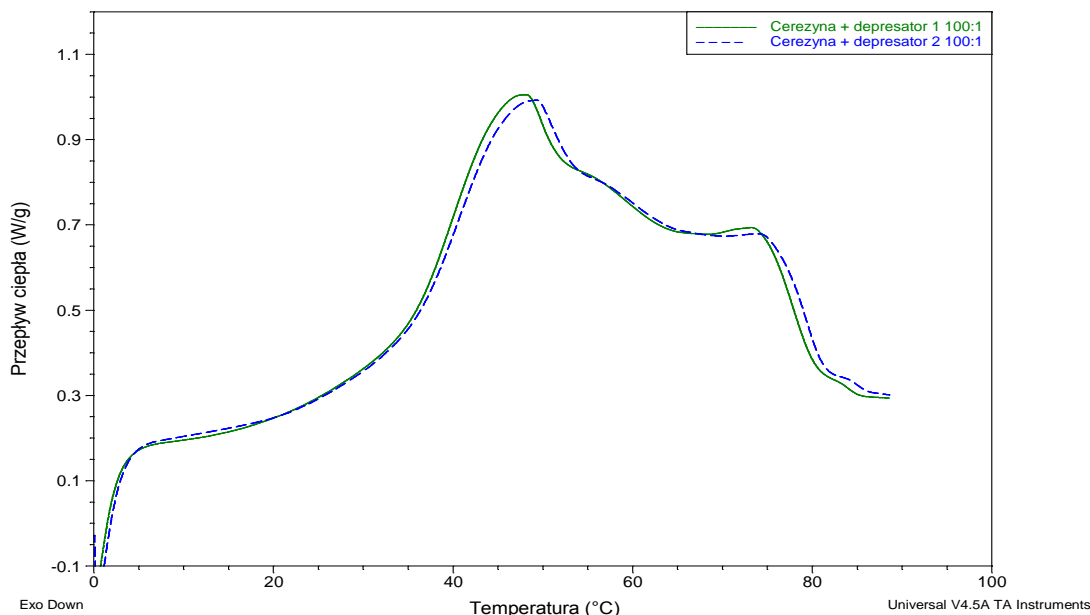




Rysunek 23. Krzywa DSC czystej Cerezyzny oraz z dodatkiem depresatora 1 w różnych proporcjach



Rysunek 24. Krzywa DSC czystej Cerezyzny oraz z dodatkiem depresatora 2 w różnych proporcjach



Rysunek 25. Porównanie krzywych DSC Cerezy z dodatkiem depresatora 1 i depresatora 2 w proporcji 100:1

Tabela 8. Najważniejsze parametry termofizyczne Cerezy określone po modyfikacji depresatorami za pomocą analizy DSC

| NAZWA PRÓBKII | Maksymalny pik temperaturowy podczas zmiany fazy [°C] | ENTALPIA [J/g] |
|--------------------------------|---|----------------|
| czysta cerezyna | 48,05 | 151,1 |
| cerezyna - depresator 1 1000:1 | 48,3 | 149,6 |
| cerezyna - depresator 1 100:1 | 47,3 | 150,2 |
| cerezyna - depresator 1 10:1 | 43,7 | 145,4 |
| cerezyna - depresator 1 5:1 | 45,57 | 114,5 |
| cerezyna - depresator 1 3:1 | 43,61 | 101,8 |
| cerezyna - depresator 1 1:1 | 44,37 | 73,22 |
| cerezyna - depresator 2 1000:1 | 48,28 | 146,1 |
| cerezyna - depresator 2 100:1 | 48,19 | 145,7 |
| cerezyna - depresator 2 10:1 | 43,61 | 131,4 |
| cerezyna - depresator 2 5:1 | 47,09 | 135,5 |
| cerezyna - depresator 2 3:1 | 44,31 | 113,2 |
| cerezyna - depresator 2 1:1 | 44,08 | 74,55 |

Celem dodania depresatora do surowej Cerezy było obniżenie jej temperatury zmiany fazy. Najbardziej widoczne obniżenie temperatury zmiany fazy występuje przy dodatku depresatora do Cerezy w stosunku 1:10 (zarówno w przypadku depresatora 1, jak i depresatora

2) i wynosi około 5°C – co zaznaczono poprzez pogrubienie określonych wartości w Tabeli 8. Ponadto analiza DSC pokazała, że dodatek dwóch różnych, dostępnych handlowo depresatorów daje podobny efekt. Uzyskany wynik jest mniejszy od oczekiwanego, udało się obniżyć temperaturę topnienia Cerezyne zaledwie o kilka stopni Celsjusza, a zakładano, że dodatek depresatora spowoduje obniżenie temperatury zmiany fazy przynajmniej o kilkanaście stopni. Zaobserwowano, że dodatek obu rodzajów depresatorów niekorzystnie wpływa na entalpię właściwą materiału – dochodzi do jej obniżenia, w przypadku dodania depresatora w stosunku 1:1 prawie o połowę, co jest zjawiskiem niekorzystnym, gdyż tak zmodyfikowany materiał zmiennofazowy nie jest w stanie akumulować dostatecznej ilości ciepła.

W związku z powyższym stwierdzono, że nie jest uzasadnione dodawanie depresatora do organicznych materiałów zmiennofazowych, w celu obniżenia ich temperatury przemiany fazowej.

6.3. Badanie wpływu uniepalniaczy na temperaturę zapłonu organicznych materiałów zmiennofazowych

Organiczne materiały zmiennofazowe (PCM) jako dobre akumulatory ciepła mogą znaleźć zastosowanie w budownictwie m.in. do modyfikacji przegród ścian w celu zapewnienia komfortu cieplnego w pomieszczeniach. Istotną wadą organicznych materiałów zmiennofazowych, wykluczających ich zastosowanie w budownictwie, jest to, że są to substancje palne. W związku z tym postanowiono zmodyfikować wybrane organiczne materiały zmiennofazowe poprzez dodatek do nich kilku wybranych uniepalniaczy.

6.3.1. Materiały i metody

Do badań wybrano trzy dostępne handlowo materiały zmiennofazowe: Cerezynę (C), parafinę C₁₄-C₁₇ (P) oraz Rubitherm RT22 (R). Jako uniepalniacze wybrano kilka najczęściej używanych do uniepalniania tworzyw sztucznych: Al(OH)₃, NORD-Min Deca super fine, MP Ecoret, MPYP Ecoret, Fyrol Hp-5 + grafit, Grafit + fyrol PCF LO (Tabela 9). Za pomocą analizy DSC dokonano oceny wpływu dodatku uniepalniaczy na właściwości termofizyczne organicznych materiałów zmiennofazowych oraz skuteczność ich uniepalniania przez konkretny uniepalniacz.

Tabela 9. Rodzaj i powszechne zastosowania wybranych uniepalniaczy

| Nazwa uniepalniacza | Rodzaj | Typowe zastosowania |
|---|--|--|
| ATH - Wodorotlenek glinu Al(OH) ₃ | uniepalniacz nieorganiczny | do żywic epoksydowych w elektrotechnice |
| NORD-Min Deca super fine (eter dziesięciobromodwufenylu) | uniepalniacz bromowy | dodatek do PA (poliamid) |
| Ecoret MP (Ortofosforan melaminy) | bezhalogenowy uniepalniacz azotowo-fosforowy | produkcja tworzyw sztucznych, stosowany głównie w: powłokach ogniochronnych do farb i polimerów, poliestrach nienasyconych, żywicach epoksydowych, żywicach fenolowych oraz żywicach konstrukcyjnych |
| Ecoret MPYP (Pirofosforan melaminy) | bezhalogenowy uniepalniacz azotowo-fosforowy | produkcja tworzyw sztucznych, stosowany głównie w: tworzywach termoplastycznych, nienasyconych żywicach epoksydowych i konstrukcyjnych, tkaninach, powłokach przeciwogniowych ochronnych. |
| Fyrol HF-5 (polimerowy ester fosforowy - Zastrzeżona Mieszanka Fosfor Ester) | uniepalniacz halogenowy | do pianek poliuretanowych, w budownictwie, w elektrotechnice |
| Fyrol PCF-LO (alkil fosforanowy na bazie Tris (2-chloroizopropylu) fosforanu) | uniepalniacz fosforowy | do pianek poliuretanowych, w budownictwie, w elektrotechnice |
| Grfit ekspandujący | - | do różnego rodzaju izolacji, tworzyw i powłok, jako dodatek do pokryć bitumicznych, uszczelnień przegród ogniowych, powłok ogniotrwałych, tworzyw polimerowych, elastomerów, pianek |

6.3.2. Przebieg badań

Każdy z uniepalniaczy dodawano kolejno do każdego z wybranych materiałów zmiennofazowych z udziałem wagowym: 5%, 10%, 15% oraz 20% (Tabela 10). Następnie dokonano pomiarów temperatury zapłonu oraz samozapłonu. W tym celu ogrzewano próbkę o kilka stopni, kontrolując jej temperaturę, dzięki umieszczonej w próbce termoparze, a następnie przy użyciu łuczynka sprawdzano zapalność danego materiału oraz wpływ danego uniepalniacza na przesunięcie temperatury zapłonu. Następnie w piecu, pracującym w zakresie temperatury od 30 do 1000°C, sprawdzano temperaturę samozapłonu poszczególnych prób (Rysunek 26). Za pomocą analizy DSC określono również wpływ dodatku uniepalniacza na zmianę entalpii właściwej materiału zmiennofazowego.



Rysunek 26. Od lewej mieszadło magnetyczne z termoparą, z funkcją grzania oraz piec użyty do badań, umożliwiający kontrolę temperatury

Tabela 10. Materiały zmiennofazowe modyfikowane przez wybrane uniepalniacze – udział procentowy

| Numer próbki | Badana substancja | Numer próbki | Badana substancja | Numer próbki | Badana substancja |
|--------------|--|--------------|--|--------------|--|
| 1P | Czysta Parafina | 1C | Czysta Cerezyzna | 1R | Czysty RUBITHERM |
| 2P | parafina + Al(OH) ₃ 5% | 2C | Cerezyzna + Al(OH) ₃ 5% | 2R | Rubitherm + Al(OH) ₃ 5% |
| 3P | parafina + Al(OH) ₃ 10% | 3C | Cerezyzna + Al(OH) ₃ 10% | 3R | Rubitherm + Al(OH) ₃ 10% |
| 4P | parafina + Al(OH) ₃ 15% | 4C | Cerezyzna + Al(OH) ₃ 15% | 4R | Rubitherm + Al(OH) ₃ 15% |
| 5P | parafina + Al(OH) ₃ 20% | 5C | Cerezyzna + Al(OH) ₃ 20% | 5R | Rubitherm + Al(OH) ₃ 20% |
| 6P | parafina + NORD- Min Deca super fine 5% | 6C | Cerezyzna + NORD-Min Deca super fine 5% | 6R | Rubitherm + NORD-Min Deca super fine 5% |
| 7P | parafina + NORD- Min Deca super fine 10% | 7C | Cerezyzna + NORD-Min Deca super fine 10% | 7R | Rubitherm + NORD-Min Deca super fine 10% |
| 8P | parafina + NORD- Min Deca super fine 15% | 8C | Cerezyzna + NORD-Min Deca super fine 15% | 8R | Rubitherm + NORD-Min Deca super fine 15% |

| | | | | | |
|------------|---|------------|---|------------|--|
| 9P | parafina + NORD-Min Deca super fine 20% | 9C | Cerezyna + NORD-Min Deca super fine 20% | 9R | Rubitherm + NORD-Min Deca super fine 20% |
| 10P | parafina + MP Ecoret 5% | 10C | Cerezyna + MP Ecoret 5% | 10R | Rubitherm + MP Ecoret 5% |
| 11P | parafina + MP Ecoret 10% | 11C | Cerezyna + MP Ecoret 10% | 11R | Rubitherm + MP Ecoret 10% |
| 12P | parafina + MP Ecoret 15% | 12C | Cerezyna + MP Ecoret 15% | 12R | Rubitherm + MP Ecoret 15% |
| 13P | parafina + MP Ecoret 20% | 13C | Cerezyna + MP Ecoret 20% | 13R | Rubitherm + MP Ecoret 20% |
| 14P | parafina + MPYP Ecoret 5% | 14C | Cerezyna + MPYP Ecoret 5% | 14R | Rubitherm + MPYP Ecoret 5% |
| 15P | parafina + MPYP Ecoret 10% | 15C | Cerezyna + MPYP Ecoret 10% | 15R | Rubitherm + MPYP Ecoret 10% |
| 16P | parafina + MPYP Ecoret 15% | 16C | Cerezyna + MPYP Ecoret 15% | 16R | Rubitherm + MPYP Ecoret 15% |
| 17P | parafina + MPYP Ecoret 20% | 17C | Cerezyna + MPYP Ecoret 20% | 17R | Rubitherm + MPYP Ecoret 20% |
| 18P | parafina + Fyrol Hp-5 + grafit 5% (grafit + fyrol 50%:50%) | 18C | Cerezyna + Fyrol Hp-5 + grafit 5% (grafit + fyrol 50%:50%) | 18R | Rubitherm + Fyrol Hp-5 + grafit 5% (grafit + fyrol 50%:50%) |
| 19P | parafina + Fyrol Hp-5 + grafit 10% (grafit + fyrol 50%:50%) | 19C | Cerezyna + Fyrol Hp-5 + grafit 10% (grafit + fyrol 50%:50%) | 19R | Rubitherm + Fyrol Hp-5 + grafit 10% (grafit + fyrol 50%:50%) |
| 20P | parafina + Fyrol Hp-5 + grafit 15% (grafit + fyrol 50%:50%) | 20C | Cerezyna + Fyrol Hp-5 + grafit 15% (grafit + fyrol 50%:50%) | 20R | Rubitherm + Fyrol Hp-5 + grafit 15% (grafit + fyrol 50%:50%) |
| 21P | parafina + Fyrol Hp-5 + grafit 20% (grafit + fyrol 50%:50%) | 21C | Cerezyna + Fyrol Hp-5 + grafit 20% (grafit + fyrol 50%:50%) | 21R | Rubitherm + Fyrol Hp-5 + grafit 20% (grafit + fyrol 50%:50%) |
| 22P | parafina + Grafit + fyrol PCF LO 80%:20% (5%) | 22C | Cerezyna + Grafit + fyrol PCF LO 80%:20% (5%) | 22R | Rubitherm + Grafit + fyrol PCF LO 80%:20% (5%) |
| 23P | parafina + Grafit + fyrol PCF LO 80%:20% (10%) | 23C | Cerezyna + Grafit + fyrol PCF LO 80%:20% (10%) | 23R | Rubitherm + Grafit + fyrol PCF LO 80%:20% (10%) |
| 24P | parafina + Grafit + fyrol PCF LO 80%:20% (15%) | 24C | Cerezyna + Grafit + fyrol PCF LO 80%:20% (15%) | 24R | Rubitherm + Grafit + fyrol PCF LO 80%:20% (15%) |
| 25P | parafina + Grafit + fyrol PCF LO 80%:20% (20%) | 25C | Cerezyna + Grafit + fyrol PCF LO 80%:20% (20%) | 25R | Rubitherm + Grafit + fyrol PCF LO 80%:20% (20%) |

6.3.3. Wyniki i wnioski

W Tabeli 11 przedstawiono wyniki przeprowadzonych badań, podano temperaturę zapłonu/samozapłonu oraz entalpię właściwą dla badanych prób materiałów zmiennofazowych z dodatkiem konkretnego uniepalniacza o odpowiednim udziale procentowym. Z przeprowadzonych badań wynika, że czysta Parafina C₁₄-C₁₇ zapala się przy 120°C, a do jej samozapłonu dochodzi przy temperaturze równej 290°C. Temperatura zapłonu dla czystej Cerezyny wynosi ponad 320°C, natomiast temperatura samozapłonu ponad 420°C. Czysty

Rubitherm RT22 zapala się w temperaturze 180°C, a do samozapłonu dochodzi przy temperaturze równej 260°C.

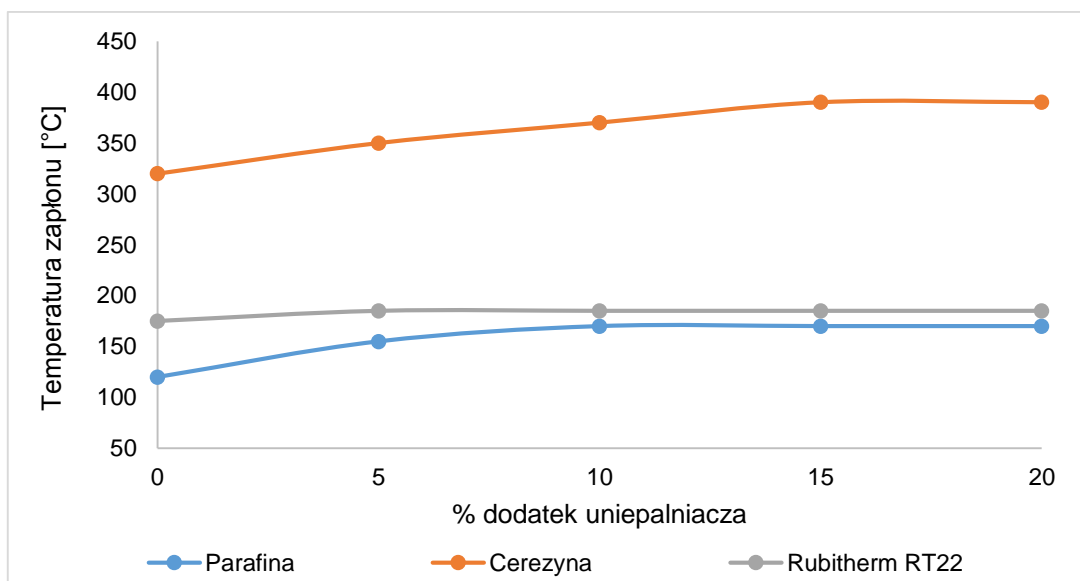
Tabela 11. Wyznaczone wartości temperatury zapłonu i samozapłonu badanych PCM z dodatkiem określonego udziału uniepalniaczy

| Próba | Badana substancja | Zapłon [°C] | Samozapłon [°C] | Entalpia właściwa h [kJ/kg] |
|------------|---|-------------|-----------------|-----------------------------|
| 1P | Czysta parafina | 120 | 290 | 130,7 |
| 2P | parafina + Al(OH) ₃ 5% | 155 | 320 | 128,7 |
| 3P | parafina + Al(OH) ₃ 10% | 170 | 330 | 122,5 |
| 4P | parafina + Al(OH) ₃ 15% | 170 | 330 | 104,9 |
| 5P | parafina + Al(OH) ₃ 20% | 165 | 330 | 76,5 |
| 6P | parafina + NORD-Min Deca super fine 5% | 150 | 340 | 25,18 |
| 7P | parafina + NORD-Min Deca super fine 10% | 150 | 330 | 54,96 |
| 8P | parafina + NORD-Min Deca super fine 15% | 145 | 340 | 98,16 |
| 9P | parafina + NORD-Min Deca super fine 20% | 145 | 360 | 38,69 |
| 10P | parafina + MP Ecoret 5% | 130 | 340 | 98,02 |
| 11P | parafina + MP Ecoret 10% | 130 | 350 | 99,19 |
| 12P | parafina + MP Ecoret 15% | 120 | 350 | 89,7 |
| 13P | parafina + MP Ecoret 20% | 120 | 360 | 57,55 |
| 14P | parafina + MPYP Ecoret 5% | 130 | 320 | 106 |
| 15P | parafina + MPYP Ecoret 10% | 150 | 320 | 112,3 |
| 16P | parafina + MPYP Ecoret 15% | 155 | 320 | 54,43 |
| 17P | parafina + MPYP Ecoret 20% | 135 | 330 | 66,8 |
| 18P | parafina + Fyrol Hp-5 + grafit 5% (grafit + fyrol 50%:50%) | 150 | 320 | 96,06 |
| 19P | parafina + Fyrol Hp-5 + grafit 10% (grafit + fyrol 50%:50%) | 150 | 330 | 34,26 |
| 20P | parafina + Fyrol Hp-5 + grafit 15% (grafit + fyrol 50%:50%) | 145 | 350 | 44,4 |
| 21P | parafina + Fyrol Hp-5 + grafit 20% (grafit + fyrol 50%:50%) | 145 | 340 | 29,55 |
| 22P | parafina + Grafit + fyrol PCF LO 80%:20% (5%) | 150 | 310 | 101 |
| 23P | parafina + Grafit + fyrol PCF LO 80%:20% (10%) | 150 | 340 | 53,11 |
| 24P | parafina + Grafit + fyrol PCF LO 80%:20% (15%) | 160 | 350 | 102 |
| 25P | parafina + Grafit + fyrol PCF LO 80%:20% (20%) | 160 | 350 | 57,16 |
| 1C | Czysta cerezyna | 320 | 420 | 148,8 |
| 2C | Cerezyna + Al(OH) ₃ 5% | 350 | 420 | 145,9 |
| 3C | Cerezyna + Al(OH) ₃ 10% | 370 | 420 | 137,8 |
| 4C | Cerezyna + Al(OH) ₃ 15% | 390 | 430 | 140,4 |
| 5C | Cerezyna + Al(OH) ₃ 20% | 390 | 430 | 139,8 |
| 6C | Cerezyna + NORD-Min Deca super fine 5% | 400 | 460 | 135 |
| 7C | Cerezyna + NORD-Min Deca super fine 10% | 400 | 440 | 134,6 |
| 8C | Cerezyna + NORD-Min Deca super fine 15% | 390 | 450 | 149,6 |

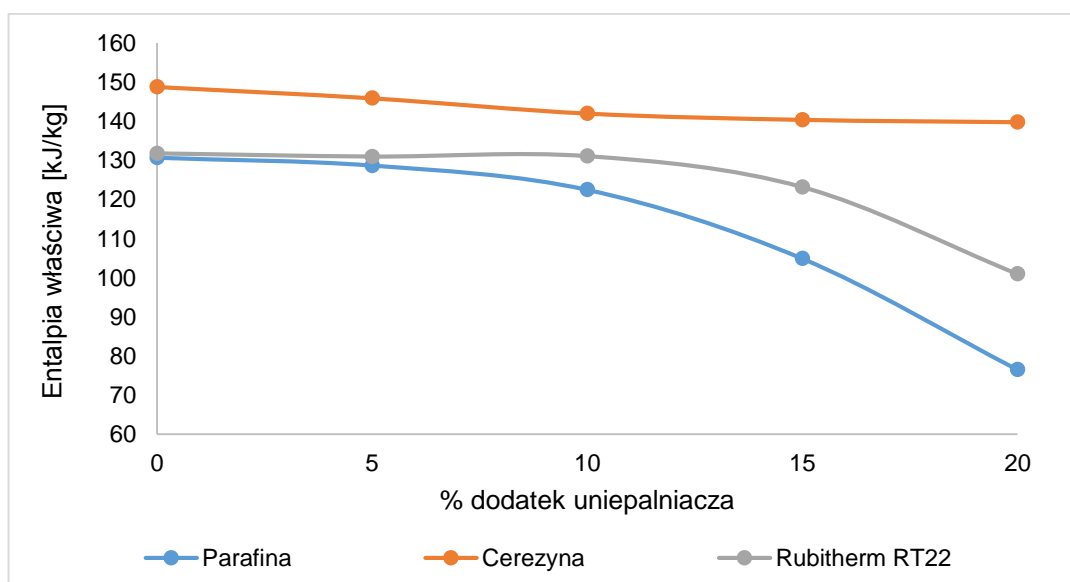
| | | | | |
|------------|--|------------|------------|--------------|
| 9C | Cerezyna + NORD-Min Deca super fine 20% | 380 | 450 | 142,6 |
| 10C | Cerezyna + MP Ecoret 5% | 360 | 390 | 117,8 |
| 11C | Cerezyna + MP Ecoret 10% | 360 | 390 | 117,8 |
| 12C | Cerezyna + MP Ecoret 15% | 360 | 390 | 121,6 |
| 13C | Cerezyna + MP Ecoret 20% | 360 | 440 | 107,6 |
| 14C | Cerezyna + MPYP Ecoret 5% | 300 | 410 | 142,5 |
| 15C | Cerezyna + MPYP Ecoret 10% | 320 | 420 | 121,9 |
| 16C | Cerezyna + MPYP Ecoret 15% | 320 | 360 | 125,6 |
| 17C | Cerezyna + MPYP Ecoret 20% | 340 | 360 | 113,4 |
| 18C | Cerezyna + Fyrol Hp-5 + grafit 50%:50% (5%) (grafit + fyrol 50%:50%) | 340 | 360 | 202,1 |
| 19C | Cerezyna + Fyrol Hp-5 + grafit 10% (grafit + fyrol 50%:50%) | 350 | 360 | 142,5 |
| 20C | Cerezyna + Fyrol Hp-5 + grafit 15% (grafit + fyrol 50%:50%) | 350 | 380 | 169,1 |
| 21C | Cerezyna + Fyrol Hp-5 + grafit 20% (grafit + fyrol 50%:50%) | 340 | 380 | 399,2 |
| 22C | Cerezyna + Grafit + fyrol PCF LO 80%:20% (5%) | 350 | 380 | 142,8 |
| 23C | Cerezyna + Grafit + fyrol PCF LO 80%:20% (10%) | 350 | 360 | 146,1 |
| 24C | Cerezyna + Grafit + fyrol PCF LO 80%:20% (15%) | 350 | 360 | 146,1 |
| 25C | Cerezyna + Grafit + fyrol PCF LO 80%:20% (20%) | 350 | 360 | 147,5 |
| 1R | Czysty RUBITHERM | 180 | 260 | 132,8 |
| 2R | Rubitherm + Al(OH) ₃ 5% | 190 | 250 | 97,89 |
| 3R | Rubitherm + Al(OH) ₃ 10% | 200 | 270 | 131,1 |
| 4R | Rubitherm + Al(OH) ₃ 15% | 200 | 270 | 123,2 |
| 5R | Rubitherm + Al(OH) ₃ 20% | 220 | 250 | 101 |
| 6R | Rubitherm + NORD-Min Deca super fine 5% | 220 | 280 | 127,6 |
| 7R | Rubitherm + NORD-Min Deca super fine 10% | 220 | 280 | 127,3 |
| 8R | Rubitherm + NORD-Min Deca super fine 15% | 240 | 290 | 119,8 |
| 9R | Rubitherm + NORD-Min Deca super fine 20% | 240 | 280 | 123,2 |
| 10R | Rubitherm + MP Ecoret 5% | 220 | 270 | 133,2 |
| 11R | Rubitherm + MP Ecoret 10% | 220 | 270 | 128,1 |
| 12R | Rubitherm + MP Ecoret 15% | 220 | 280 | 116,9 |
| 13R | Rubitherm + MP Ecoret 20% | 240 | 280 | 85,07 |
| 14R | Rubitherm + MPYP Ecoret 5% | 230 | 270 | 131,2 |
| 15R | Rubitherm + MPYP Ecoret 10% | 240 | 270 | 130,6 |
| 16R | Rubitherm + MPYP Ecoret 15% | 230 | 270 | 95,94 |
| 17R | Rubitherm + MPYP Ecoret 20% | 240 | 320 | 114,1 |
| 18R | Rubitherm + Fyrol Hp-5 + grafit 5% (grafit + fyrol 50%:50%) | 220 | 280 | 62,91 |
| 19R | Rubitherm + Fyrol Hp-5 + grafit 10% (grafit + fyrol 50%:50%) | 220 | 280 | 48,31 |
| 20R | Rubitherm + Fyrol Hp-5 + grafit 15% (grafit + fyrol 50%:50%) | 230 | 280 | 39,91 |
| 21R | Rubitherm + Fyrol Hp-5 + grafit 20% (grafit + fyrol 50%:50%) | 240 | 290 | 34,3 |
| 22R | Rubitherm + Grafit + fyrol PCF LO 80%:20% (5%) | 240 | 290 | 91,72 |

| | | | | |
|------------|--|-----|-----|-------|
| 23R | Rubitherm + Grafit + fyrol PCF LO 80%:20% (10%) | 230 | 300 | 82,9 |
| 24R | Rubitherm + Grafit + fyrol PCF LO 80%:20% (15%) | 230 | 300 | 57,25 |
| 25R | Rubitherm + Grafit + fyrol PCF LO 80%:20% (20%) | 230 | 300 | 39,79 |

Na Rysunkach 27 i 28 przedstawiono przykładowe wyniki zależności temperatury zapłonu od dodatku % niepalniacza oraz entalpii właściwej od dodatku % niepalniacza na przykładzie $Al(OH)_3$ dla każdego z badanych materiałów zmiennofazowych.

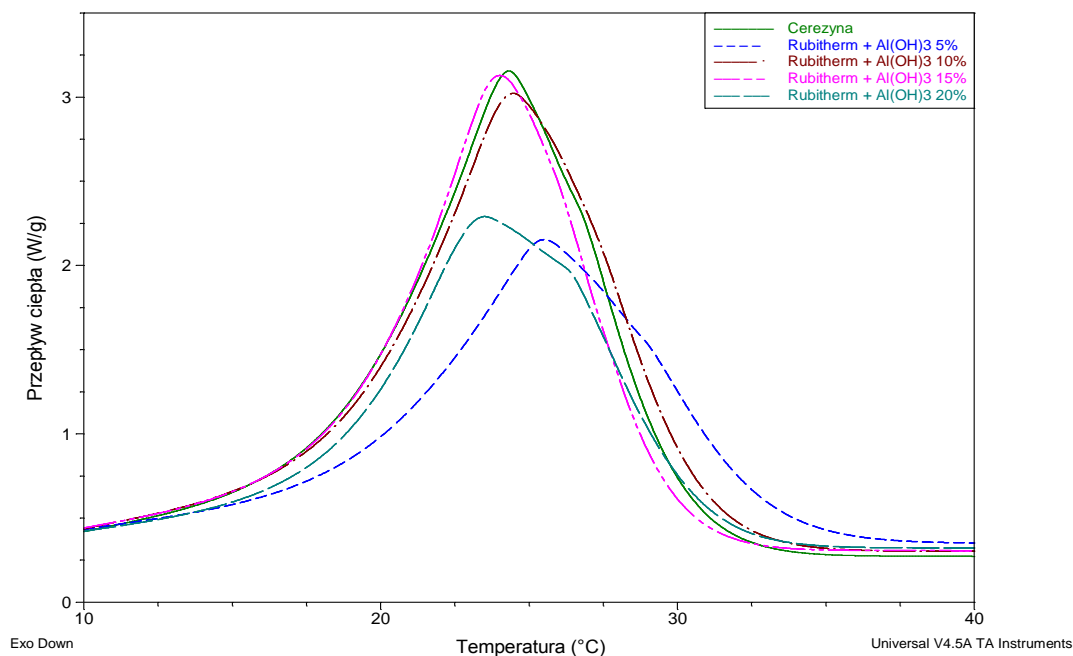


Rysunek 27. Zależność temperatury zapłonu wybranych do badań PCM od % udziału niepalniacza na przykładzie $Al(OH)_3$

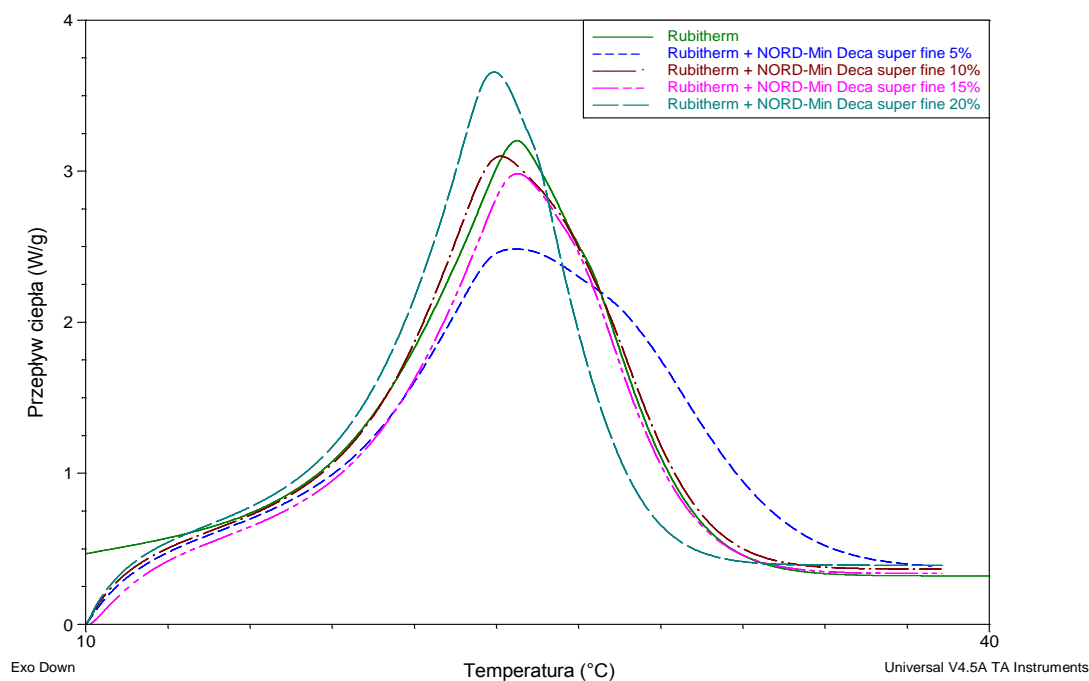


Rysunek 28. Zależność entalpii właściwej wybranych do badań PCM od % udziału niepalniacza na przykładzie $Al(OH)_3$

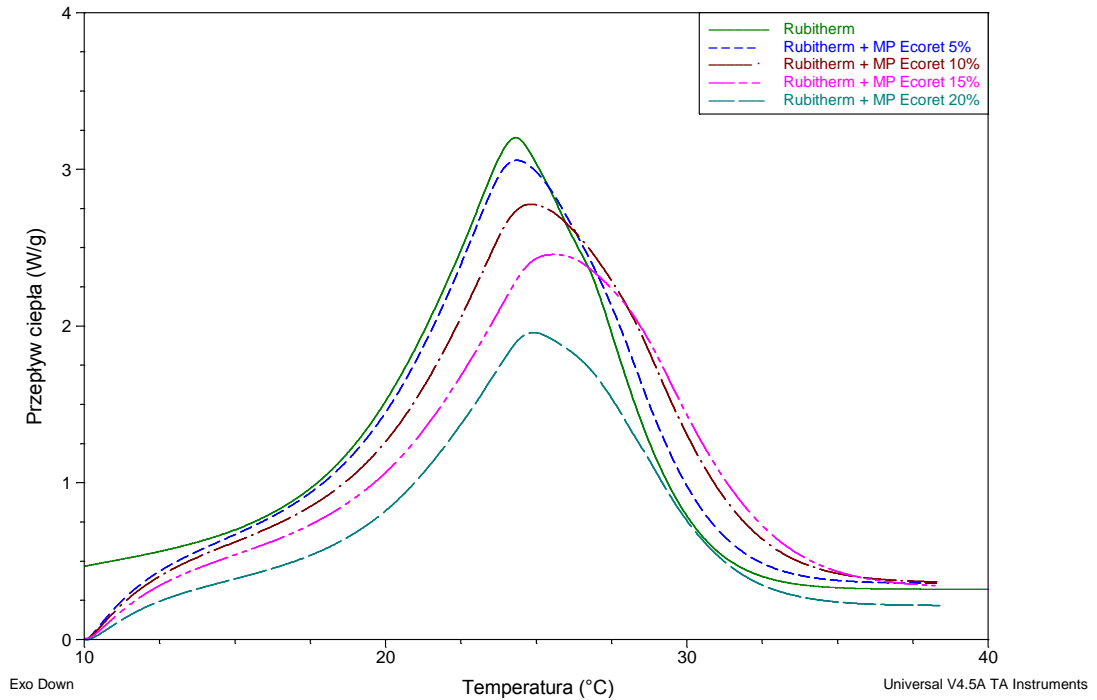
Przykładowe wyniki badań otrzymane metodą skaningowej kalorymetrii różnicowej dla Rubitherm'u RT22 z dodatkiem uniepalniaczy przedstawiono na Rysunkach 29 – 34, pozostałe wyniki badań dołączono do niniejszej pracy w Załączniku A.



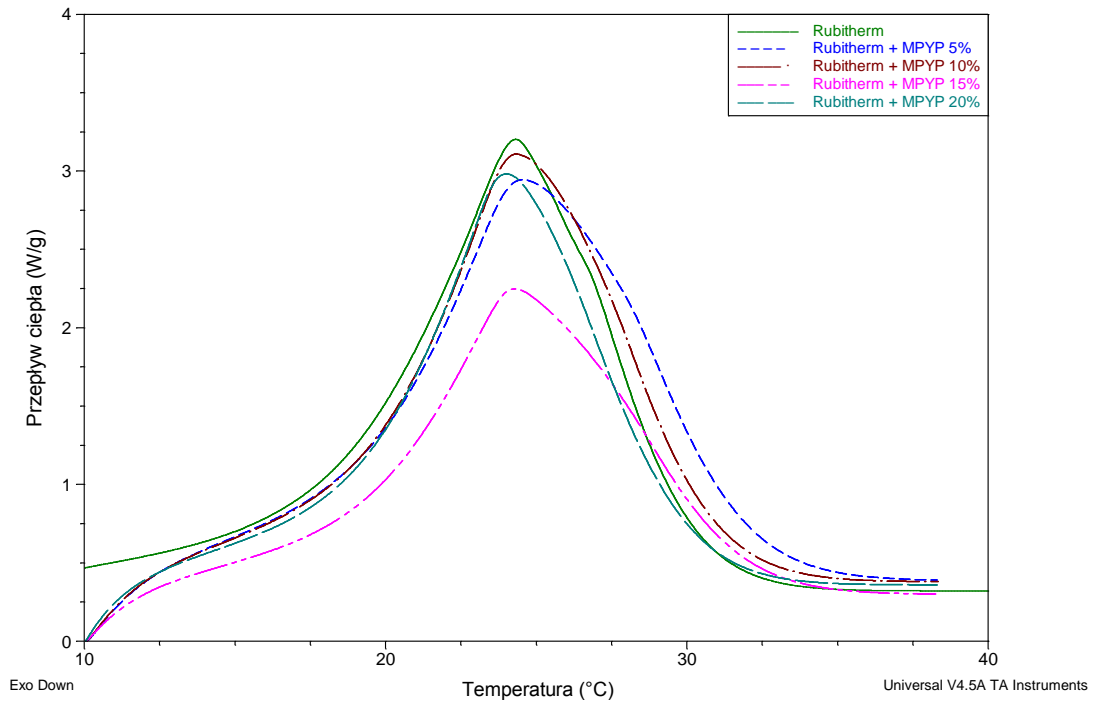
Rysunek 29. Krzywe DSC dla Rubitherm'u z dodatkiem $Al(OH)_3$



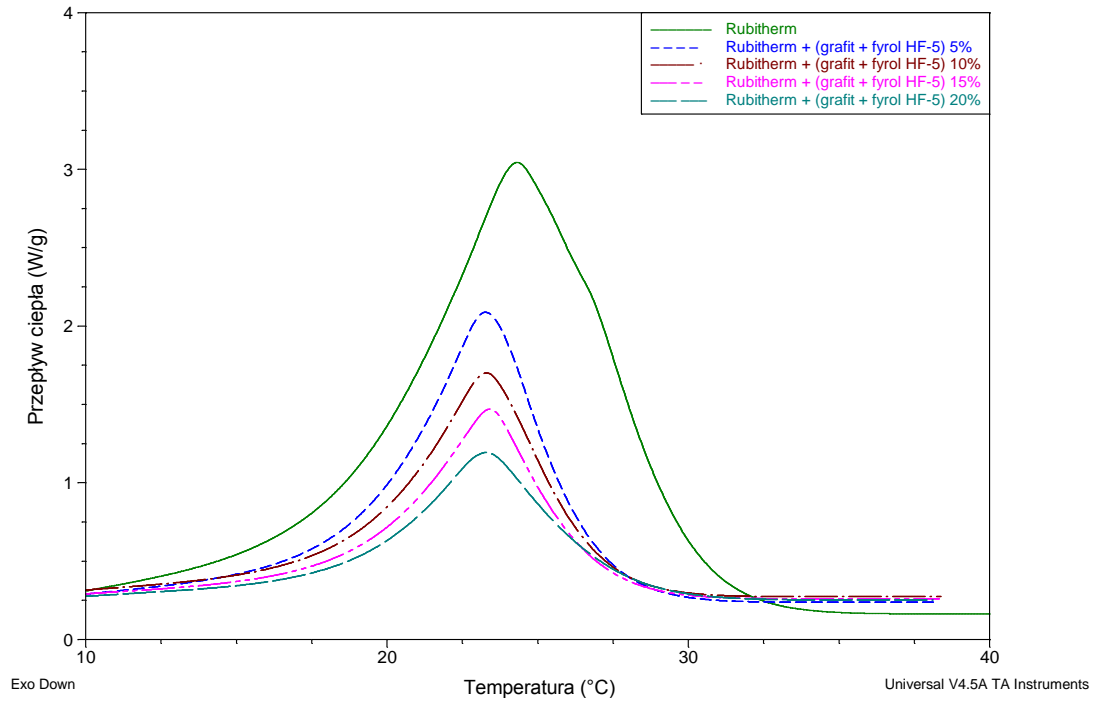
Rysunek 30. Krzywe DSC dla Rubitherm'u z dodatkiem NORD-Min Deca super fine



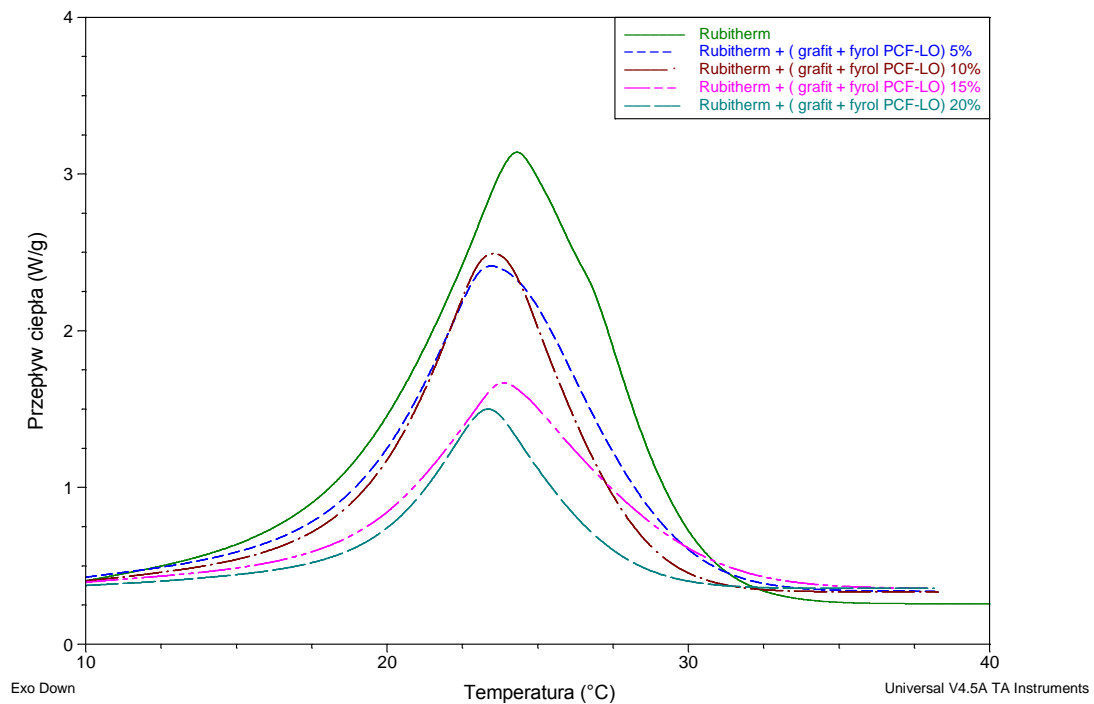
Rysunek 31. Krzywe DSC dla Rubitherm'u z dodatkiem MP Ecoret



Rysunek 32. Krzywe DSC dla Rubitherm'u z dodatkiem MPYP Ecoret



Rysunek 33. Krzywe DSC dla Rubitherm'u z dodatkiem grafit + fyrol HF-5



Rysunek 34. Krzywe DSC dla Rubitherm'u z dodatkiem grafit + fyrol PCF-LO

Z analizy Tabeli 11 oraz Rysunków 27 i 28 wynika, że w większości przypadków dodanie uniepalniacza podwyższyło temperaturę zapłonu i samozapłonu modyfikowanych materiałów zmiennofazowych. Ponieważ użyte uniepalniacze mają postać ciała stałego lub cieczy, przygotowanie prób do analizy DSC było bardzo trudne oraz nie zawsze udało się pobrać materiał o składzie odpowiadającym składowi badanej próby (szczególnie jeśli chodzi o płynne materiały zmiennofazowe, gdzie zastosowany uniepalniacz opadał na dno naczynia). W większości przypadków zaobserwowano zależność: im więcej dodatku uniepalniacza do PCM, tym mniejsza jego entalpia właściwa (Rysunki 29 – 34). Zmiana ta jest niekorzystna, gdyż taki materiał zmiennofazowy o obniżonej entalpii właściwej nie będzie spełniał swoich funkcji w oczekiwany sposób, nie jest w stanie akumulować tyle ciepła, ile mógłby bez modyfikacji.

Z zastosowanych uniepalniaczy najlepszy w celu uniepalnienia parafiny okazał się wodorotlenek glinu, już 5% jego dodatek pozwolił na obniżenie temperatury zapłonu i samozapłonu o 30°C. Natomiast większe ilości dodatku $\text{Al}(\text{OH})_3$: 10, 15, 20% obniżyły temperaturę zapłonu o około 50°C, natomiast nie wpłynęły na temperaturę samozapłonu. Wystarczający jest już dodatek 10% $\text{Al}(\text{OH})_3$, gdyż pozwala na znaczne podwyższenie temperatury zapłonu, a nie wpływa istotnie na obniżenie entalpii właściwej PCM. Dodatek kolejnego uniepalniacza NORD-Min Deca super fine nie wpłynął istotnie na podwyższenie temperatury zapłonu, już przy temperaturze 130°C opary zapalały się. Z kolei temperaturę samozapłonu udało się podwyższyć o około 30°C we wszystkich badanych próbach dla parafiny, niezależnie od stosunku wagowego dodanego uniepalniacza. Podobne wyniki otrzymano dla uniepalniacza MP Ecoret, który nie wpłynął znacząco na temperaturę zapłonu parafiny, natomiast podwyższył o około 45°C temperaturę samozapłonu parafiny. MPYP Ecoret podwyższył temperaturę zapłonu jak i samozapłonu parafiny o około 20°C. Fyrol Hp-5 + grafit oraz Grafit + fyrol PCF LO w stosunku 80%:20% podwyższył temperaturę zapłonu o około 30°C, a samozapłonu o około 50°C. Biorąc pod uwagę wpływ danego uniepalniacza na entalpię właściwą zmodyfikowanej nim parafiny nie zaobserwowano jednoznacznej zależności, jedynie w przypadku wodorotlenku glinu stwierdzono, że jego dodatek nie wpływa istotnie na tą właściwość badanego materiału.

Dla Cerezyiny w większości przypadków dodanie uniepalniacza podwyższyło temperaturę zapłonu i samozapłonu. Z zastosowanych uniepalniaczy najlepszy w tym przypadku okazał się NORD-Min Deca super fine, już jego 5% dodatek pozwolił na obniżenie temperatury zapłonu i samozapłonu o 30°C, a jego 15% dodatek nawet o 70°C. Uniepalniacz ten pozwolił również na podwyższenie temperatury samozapłonu w każdym przypadku o około 30°C. Pozostałe uniepalniacze podobnie wpłynęły na uniepalnianie Cerezyiny i w każdym przypadku spowodowały wzrost temperatury zapłonu/samozapłonu o około 30°C. Entalpia właściwa Cerezyiny nie została w istotny sposób obniżona w wyniku zastosowania uniepalniaczy.

Dodatek uniepalniacza do Rubitherm'u RT22 spowodował podwyższenie temperatury zapłonu i samozapłonu. Z zastosowanych uniepalniaczy najlepszy w celu uniepalnienia Rubitherm'u okazał się NORD-Min Deca super fine oraz MPYP Ecoret, których dodatek pozwolił

na obniżenie temperatury zapłonu i samozapłonu o około 40, 50°C. Uniepalniacze te również pozwoliły na podwyższenie temperatury samozapłonu w każdym przypadku o około 30, 40°C. Pozostałe uniepalniacze podobnie wpłynęły na uniepalnianie Rubitherm'u RT22 i w każdym przypadku spowodowały wzrost temperatury zapłonu/samozapłonu o około 30°C.

7. Badania eksperymentalne układów modyfikowanych materiałami zmiennofazowymi

Główne potencjalne możliwości wykorzystania materiałów zmiennofazowych (PCM), będące przedmiotem przedstawionych w niniejszej pracy badań eksperymentalnych obejmują:

- akumulację ciepła w instalacjach, wykorzystujących odnawialne źródła energii, w szczególności energię promieniowania słonecznego (moduły fotowoltaiczne) – rozwiązanie to zostało zaproponowane ze względu na to, że moduły PV nagrzewają się do bardzo wysokiej temperatury, a przez to spada sprawność konwersji fotowoltaicznej. Modyfikacja modułu PV za pomocą materiału akumulującego ciepło ma za zadanie stabilizację temperatury pracy ogniwa na optymalnym poziomie, a co za tym idzie podniesie jego sprawności,
- akumulację ciepła w elementach konstrukcyjnych budynku – modyfikacja przegród ścian budynków za pomocą PCM ma na celu zapewnienie komfortu cieplnego użytkownikom, zastosowanie odpowiedniego materiału zmiennofazowego, pozwoli w ciągu dnia akumulować ciepło, a w nocy oddawać je do otoczenia,
- stabilizację temperatury artykułów spożywczych – modyfikacja pojemników do przechowywania lub transportu artykułów spożywczych za pomocą PCM o odpowiedniej temperaturze zmiany fazy pozwoli na zapewnienie odpowiednio niskiej temperatury przechowywanych w nich produktów spożywczych, co jest istotne jeżeli chodzi o produkty szybko psujące się lub takie, których przechowywanie wymaga niskiej temperatury,
- stabilizację temperatury nawierzchni drogowych – rozwiązanie to zostało zaproponowane ze względu na to, że droga asfaltowa w upalne dni nagrzewa się do bardzo wysokiej temperatury, przez to nawierzchnia topi się, co z kolei jest bezpośrednią przyczyną powstawania kolein i niszczenia wierzchniej warstwy drogi; akumulacja ciepła przez materiał PCM dodany do asfaltu być może okaże się skutecznym rozwiązaniem tego problemu pod warunkiem spełnienia wymaganych parametrów wytrzymałościowych,
- stabilizację temperatury w zbiorniku na ciepłą wodę użytkową (c.w.u.) na określonym poziomie – modyfikacja zbiorników na ciepłą wodę użytkową materiałami zmiennofazowymi ma na celu utrzymanie jak najdłużej odpowiednio wysokiej temperatury wody w zbiorniku; pozwoli to zminimalizować zużycie energii elektrycznej, wykorzystywanej przez układy, których zadaniem jest dogrzewanie wody w zbiorniku c.w.u.

Badania możliwości zastosowania materiałów zmiennofazowych w wyżej wymienionych obszarach poprzedzono studiami literaturowymi oraz analizą teoretyczną zagadnienia, co przedstawiono w Rozdziale 2 niniejszej pracy.

7.1. Badania możliwości wykorzystania materiałów zmiennofazowych do modyfikowania modułów fotowoltaicznych

Znaczna część strat konwersji energii związana jest ze wzrostem temperatury modułu PV. Celem modyfikacji modułu PV za pomocą materiału zmiennofazowego jest utrzymanie temperatury modułu PV na optymalnym poziomie jego pracy. W związku z tym przedstawiono możliwość wykorzystania PCM do obioru ciepła od modułu fotowoltaicznego.

7.1.1. Materiały i metody

Badania eksperymentalne zostały przeprowadzone z użyciem kilku zaprojektowanych i skonstruowanych systemów PV/PCM, które składały się z modułów, wykonanych z krystalicznego krzemu, zmodyfikowanych warstwą odpowiedniego PCM, przylegającą do tylnej powierzchni modułu. Kolejne z przygotowanych stanowisk badawczych modyfikowano przez zastosowanie wielowarstwowego układu odbioru ciepła od modułu fotowoltaiczno-termicznego z systemem chłodzenia wodą. Zmodyfikowano różne moduły fotowoltaiczne przy użyciu wybranych materiałów zmiennofazowych. Określono charakterystyki prądowo-napięciowe tych modułów bez materiału zmiennofazowego (PV) i z warstwą PCM (PV/PCM) oraz dla różnych opcji wielowarstwowego układu odbioru ciepła. Dla wszystkich konfiguracji, wykonano analogiczne pomiary. W dalszej części pracy przedstawiono i porównano wyniki.

W Tabeli 12 przedstawiono badane moduły PV oraz materiały zmiennofazowe, jakimi je modyfikowano. Parametry termofizyczne, użytych do modyfikacji modułów PV, materiałów zmiennofazowych przedstawiono w Tabeli 4, w Rozdziale 5.2. W Tabeli 13 przedstawiono parametry wybranych modułów PV w warunkach standardowych ($E=1000\text{W/m}^2$; $t=25^\circ\text{C}$), podane przez producentów.

Tabela 12. Modyfikowane moduły PV ze wskazaniem użytych materiałów do ich modyfikacji

| Numer modułu | Nazwa modułu | Materiał zmiennofazowy |
|--------------|---------------------------------------|--|
| 1 | „Solarwatt” typ ASE-100-DGL-SM | Rubitherm RT 22 |
| 2 | „GreenTech SOLAR ENERGY” typ GT-70PBX | Cerezyna |
| 3 | „MW Green Power” typ MWG-30 | siarczan amonu żelaza (III) dwunastowodny (sól 1) oraz chlorek żelaza (III) sześciowodny (sól 2) |
| 4 | Moduł „Celline” typ CL010-12 | Cerezyna, parafina t.t. 42-44, Rubitherm RT22 – w różnych konfiguracjach |

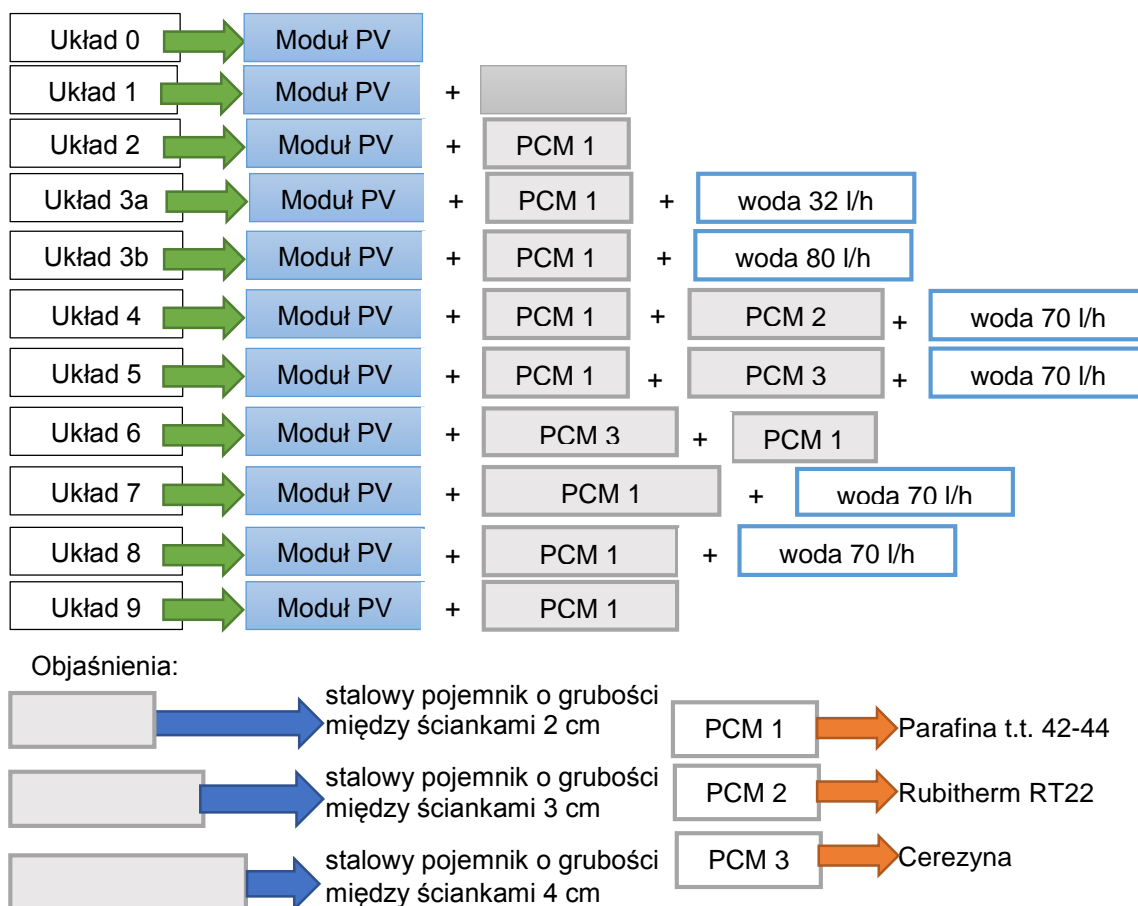
Tabela 13. Parametry badanych modułów fotowoltaicznych w warunkach standardowych (STC)

| Numer i typ modułu | Moduł 1: GT-70PBX | Moduł 2: ASE-100-DGL-SM | Moduł 3: MWG-30 | Moduł 4: CL010-12 |
|--|-------------------|-------------------------|-----------------|-------------------|
| Punkt mocy maksymalnej (P_{max}) [W] | 70 | 95 | 30 | 10 |
| Natężenie prądu w punkcie mocy maksymalnej (I_{mpp}) [A] | 4,09 | 2,7 | 1,71 | 0,57 |
| Napięcie w punkcie mocy maksymalnej (V_{mpp}) [V] | 17,13 | 35 | 17,49 | 17,5 |
| Prąd zwarcia (I_{sc}) [A] | 4,37 | 2,75 | 1,83 | 0,63 |
| Napięcie otwartego obwodu (V_{oc}) [V] | 21,63 | 43 | 21,67 | 22 |
| Powierzchnia [m^2] | 0,75 | 0,53 | 0,28 | 0,069 |

7.1.2. Przebieg badań

Moduł 1 zmodyfikowano przez pokrycie jego tylnej powierzchni warstwą materiału zmiennofazowego (Rubitherm RT22) o grubości 0,01 m, natomiast Moduł 2 zmodyfikowano przez nałożenie na jego tylną powierzchnię 0,015 m warstwy Cerezy. Moduł 3 zmodyfikowano przez pokrycie jego tylnej powierzchni warstwą materiału PCM (sól 1) o grubości 0,02 m, następnie do kolejnych pomiarów, w celu porównania, zamiast soli 1 użyto sól 2 o takiej samej grubości.

Moduł 4 zmodyfikowano przy użyciu trzech różnych materiałów zmiennofazowych w różnych konfiguracjach (Rysunek 35). Czysty moduł 4 (Układ 0) zmodyfikowano przez pokrycie jego tylnej powierzchni warstwą PCM o grubości 0,02 m. W tym celu zaprojektowano i skonstruowano pojemnik o odpowiednich wymiarach (0,245 m x 0,021 m x 0,3 m) wykonany ze stali nierdzewnej, który też jest jednocześnie radiatorem odprowadzającym ciepło z układu (Układ 1). Odpowiednio dobrany materiał zmiennofazowy został umieszczony w pojemniku ze stali nierdzewnej, a następnie cały układ został przymocowany do modułu PV (Układ 2). Następnie układ ten zmodyfikowano przez umieszczenie dodatkowo w warstwie materiału zmiennofazowego układu chłodzącego, wykonanego w formie stalowej wężownicy z możliwością regulacji przepływu czynnika (wody) (Układy 3a i 3b). Następnie modyfikowano system PV/PCM stosując różne rozwiązania PCM + chłodzenie (Układy 4, 5, 6, 7, 8 i 9), w tym, przy zastosowaniu stalowych pojemników o odległości między ściankami 3 cm i 4 cm. Wszystkie konstrukcje układu do modyfikacji Modułu 4 przedstawiono na Rysunku 35, a etapy ich konstruowania na Rysunku 40.

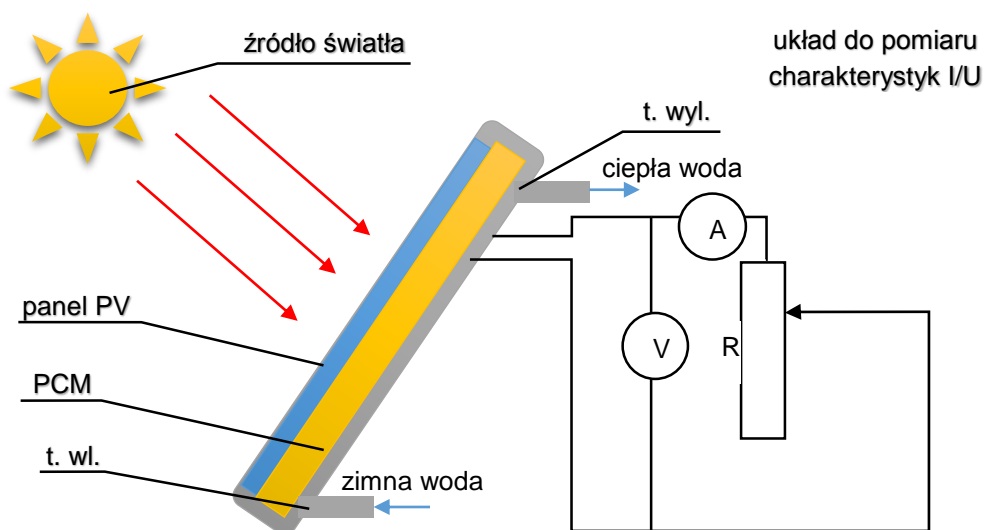


Rysunek 35. Różne opcje modyfikacji Modułu 4

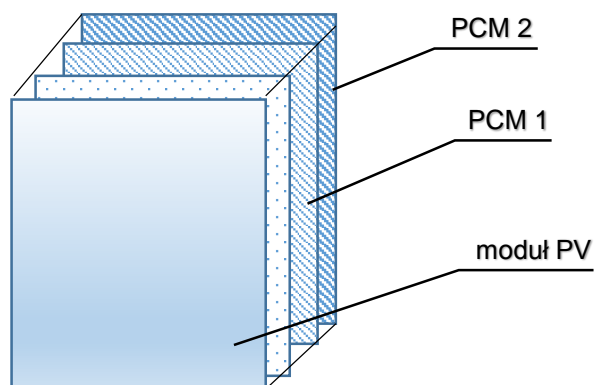
W celu określenia charakterystyk prądowo – napięciowych modułów i ich sprawności przeprowadzono badania w warunkach naturalnego oświetlenia w Gdańsku, dla Modułów 1 i 2: na początku kwietnia 2014 roku przy natężeniu promieniowania 900 – 1100 W/m², dla Modułu 3: w okresie maj – sierpień 2015 roku przy natężeniu promieniowania w zakresie 900 – 1300 W/m² oraz dla Modułu 4: na hali Katedry Aparatury i Maszynoznawstwa Chemicznego PG w warunkach sztucznego oświetlenia za pomocą symulatora słonecznego o mocy 8 kW firmy Gunt, przy natężeniu promieniowania w zakresie 1000 W/m² ± 5% w okresie od marca do czerwca 2016 roku.

Dokonano pomiarów dla każdego z modułów bez warstwy materiału zmienno fazowego, a następnie dla modułów zmodyfikowanych określonym materiałem zmienno fazowym o odpowiedniej grubości (Moduły 1 – 3). W przypadku Modułu 4, gdzie zastosowano wielowarstwowy układ odbioru ciepła, najpierw dokonano pomiarów dla modułu bez warstwy materiału zmienno fazowego (Układ 0) – zarówno przy temperaturze modułu równej 25°C jak i 70°C (oświetlonego), a następnie dla każdego z przygotowanych układów (Układy 1 – 9). Ponadto mierzono szybkość przyrostu temperatury obciążonego oświetlonego modułu PV dla różnych konfiguracji. Na końcu zestawiono i porównano wszystkie wyniki. Schemat stanowiska pomiarowego przedstawiono na Rysunku 36, schemat wielowarstwowego odbioru ciepła od

modułu PV przedstawiono na Rysunku 37, a wykonane stanowiska pomiarowe na Rysunkach 38, 39 i 41.



Rysunek 36. Ogólny schemat stanowiska pomiarowego PV/PCM



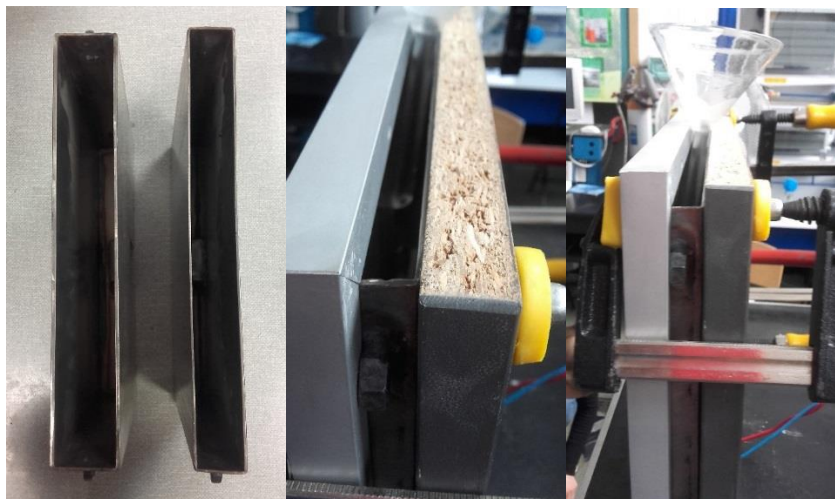
Rysunek 37. Schemat wielowarstwowego układu odbioru ciepła od modułu PV, który zaprojektowano dla Modułu 4



Rysunek 38. Przykładowe stanowiska pomiarowe – Moduł 2 i 3



Rysunek 39. Wygląd zmodyfikowanego Modułu 3



Rysunek 40. Etapy przygotowania stanowiska pomiarowego dla Modułu 4



Rysunek 41. Stanowisko pomiarowe – Moduł 4

7.1.3. Wyniki i wnioski

Określono charakterystyki prądowo-napięciowe modułów modyfikowanych oraz niemodyfikowanych odpowiednimi materiałami zmiennofazowymi, które pozwalają określić najważniejsze parametry pracy modułu słonecznego: prąd zwarcia I_{SC} , napięcie obwodu otwartego U_{OC} , moc maksymalną P_{max} . Na podstawie uzyskanych danych można obliczyć inne ważne parametry takie jak: współczynnik wypełnienia charakterystyki FF oraz sprawność ogniwa η . Najważniejsze parametry badanych modułów przed i po modyfikacjach przedstawiono w Tabeli 14 (dla Modułów 1-3) oraz w Tabeli 15 (dla Modułu 4).

Tabela 14. Parametry badanych Modułów 1-3 bez PCM i z PCM

| Parametr | Moduł 1: GT-70PBX | | Moduł 2: ASE-100-DGL- SM | | Moduł 3: CL010-12 | | |
|---|----------------------|----------|--------------------------------|----------|----------------------|-------------------|-------------------|
| | bez PCM | z PCM | bez PCM | z PCM | bez PCM | z PCM Sól 1 | z PCM Sól 2 |
| Prąd zwarcia (I_{sc}) [A] | 4,14 | 4,15 | 3,03 | 3,13 | 2,32 | 2,19 | 2,26 |
| Napięcie otwartego obwodu (U_{oc}) [V] | 20,3 | 20,2 | 37,7 | 37,4 | 19,5 | 20,6 | 19,9 |
| Punkt mocy maksymalnej (P_{max}) [W] | 58 | 57 | 84 | 82 | 30,65 | 32,68 | 33,48 |
| Współczynnik wypełnienia charakterystyki FF | 0,68 | 0,67 | 0,74 | 0,7 | 0,67 | 0,72 | 0,74 |
| Sprawność η [%] | 10,6 | 10,15 | 10,78 | 10,48 | 9,92 | 10,6 | 10,84 |

Wartość sprawności konwersji fotowoltaicznej badanych modułów PV została obliczona na podstawie wartości maksymalnej mocy wyjściowej wg wzoru (21):

$$\eta_{PV} = \frac{I_{MPP} \cdot U_{MPP}}{E \cdot S_C} \cdot 100\% \quad (21)$$

gdzie:

I_{MPP} – wartość natężenie prądu w punkcie maksymalnej mocy,

U_{MPP} – napięcie, odpowiadające położeniu punktu maksymalnej mocy,

E – natężenie promieniowania [W/m^2],

S_C – powierzchnia modułu PV.

Współczynnik wypełnienia charakterystyki (FF), określający jakość modułu PV obliczono wg poniższego wzoru:

$$FF = \frac{U_{MPP} \cdot I_{MPP}}{U_{OC} \cdot I_{SC}} \quad (22)$$

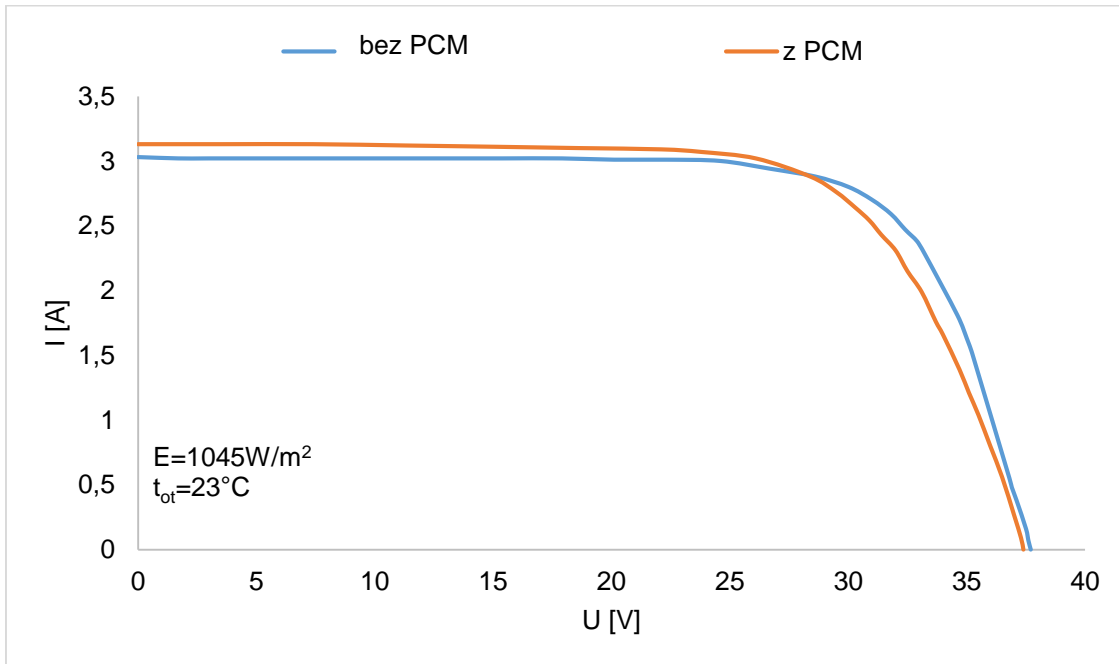
gdzie:

U_{OC} – napięcie otwartego obwodu,

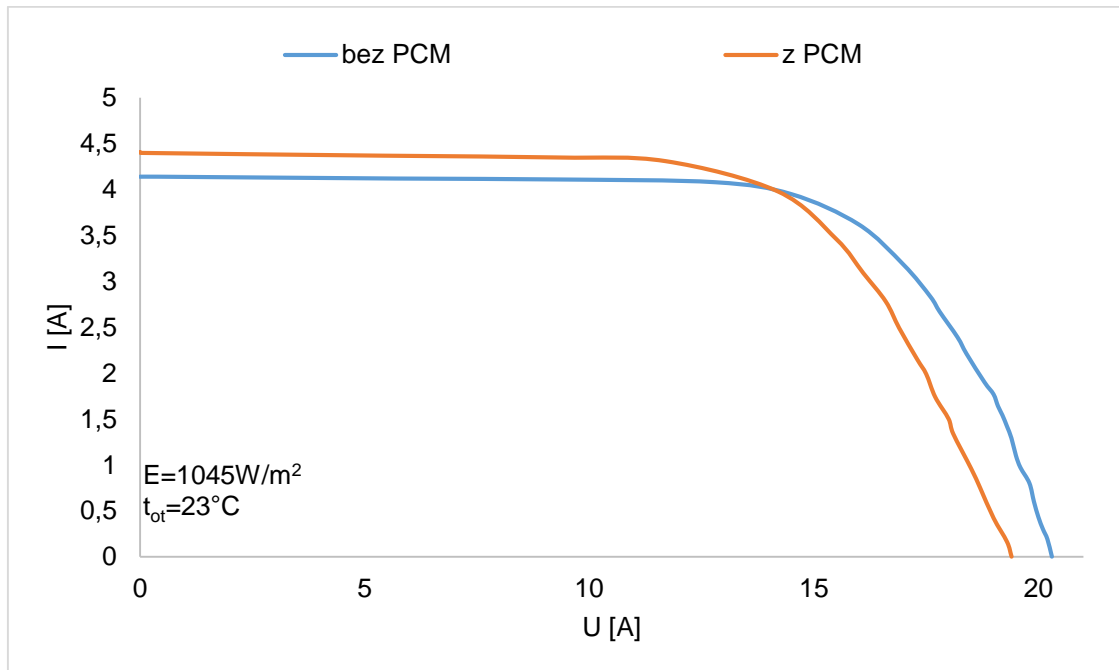
I_{SC} – natężenie prądu zwarcia.



Rysunki 42 i 43 przedstawiają wyznaczone charakterystyki prądowo-napięciowe dla Modułów odpowiednio 1 i 2.

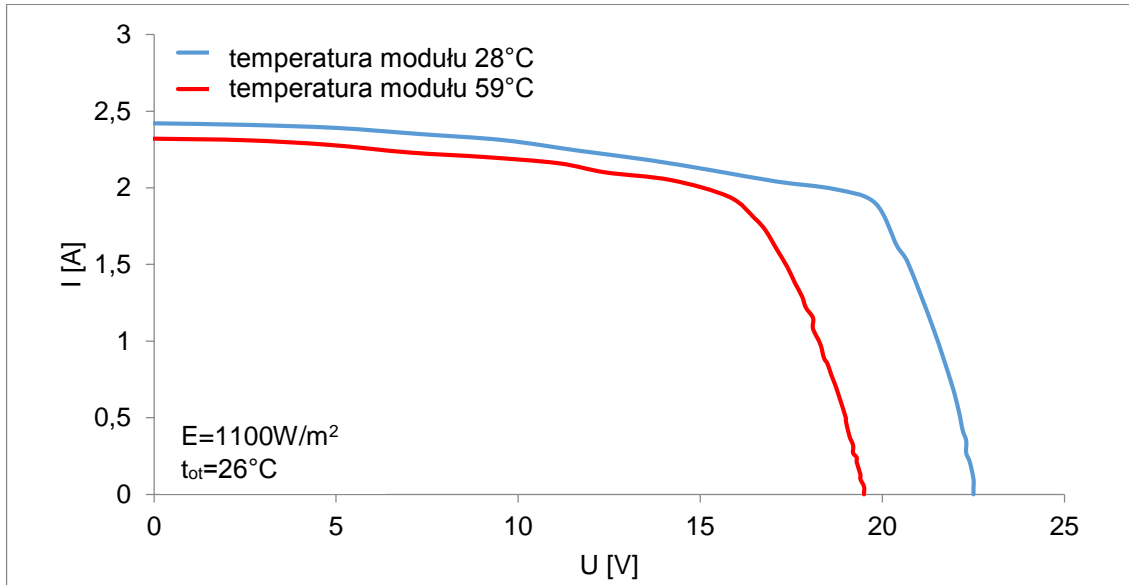


Rysunek 42. Charakterystyki prądowo – napięciowe dla Modułu 1: bez PCM i z PCM

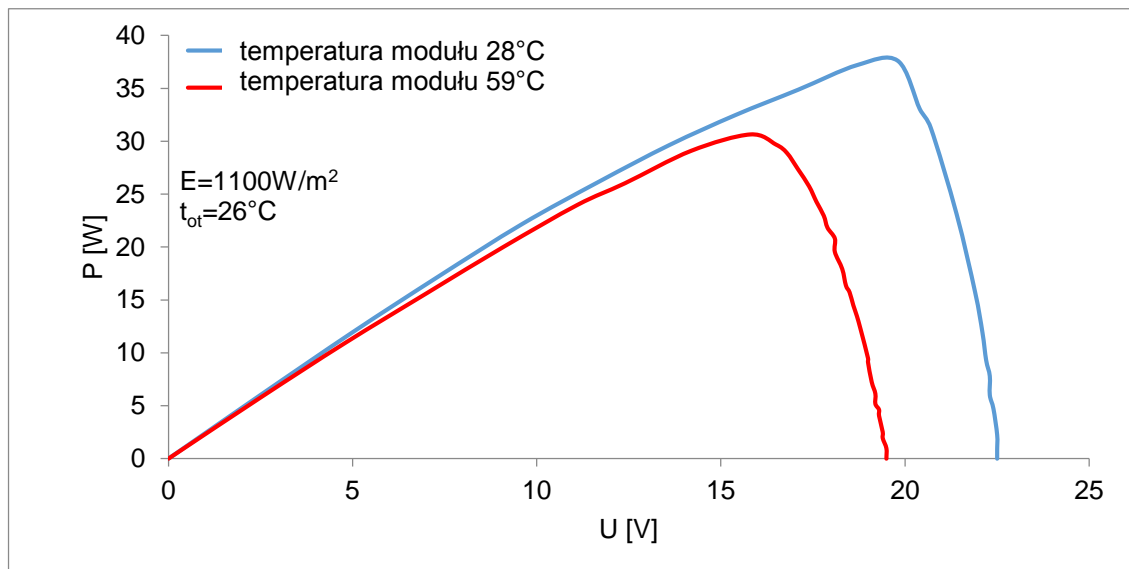


Rysunek 43. Charakterystyki prądowo – napięciowe dla Modułu 2: bez PCM i z PCM

Równocześnie mierzono temperaturę obciążonego modułu niemodyfikowanego, jak i modyfikowanego PCM. Rysunek 44 przedstawia charakterystyki prądowo-napięciowe niemodyfikowanego Modułu 3 dla różnych wartości temperatury pracy, a Rysunek 45 porównanie charakterystyki mocy produkowanej w zależności od temperatury modułu.

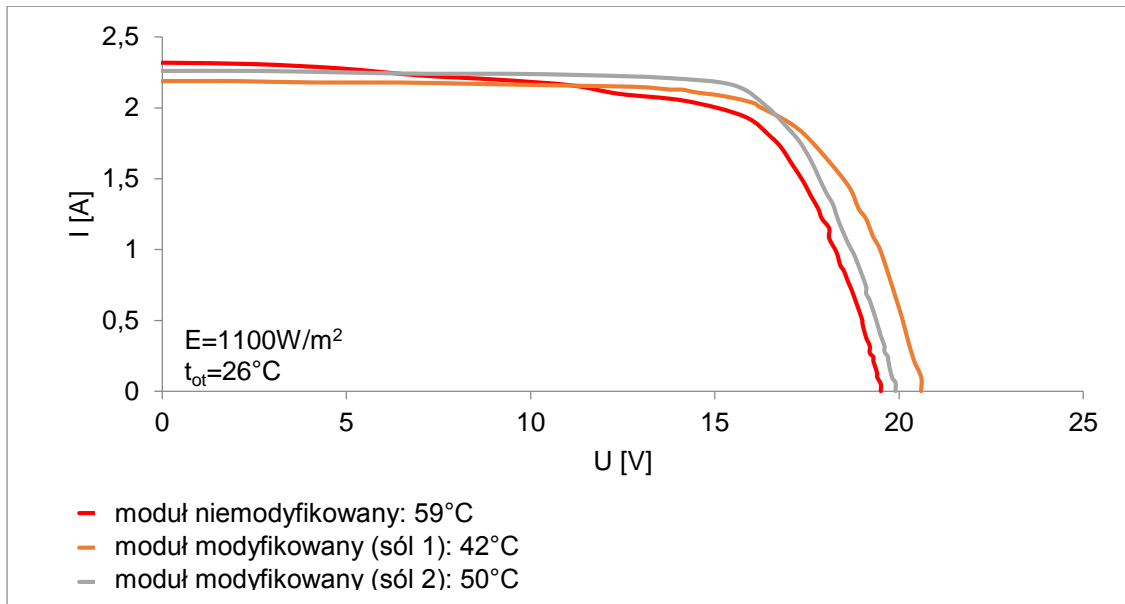


Rysunek 44. Wpływ temperatury na charakterystykę prądowo napięciową niemodyfikowanego Modułu 3

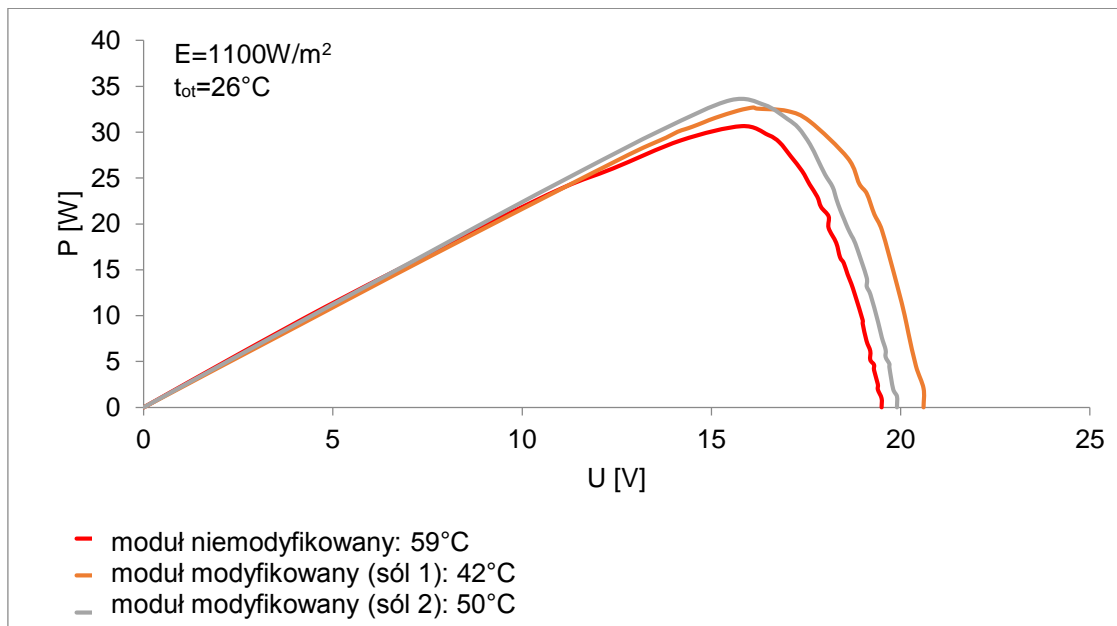


Rysunek 45. Porównanie charakterystyki mocy produkowanej w zależności od temperatury Modułu 3

Rysunek 46 przedstawia porównanie charakterystyk prądowo – napięciowych, a Rysunek 47 porównanie krzywych mocy badanego Modułu 3 niemodyfikowanego oraz modyfikowanego dwoma różnymi materiałami zmiennofazowymi.



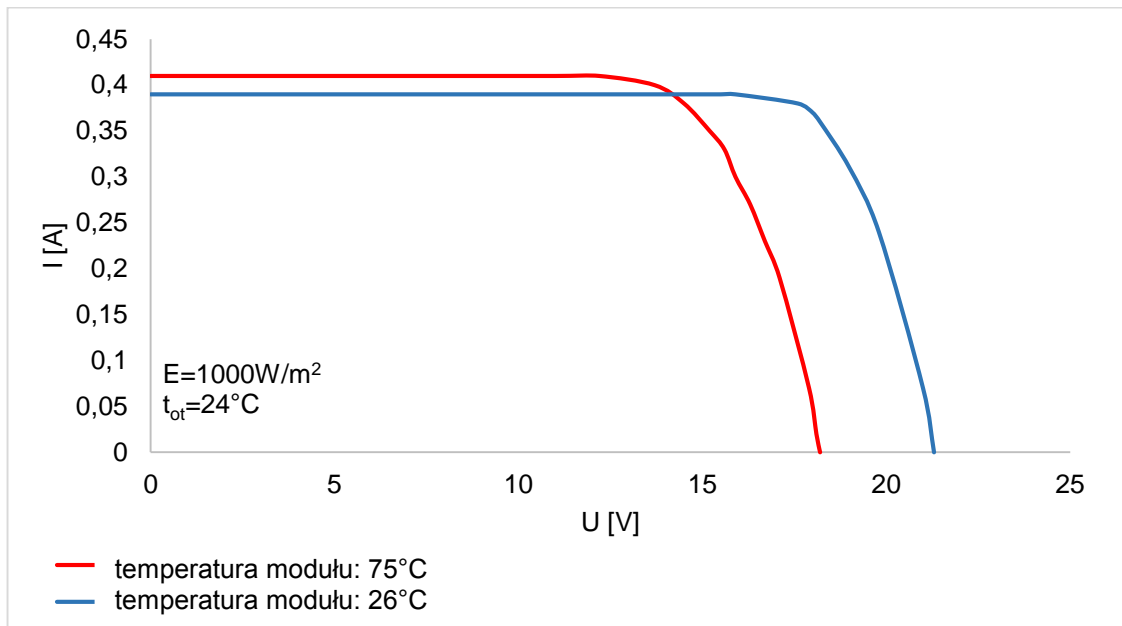
Rysunek 46. Porównanie charakterystyk prądowo – napięciowych badanego Modułu 3



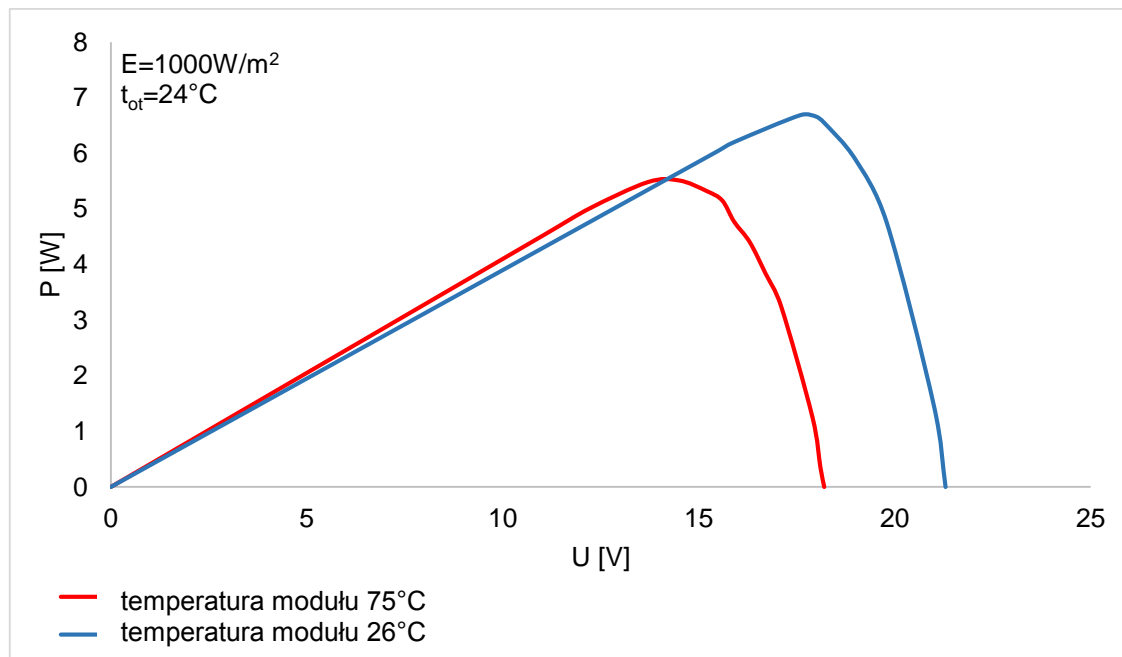
Rysunek 47. Porównanie krzywych mocy badanego Modułu 3

Dla Modułu 4, w pierwszym etapie badań wyznaczono charakterystyki prądowo-napięciowe skonstruowanych układów, zarówno przy temperaturze pracy modułu równej 26°C , jak i 70°C , w celu potwierdzenia, że wraz ze wzrostem temperatury modułu spada jego moc oraz sprawność. Poniżej przedstawiono przykładowe wyniki dla Układu 0 (Rysunki 48 i 49). Dla pozostałych układów otrzymano analogiczne zależności: przy wyższej temperaturze pracy modułu nieznacznie rośnie prąd zwarcia i istotnie spada napięcie otwartego obwodu. Stwierdzono znaczne spadki mocy i sprawności przy wyższych temperaturach pracy modułu dla wszystkich skonstruowanych układów. Dokonano porównania charakterystyk prądowo – napięciowych oraz mocy w określonej temperaturze pracy modułu, dla różnych skonstruowanych układów badawczych (Rysunki 50 i 53).

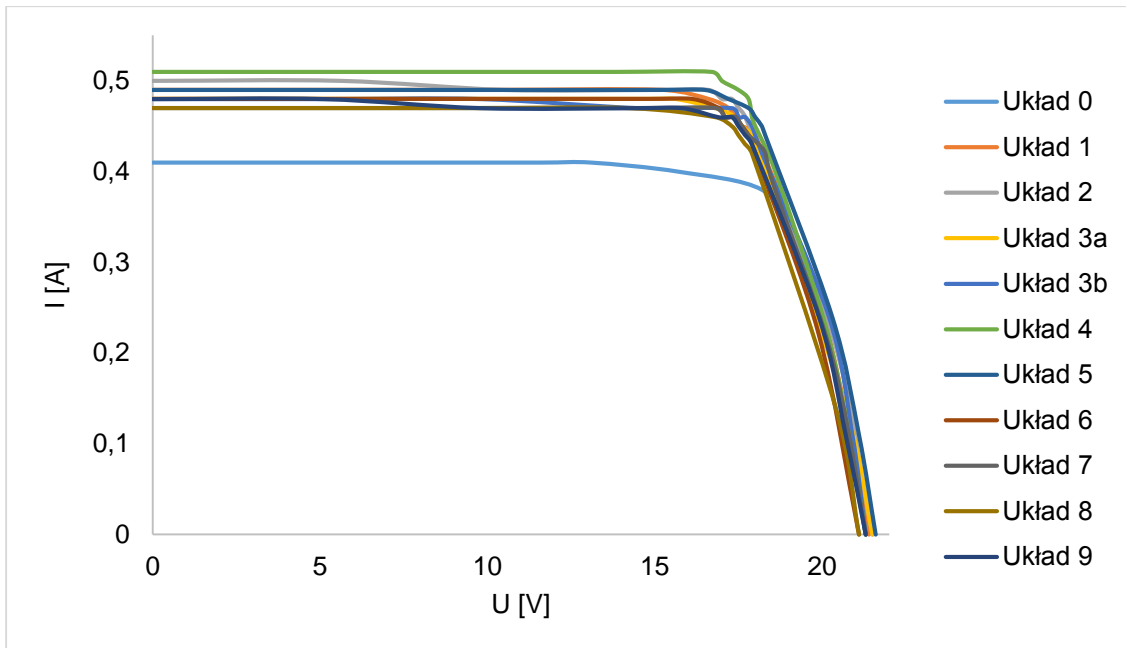
Ponadto mierzono temperaturę obciążonego i oświetlonego modułu oraz czas w jakim osiąga daną temperaturę dla różnych konfiguracji pomiarowych (Tabela 16, Rysunek 54).



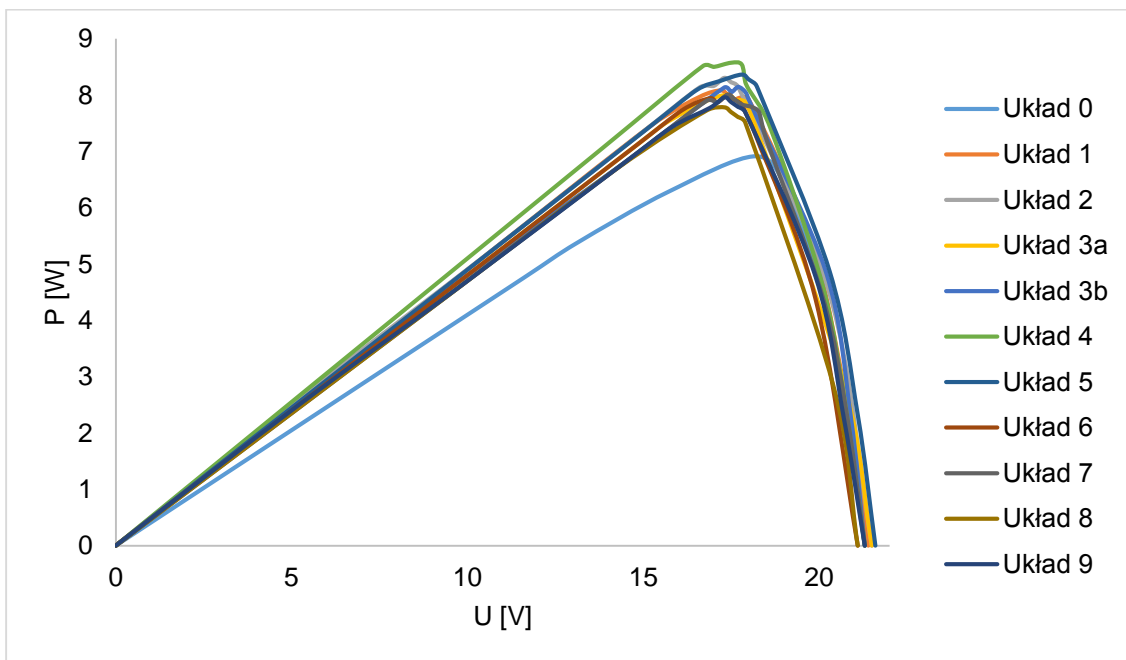
Rysunek 48. Wpływ temperatury na charakterystykę prądowo napięciową niemodyfikowanego Modułu 4 (Układ 0)



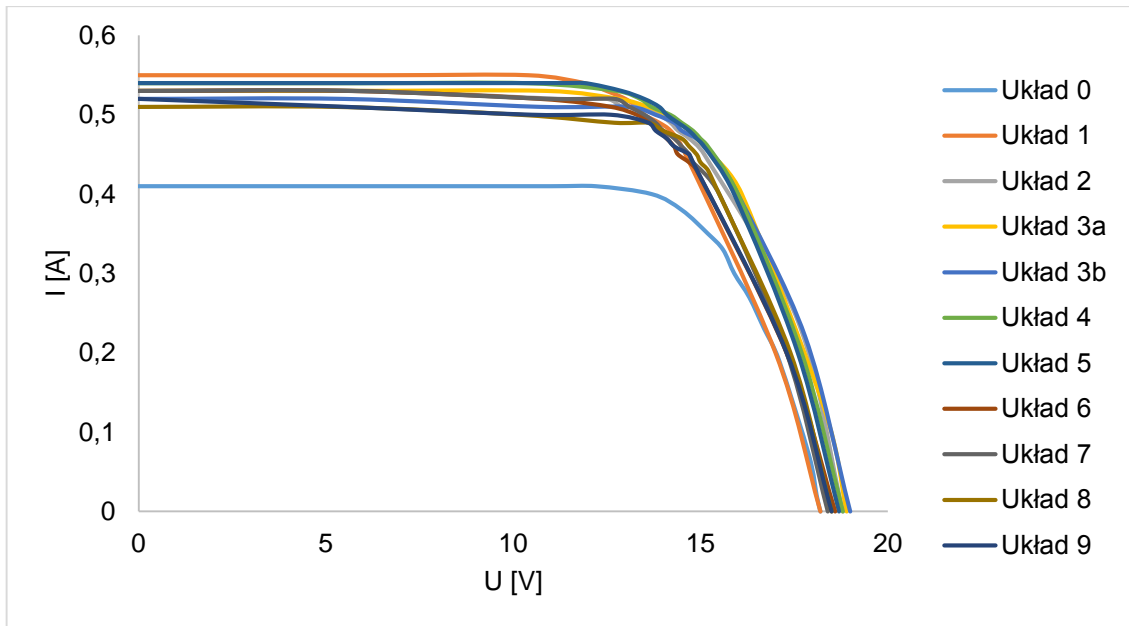
Rysunek 49. Porównanie charakterystyki mocy produkowanej w zależności od temperatury Modułu 4 (Układ 0)



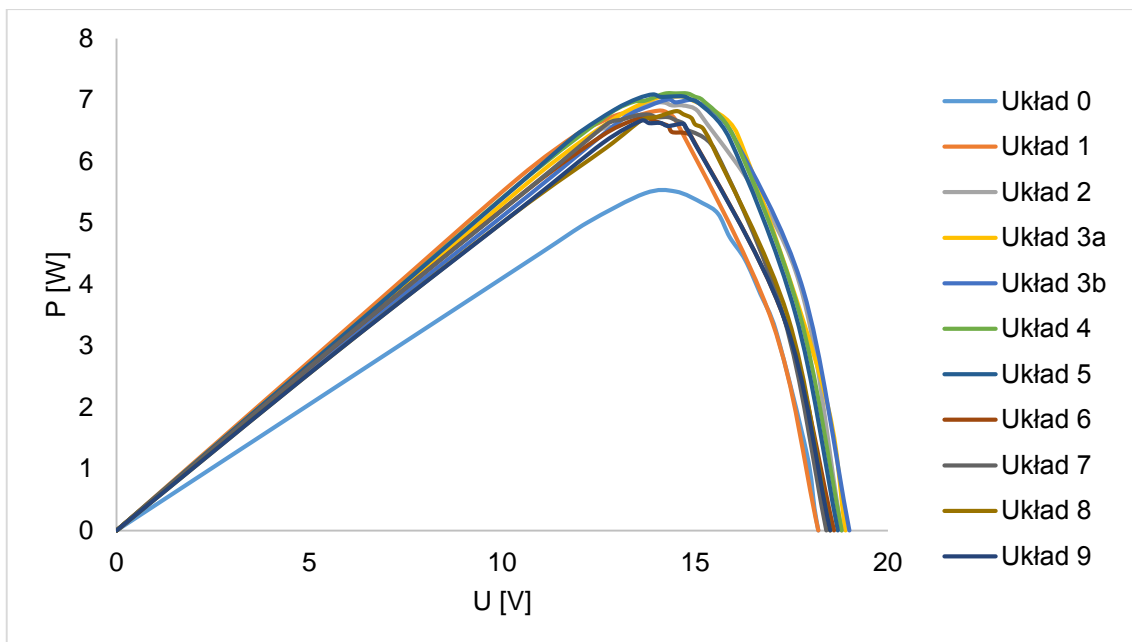
Rysunek 50. Porównanie charakterystyk prądowo - napięciowych Modułu 4 w różnych układach przy temperaturze modułu równej 26°C



Rysunek 51. Porównanie charakterystyk mocy produkowanej przez Moduł 4 w temperaturze 26°C w zależności od skonstruowanego układu



Rysunek 52. Porównanie charakterystyk prądowo napięciowych modułu w różnych układach przy temperaturze modułu równej około 70°C



Rysunek 53. Porównanie charakterystyk mocy produkowanej w temperaturze równej około 70°C w zależności od skonstruowanego układu

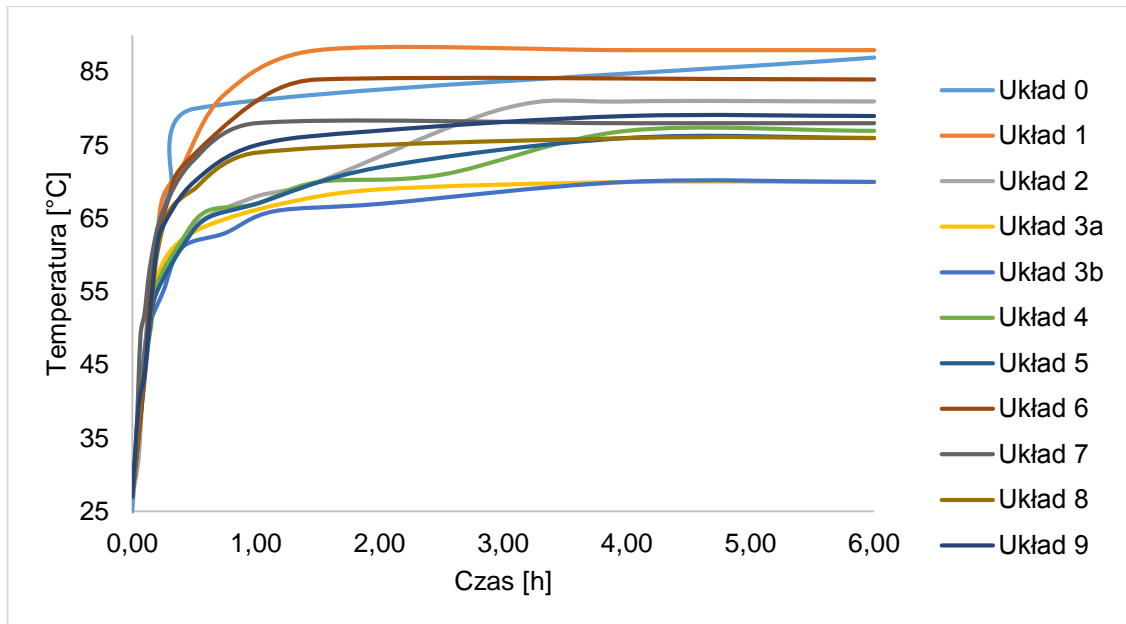
Najważniejsze parametry badanego Modułu 4 w różnych układach przedstawiono w Tabeli 15. Kolorem czerwonym zaznaczono parametry modułu przy wyższej temperaturze pracy (70°C), a kolorem niebieskim przy niższej temperaturze pracy (26°C).

Tabela 15. Parametry badanego Modułu 4 bez modyfikacji i modyfikowanego (Układy 0 – 9)

| Parametr | Układ | | | | | | | | | | |
|---|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| | 0 | 1 | 2 | 3 | | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 |
| | | | | a | b | | | | | | |
| Prąd zwarcia (I_{sc}) [A] | 0,41 0,49 | 0,49 0,55 | 0,5 0,53 | 0,48 0,53 | 0,48 0,52 | 0,51 0,54 | 0,49 0,54 | 0,48 0,53 | 0,47 0,53 | 0,47 0,51 | 0,48 0,52 |
| Napięcie otwartego obwodu (U_{oc}) [V] | 21,3 18,2 | 21,4 18,2 | 21,5 18,8 | 21,5 18,9 | 21,3 19,0 | 21,3 18,9 | 21,6 18,7 | 21,1 18,6 | 21,3 18,4 | 21,1 18,5 | 21,3 18,5 |
| Punkt mocy maksymalnej (P_{max}) [W] | 6,92 5,5 | 8,08 6,8 | 8,3 6,9 | 8,0 7,0 | 8,1 7,0 | 8,6 7,1 | 8,4 7,1 | 8,0 6,7 | 8,0 6,7 | 7,8 6,8 | 7,9 6,6 |
| Współczynnik wypełnienia charakterystyki FF | 0,77 0,74 | 0,77 0,68 | 0,77 0,69 | 0,77 0,70 | 0,79 0,71 | 0,79 0,70 | 0,79 0,70 | 0,79 0,68 | 0,8 0,69 | 0,78 0,72 | 0,78 0,69 |
| Sprawność η [%] | 10 8,0 | 11,7 9,9 | 12 10,0 | 11,6 10,0 | 11,8 10,0 | 12,4 10,3 | 12,1 10,3 | 11,6 9,7 | 11,6 9,8 | 11,3 9,9 | 11,5 9,6 |
| Temperatura modułu [°C] | 26 70 | 26 70 | 26 70 | 26 70 | 26 70 | 26 70 | 26 70 | 26 70 | 26 70 | 26 70 | 26 70 |

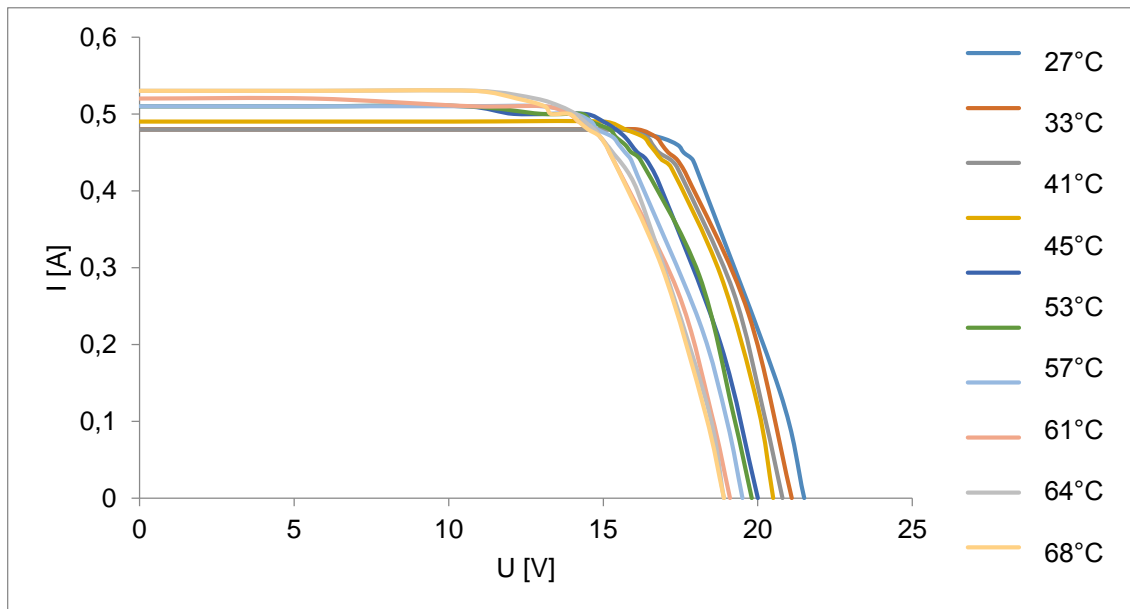
Tabela 16. Czas osiągnięcia określonej temperatury przez obciążony Moduł 4 dla Układów 0 – 9

| Temperatura [°C] | 25 | 35 | 40 | 50 | 60 | 70 | 75 | 80 | Całkowity czas osiągnięcia max. temp. |
|------------------|------------|----|----|----|----|-----|-----|-----|---------------------------------------|
| Układ | Czas [min] | | | | | | | | |
| 0 | 0 | 2 | 4 | 7 | 10 | 19 | 25 | 30 | 360 (88°C) |
| 1 | 0 | 3 | 6 | 9 | 13 | 24 | 30 | 45 | 360 (88°C) |
| 2 | 0 | 3 | 6 | 9 | 20 | 90 | - | 180 | 360 (81°C) |
| 3 a | 0 | 3 | 4 | 9 | 25 | 120 | - | - | 360 (70°C) |
| 3 b | 0 | 3 | 4 | 9 | 24 | 120 | - | - | 360 (70°C) |
| 4 | 0 | 3 | 4 | 9 | 24 | 150 | 240 | - | 360 (77°C) |
| 5 | 0 | 3 | 5 | 9 | 24 | 120 | 240 | - | 360 (76°C) |
| 6 | 0 | 3 | 5 | 8 | 12 | 24 | 50 | 60 | 360 (80°C) |
| 7 | 0 | 2 | 4 | 6 | 10 | 25 | 55 | 60 | 360 (80°C) |
| 8 | 0 | 2 | 5 | 9 | 12 | 30 | 60 | - | 360 (76°C) |
| 9 | 0 | 2 | 3 | 9 | 12 | 30 | 60 | 240 | 360 (80°C) |

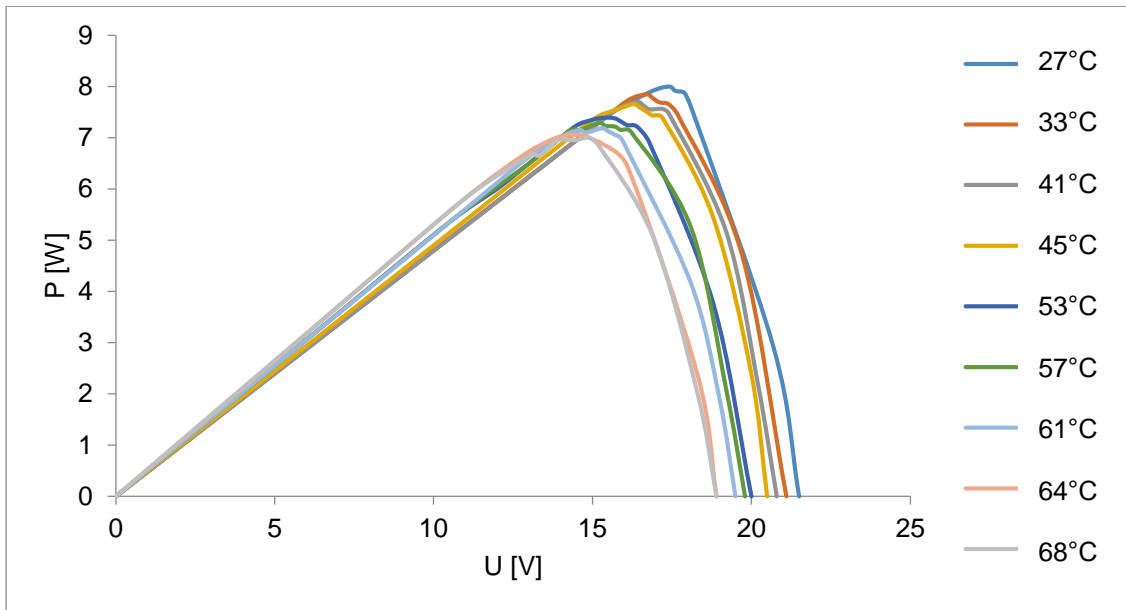


Rysunek 54. Porównanie czasu osiągnięcia określonej temperatury przez pracujący Moduł 4 w różnych badanych układach (0 – 9)

Na Rysunkach 55 i 56 przedstawiono przykładowe charakterystyki prądowo-napięciowe oraz charakterystyki mocy produkowanej dla Układu 3a dla różnej wartości temperatury pracy Modułu 4. Resztę uzyskanych wyników dla pozostałych przebadanych układów załączono do niniejszej pracy w Załączniku B.

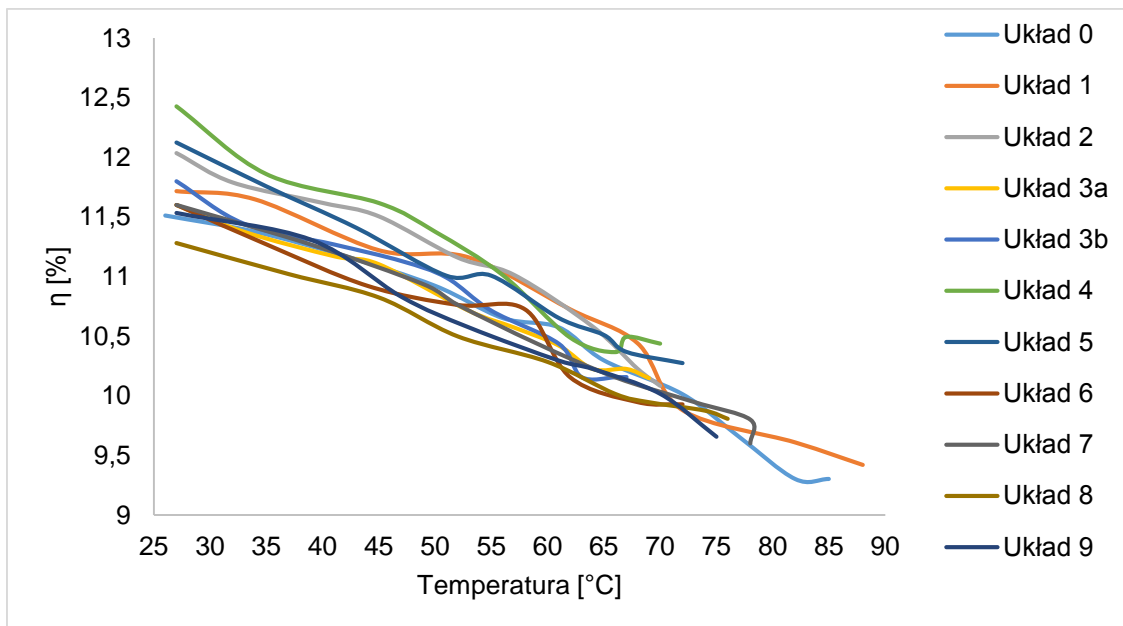


Rysunek 55. Porównanie charakterystyk prądowo-napięciowych Układu 3a dla różnej wartości temperatury pracy Modułu 4



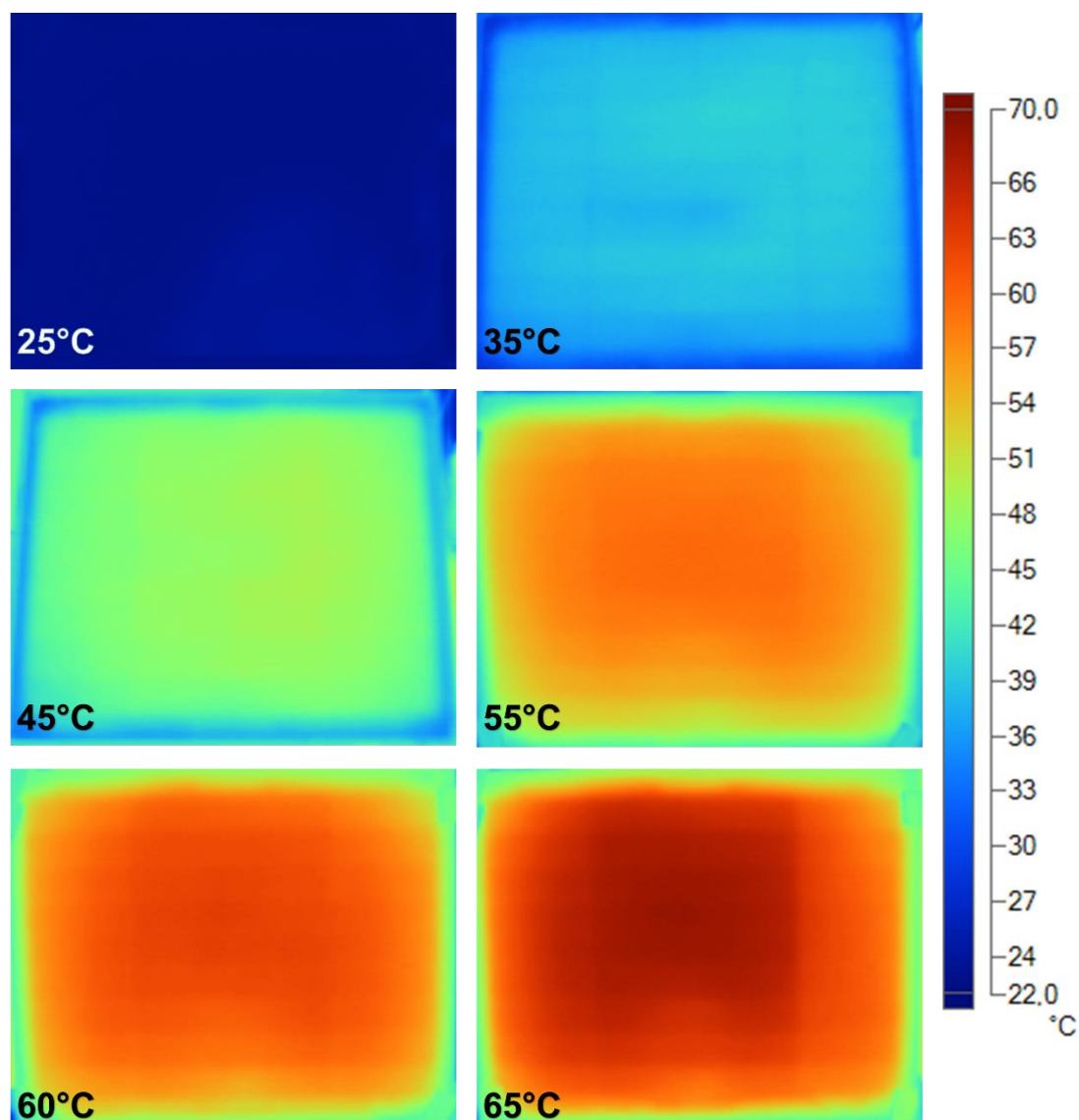
Rysunek 56. Porównanie charakterystyk mocy produkowanej dla Układu 3a w różnej temperaturze pracy Modułu 4

Na Rysunku 57 przedstawiono wpływ temperatury pracy na sprawności obciążonego Modułu 4 dla różnych przebadanych Układów (0 – 9).



Rysunek 57. Porównanie wpływu temperatury pracy modułu dla danego Układu (0 – 9) na sprawność Modułu 4

Ponadto określono rozkład temperatury na powierzchni badanych modułów za pomocą kamery termowizyjnej. Pomiary przeprowadzono w odległości 1÷2 m od badanego obiektu. Na Rysunek 58 przedstawiono przykładowe wyniki rozkładu temperatury na powierzchni Modułu 4 w temperaturze jego pracy: 25°C, 35°C, 45°C, 55°C, 60°C i 65°C.



Rysunek 58. Rozkład temperatury na powierzchni Modułu 4 dla różnych warunków jego pracy

Podsumowując przeprowadzono badania eksperymentalne modułów PV, składających się z ogniw wykonanych z polikrystalicznego krzemu. Zastosowano układ PV/PCM, w którym optymalna temperatura pracy ogniwa stabilizowana jest materiałem zmiennofazowym. Przeprowadzono pomiary parametrów elektrycznych obciążonych modułów dla różnych wartości temperatury ogniw oraz dla różnych możliwości konfiguracji układu.

Celem przeprowadzonych badań była poprawa parametrów elektrycznych obciążonych modułów. Optymalna temperatura pracy badanych modułów była stabilizowana przez umieszczenie odpowiedniej ilości PCM na ich tylnej powierzchni. Miało to na celu obniżenie temperatury pracy modułów, a przez to poprawienie wydajności konwersji energii fotowoltaicznej. Do pomiaru temperatury wykorzystano pirometr, dzięki czemu można było bezkontaktowo określić temperaturę pracujących modułów PV.

Na podstawie przeprowadzonych badań dla Modułów 1 i 2 można stwierdzić, że charakterystyki prądowo-napięciowe nie różniły się dla modułów niemodyfikowanych oraz

modyfikowanych PCM. Nie został osiągnięty cel polepszenia sprawności konwersji energii PV, a także obniżenia temperatury modułu modyfikowanego PCM – temperatura obu modułów zarówno modyfikowanych jak i niemodyfikowanych w podobnych warunkach pomiarowych była taka sama (około 55°C). Wynik ten mógł być spowodowany użyciem zbyt małej ilości materiału PCM lub nieprawidłowym wyborem materiału zmiennofazowego do tego zastosowania.

Na podstawie analizy wyników przeprowadzonych badań dla Modułu 3 można stwierdzić, że charakterystyki prądowo-napięciowe dla modułów niemodyfikowanych oraz modyfikowanych PCM różnią się, jednak nie został osiągnięty cel obniżenia temperatury modułu modyfikowanego PCM do optymalnej temperatury pracy (udało się obniżyć temperaturę pracującego modułu zaledwie o kilka stopni Celsjusza). Wynik ten mógł być spowodowany, jak poprzednio, użyciem zbyt małej ilości materiału zmiennofazowego lub nieprawidłowym wyborem PCM do tego zastosowania. Na podstawie przeprowadzonych pomiarów i badań wyliczono wartości mocy maksymalnej oraz sprawności niemodyfikowanego oraz zmodyfikowanego poszczególnymi solami, modułu PV. Uzyskane wyniki wykazują, że przy określonym natężeniu promieniowania słonecznego czysty moduł PV nagrzewał się do wyższych temperatur niż moduł PV zmodyfikowany wybranymi materiałami zmiennofazowymi. Modyfikacja pozwoliła także na otrzymanie wyższych wartości mocy maksymalnej (P_{max}) oraz sprawności (η) niż w przypadku czystego modułu (największe dla modułu modyfikowanego solą 2).

Na podstawie przeprowadzonych pomiarów i badań dla Modułu 4 obliczono wartości mocy maksymalnej oraz sprawności dla niemodyfikowanego oraz zmodyfikowanego modułu PV. Uzyskane wyniki wykazują, że przy określonym stałym natężeniu promieniowania słonecznego czysty moduł PV nagrzewa się do wyższej temperatury niż moduł PV zmodyfikowany. Modyfikacja pozwoliła także na otrzymanie wyższych wartości mocy maksymalnej (P_{max}) oraz sprawności (η) niż w przypadku niemodyfikowanego modułu (największe dla Układu 3b i 4).

Należy zauważyć, że zastosowanie układu PV/PCM pozwoliło na znaczne wydłużenie czasu, w jakim moduł osiąga bardzo wysoką temperaturę, co pozwala dłużej utrzymywać wyższą sprawność konwersji energii w porównaniu do modułu niemodyfikowanego. Wykorzystanie materiałów zmiennofazowych do modyfikacji modułów PV może być prostym i tanim sposobem odbioru ciepła od modułów PV i utrzymanie ich sprawności elektrycznej na dopuszczalnym poziomie.

Przeanalizowano zysk energetyczny i ekonomiczny modyfikacji PV/PCM z zastosowaniem 2 cm warstwy parafiny. Moc modułu fotowoltaicznego to moc określona dla tzw. warunków STC (ang. *Standard Test Conditions*). Moc instalacji PV podaje się w Watt-pikach [Wp lub kWp=1000Wp]. W warunkach polskich można przyjąć, iż moc instalacji wyrażona w kWp to moc maksymalna instalacji. W warunkach STC do osiągnięcia mocy nominalnej systemu na poziomie 1 kWp można wykorzystać 1 m² modułu posiadającego teoretyczną sprawność na poziomie 100%. Taka sprawność jest jednak nieosiągalna, a znajdujące się obecnie na rynku moduły fotowoltaiczne posiadają sprawność około 10-16%. Przyjmuje się, że panel skierowany na południe, mający 1 kWp wyprodukuje w ciągu roku ok. 900-1100 kWh energii elektrycznej.

W przypadku krystalicznego krzemu łączne straty energetyczne systemu wynoszą 23,4% (w tym straty spowodowane temperaturą i niską intensywnością natężenia promieniowania: 6,4%, temperaturą otoczenia, straty spowodowane odbiciem promieniowania słonecznego: 3,0% i inne: kable, przetwornice: 14,0%).

Dla systemu fotowoltaicznego o optymalnym kącie nachylenia modułów 35° i orientacją południową, produkcja energii elektrycznej dla niemodyfikowanego modułu PV o mocy znamionowej 1 kWp wynosi 1010 kWh rocznie, a dla zmodyfikowanego materiałem zmiennofazowym modułu PV 1080 kWh/rok (przy czym oszacowane straty wynoszą dla modułu niemodyfikowanego i modyfikowanego odpowiednio: 23,4% i 18,8%), w związku z czym produkcja energii elektrycznej będzie o 7% większa dla modułu modyfikowanego: PV/PCM.

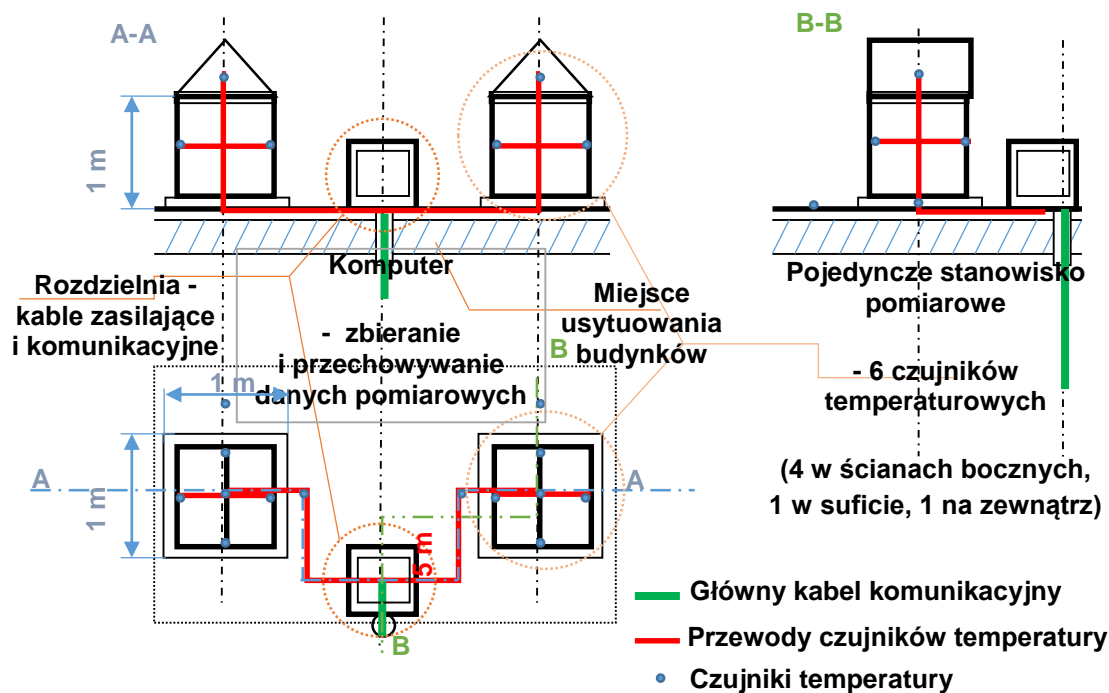
Dla 30-letniego okresu eksploatacji zysk energetyczny przez zastosowanie układu PV/PCM będzie wynosił 2100 kWh, czyli będzie odpowiadał energii wyprodukowanej w przeciągu nieco ponad 2 lat przez niemodyfikowany moduł PV. Wykonując analizę ekonomiczną dla założonego 30-letniego okresu eksploatacji instalacji, przyjmując wartość 1 kWh energii elektrycznej około 0,70 zł, obliczyć można zyski z instalacji PV/PCM o mocy 1 kWp w porównaniu z instalacją bez PCM: 1470 zł, przy czym koszt standardowej instalacji fotowoltaicznej o mocy 1 kWp wynosi około 8000 zł. Biorąc pod uwagę cenę użytych PCM i potrzebną ich ilość do modyfikacji modułu PV, dodatkowy koszt systemu PV/PCM o znamionowej mocy 1 kWp wynosi 700zł (mniej niż 10% kosztów całej instalacji) [33].

7.2. Badania możliwości wykorzystania materiałów zmiennofazowych do zapewnienia komfortu cieplnego budynków

Na stratę ciepła z budynków wpływają różne czynniki, jednak główną rolę odgrywają elementy konstrukcyjne budynków takie jak: ściany, okna, dach, drzwi. Zrealizowane badania mają na celu opracowanie metody minimalizowania strat ciepła z budynków poprzez jego akumulację w elementach konstrukcyjnych budynku takich jak przegrody zewnętrzne, co będzie możliwe po umieszczeniu w tych elementach materiałów zmiennofazowych.

7.2.1. Materiały i metody

Zaprojektowano i zbudowano dwa identyczne modele budynków według standardowych procedur, stosowanych w budownictwie mieszkalnym. Ściany zostały wykonane z płyt OSB i otynkowane, a dach pokryty papą. Jeden z budynków został zmodyfikowany za pomocą PCM: Rubitherm RT22, poprzez umieszczenie pojemników wypełnionych materiałem zmiennofazowym o grubości 8 cm w jego przegrodach zewnętrznych, a drugi, przygotowany w ten sam sposób, ale niezmodyfikowany, stanowił punkt odniesienia. Pomiary temperatury wykonywano za pomocą termoelementów: czujniki temperatury typu DALLAS DS18B20 zostały umieszczone zarówno w ścianach budynku (6 czujników), jak i na zewnątrz (2 czujniki). Wszystkie czujniki zostały połączone z 8-kanalowym rejestratorem cyfrowym termometrycznym AVT5330. Moduły termometryczne podłączono do komputera, co pozwoliło na zapis danych i kontrolę niezależnego systemu ogrzewania każdego budynku z osobna. Schemat modeli budynków przedstawiono na Rysunku 59, a ich widok na Rysunku 60.



Rysunek 59. Schemat modeli budynków



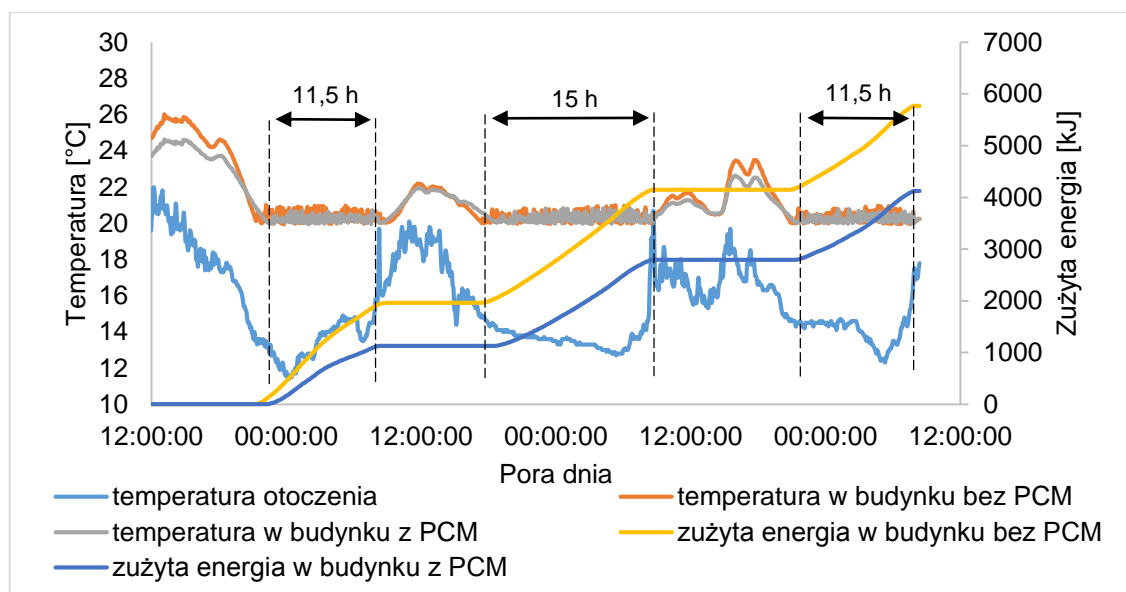
Rysunek 60. Wygląd skonstruowanych modeli budynków

7.2.2. Przebieg badań

Badania prowadzono w okresie od maja do września 2016 roku w warunkach rzeczywistych. W obu budynkach ustawiono określoną temperaturę pracy, stabilizowaną termowentylatorem z grzałką o mocy 0,870 kW, która dogrzewała pomieszczenia w momencie spadku średniej temperatury poniżej zadanej wartości ($20^{\circ}\text{C} - 21^{\circ}\text{C}$). Ilość zużytej energii mierzono zarówno w budynku modyfikowanym PCM, jak i w budynku odniesienia.

7.2.3. Wyniki i wnioski

Rysunek 61 przedstawia przykładowe wyniki przeprowadzonych badań w dniach od 16 do 19 sierpnia 2016 roku. Pozostałe wyniki wykonanych badań dołączono do niniejszej pracy w Załączniku C.



Rysunek 61. Wyniki pomiarów przeprowadzonych na modelach budynków w dniach
16 – 19.08.2016

Z analizy przedstawionego wykresu można stwierdzić, że gdy temperatura otoczenia spadała poniżej 15°C (głównie w nocy), zainstalowana w budynkach grzałka zaczynała dogrzewać pomieszczenia. Oznaczono to na wykresie czarnymi przerywanymi liniami, nad którymi zaznaczono czas pracy grzałki. Zgodnie z przewidywaniami, w analizowanym przedziale czasu, wyraźnie widać zmniejszenie zużycia energii przez grzałkę zamontowaną w budynku modyfikowanym materiałem zmiennofazowym w stosunku do budynku bez modyfikacji. Wynika to z tego, że PCM w ciągu dnia magazynował duże ilości ciepła, które później oddał w nocy. Różnica między zużyciem energii w budynku odniesienia i w budynku modyfikowanym PCM wynosiła od 10% do 70% (w zależności od pory roku i temperatury zewnętrznej).

Z rozważań teoretycznych wynika, że warstwa PCM na całej powierzchni modyfikowanej ściany powinna wynosić dla założonego czasu utrzymania temperatury komfortu termicznego 5 h: 1 cm, w związku z tym, że w trakcie badań PCM został zamknięty w tworzywie sztucznym i umieszczony w ścianie punktowo, grubość użytego PCM była odpowiednio większa.

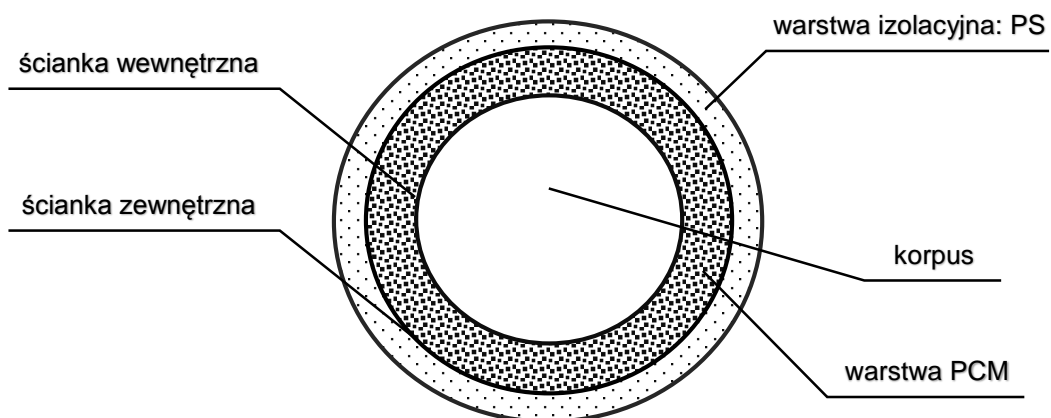
Cykliczne zmiany fazy materiału zmiennofazowego w ciągu dnia i nocy pozwoliły na akumulację, magazynowanie i uwalnianie znaczących ilości ciepła w cyklu dobowym, a co za tym idzie – wpłynęły na możliwość zapewnienia oczekiwanej temperatury w pomieszczeniach i ograniczenia zużycia energii niezależnie od zmieniających się warunków pogodowych. Wyniki badań potwierdzają przydatność wykorzystania przyjętego do badań materiału zmiennofazowego w celu poprawy komfortu cieplnego budynku.

7.3. Badania możliwości wykorzystania materiałów zmiennofazowych do modyfikowania pojemników przeznaczonych do transportu żywności

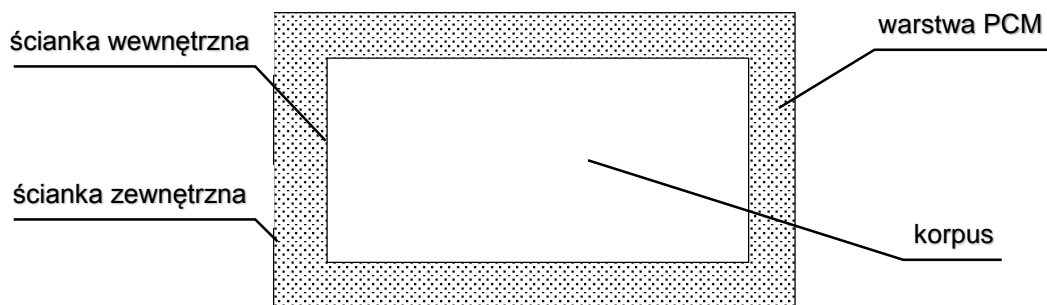
Utrzymanie odpowiedniej temperatury żywności w czasie transportu warunkuje jej świeżość i przydatność do spożycia. Ponadto niektóre produkty takie jak: alkohole czy mrożona herbata mają lepsze walory smakowe, kiedy są spożywane w odpowiedniej temperaturze. Dlatego postanowiono skonstruować pojemniki modyfikowane poprzez zastosowanie materiału zmiennofazowego, którego zadaniem jest utrzymanie jak najdłużej, odpowiednio niskiej temperatury umieszczonego w nim produktu spożywczego. Takie rozwiązanie jest szczególnie wygodne w trakcie wycieczek, pikników czy spotkań plenerowych, jak również w czasie transportu oraz do posiłków zabieranych do szkoły czy pracy.

7.3.1. Materiały i metody

Zaprojektowano i wykonano dwuścienną izotermiczną butelkę do przechowywania zimnych napojów oraz izotermiczny pojemnik do przechowywania bądź transportowania żywności w określonej temperaturze. Przygotowane pojemniki składają się z korpusu wraz z pokrywą o podwójnych ściankach – ścianki zewnętrznej i ścianki wewnętrznej, pomiędzy którymi umieszczona została warstwa materiału zmiennofazowego (Parafina C₁₄-C₁₇), dodatkowo ścianka zewnętrzna (w przypadku butelki) pokryta jest warstwą izolacyjną w postaci spienionego polistyrenu (Rysunki 62 i 63). Początkowo materiał zmiennofazowy znajduje się w stanie ciekłym, a po schłodzeniu tak skonstruowanego pojemnika bądź butelki, umieszczony między podwójnymi ściankami materiał zmiennofazowy przechodzi w stan stały. W tak przygotowanym pojemniku można umieścić określony produkt spożywczy np. napój lub kanapkę. Następnie pojemnik ten może być transportowany, utrzymując przez wiele godzin zawartość pojemnika w stałej temperaturze, pomimo pobierania ciepła z otoczenia o temperaturze wyższej niż temperatura produktu.



Rysunek 62. Przekrój przez izotermiczną butelkę do przechowywania zimnych napojów [120], [121]



Rysunek 63. Przekrój przez pojemnik izotermiczny do przechowywania żywności

Skonstruowano i przebadano układy pojemników, o różnej objętości oraz modyfikowano je przy użyciu odpowiednio dobranego materiału zmiennofazowego o różnej grubości (Tabela 17).

Tabela 17. Różne opcje skonstruowanych pojemników do przechowywania żywności

| Numer eksperymentu | Modyfikowany pojemnik izotermiczny |
|--------------------|--|
| 1 | Butelka o pojemności 0,5 l + 1,8 cm PCM + 0,2 cm PS |
| 2 | Butelka o pojemności 300 ml + 1 cm PCM + 0,2 cm PS |
| 3 | Butelka o pojemności 300 ml + 1 cm PCM Butelka o pojemności 300 ml + 1,5 cm PCM |
| 4 | Butelka o pojemności 300 ml + 1 cm PCM 1 Butelka o pojemności 300 ml + 1 cm PCM 2 Butelka o pojemności 300 ml + 1 cm PCM 3 Butelka o pojemności 300 ml + 1,5 cm PCM 1 Butelka o pojemności 300 ml + 1,5 cm PCM 2 Butelka o pojemności 300 ml + 1,5 cm PCM 3 |
| 5 | Pojemnik 1 cm PCM |

W celu sprawdzenia skuteczności działania wybranego PCM w pierwszym etapie badań skonstruowano model butelki (eksperyment 1), przedstawiony na Rysunku 64. Konstrukcja zakłada rozwiązanie w postaci „butelka w butelce”; butelkę mniejszą (o pojemności 0,5 l) umieszczono w większej, tak aby różnica między ścianką wewnętrzną a ścianką zewnętrzną wynosiła 1,8 cm. W powstałej przestrzeni została umieszczona odpowiednia ilość wybranego do badań materiału zmiennofazowego (parafina C₁₄-C₁₇). Dodatkowo butelkę tą zaizolowano cieplnie przy użyciu spienionego polistyrenu (PS) o grubości 0,002 m. Dzięki tak przygotowanej butelce możliwe było przeprowadzenie wstępnych badań.



Rysunek 64. Pojemnik, skonstruowany do wstępnych badań możliwości utrzymania obniżonej temperatury napojów

Podobną budowę zaprojektowano dla izotermicznego pojemnika, który składał się z podwójnych ścianek, wykonanych z polietylenu. Pomiędzy tymi ściankami została umieszczona warstwa PCM o grubości 1 cm (Rysunek 65) – eksperyment 5.

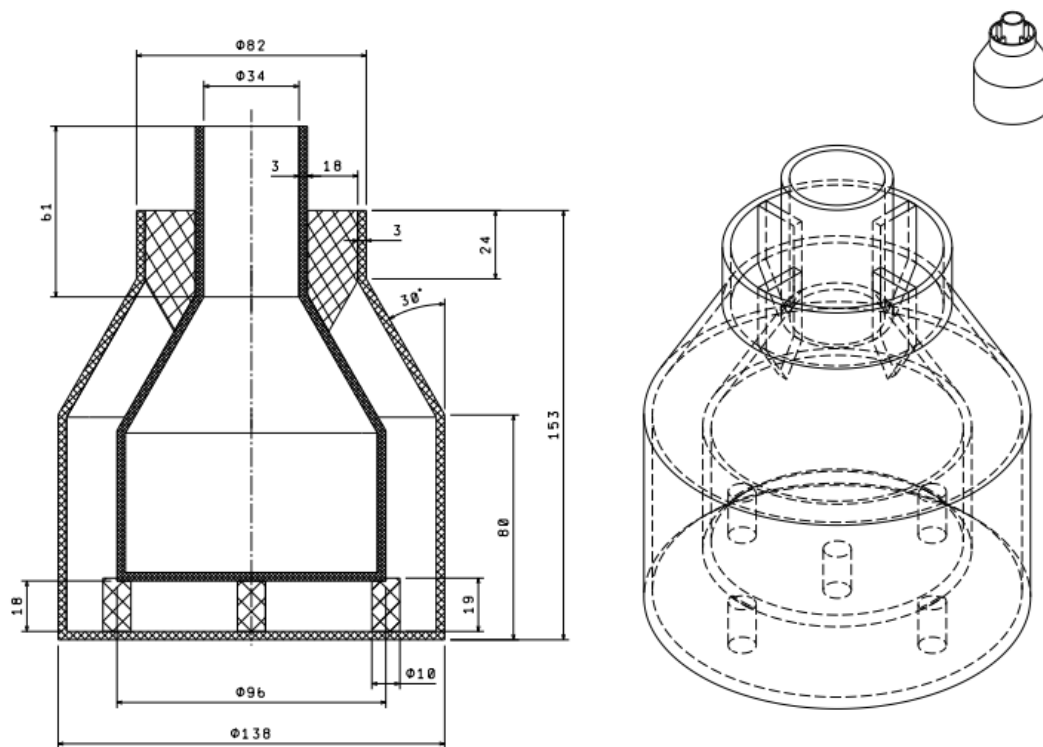


Rysunek 65. Pojemnik izotermiczny do przechowywania żywności

W toku dalszych badań zlecono wykonanie wizualizacji 2D oraz szklanej butelki o podwójnych ściankach, w przestrzeni między ścianką wewnętrzną a zewnętrzną umieszczono wybrany w toku badań, sprawdzony i bezpieczny materiał zmiennofazowy (Rysunki 66 i 67). Przeprowadzono badania porównawcze z innymi opcjami skonstruowanych butelek (eksperyment 2). Następnie zlecono wykonanie szeregu butelek o różnej grubości przestrzeni między ścianką zewnętrzną a ścianką wewnętrzną (1 cm i 1,5 cm) z różnymi materiałami zmiennofazowymi (Parafina1, Parafina2, Parafina3). Sprawdzone, jaki wpływ na temperaturę napoju w butelce ma grubość PCM (eksperyment 3), a następnie sprawdzono, jaki wpływ na temperaturę napoju w butelce ma grubość oraz użyty PCM – zamówiony od różnych dostawców (eksperyment 4). Eksperyment 5 dotyczył utrzymania odpowiedniej temperatury artykułów spożywczych w skonstruowanym do badań „izotermicznym pojemniku”.



Rysunek 66. Prototyp dwuściennej szklanej butelki



Rysunek 67. Wizualizacja 2D zaprojektowanych modeli pojemników do przechowywania artykułów spożywczych

W celu porównania i sprawdzenia skuteczności powyższych rozwiązań, pomiarów dokonano również przy użyciu butelki niemodyfikowanej PCM oraz butelki z samą izolacją cieplną za pomocą spienionego polistyrenu (PS) oraz dla pojemnika bez materiału zmiennofazowego, a z warstwą powietrza pomiędzy podwójnymi ściankami.

7.3.2. Przebieg badań

W każdym eksperymencie mierzono czas utrzymania określonej temperatury produktu umieszczonego w „izotermicznej” butelce/pojemniku. Gdzie badano zarówno próbę odniesienia, jak i modyfikowaną materiałem zmiennofazowym (PCM) – parafina C₁₄-C₁₇. Zmiany temperatury były rejestrowane za pomocą ośmiu czujników mikroprocesowych (termopar) typu *Dallas AVT MOD 15*.

W eksperymencie 1 jako próba odniesienia służyła 0,5 l butelka szklana umieszczona w plastikowym pojemniku, o takim samym kształcie, który pokryty został dodatkowo warstwą spienionego polistyrenu (PS) – przestrzeń między szklana butelką, a plastikowym pojemnikiem wynosiła 1,8 cm i była to pustka powietrza, z kolei próbę badawczą stanowiła 0,5 l butelka szklana umieszczona w większym plastikowym pojemniku o takim samym kształcie, gdzie pustkę wypełniono materiałem zmiennofazowym, całość również zaizolowano cieplnie przy użyciu spienionego polistyrenu (PS). Eksperyment 2 polegał na porównaniu próby odniesienia (bez materiału zmiennofazowego) i różnych wariantów skonstruowanych butelek, w tym modyfikowanej PCM (Rysunek 68), a w późniejszych pomiarach porównaniu butelek o różnej grubości przestrzeni między ścianką wewnętrzną a ścianką zewnętrzną: 1 cm i 1,5 cm, a tym samym o różnej grubości umieszczonego w tej przestrzeni materiału zmiennofazowego (PCM) – (eksperyment 3) – Rysunek 69.

Eksperyment 4 miał za zadanie sprawdzenie wpływu grubości umieszczonego między ściankami materiału zmiennofazowego na czas utrzymania odpowiedniej temperatury wcześniej schłodzonego napoju oraz przetestowaniu różnych materiałów zmiennofazowych i określeniu najbardziej odpowiedniego PCM do tego celu (Rysunek 70). Przebieg zmian wartości temperatury był rejestrowany za pomocą ośmiu czujników mikroprocesowych (termopar) typu *Dallas AVT MOD 15*.



Rysunek 68. Stanowisko pomiarowe dla różnych wariantów skonstruowanych butelek – eksperyment 2



Rysunek 69. Stanowisko do porównania czasu utrzymania pożądanego temperatury napoju w zależności od grubości materiału PCM – eksperyment 3



Rysunek 70. Szereg butelek przygotowanych do przeprowadzenia eksperymentu 4

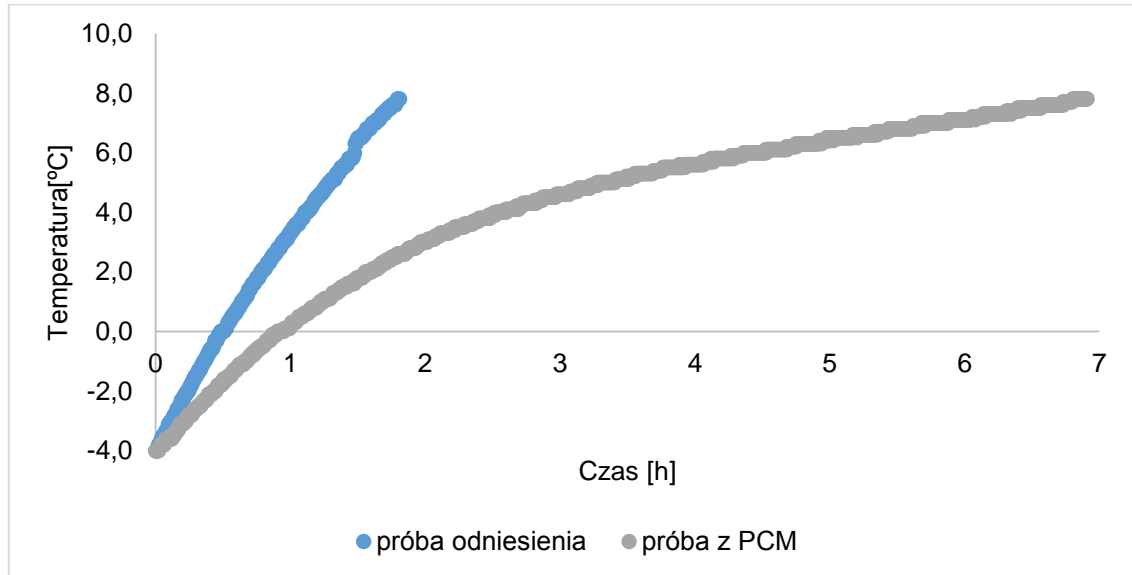
Aby możliwe było przeprowadzenie eksperymentu 5 skonstruowany izotermiczny pojemnik o podwójnych ściankach pomiędzy którymi umieszczono materiał PCM o grubości 1 cm. Do tak przygotowanego, schłodzonego wcześniej pojemnika włożono świeżo przygotowaną kanapkę, w której umieszczono dwie termopary, kolejne cztery termopary umieszczono w samym pojemniku, a kolejne dwie służyły do pomiaru temperatury otoczenia. Stanowisko pomiarowe przedstawiono na Rysunku 71.



Rysunek 71. Stanowisko pomiarowe: pojemnik izotermiczny

7.3.3. Wyniki i wnioski

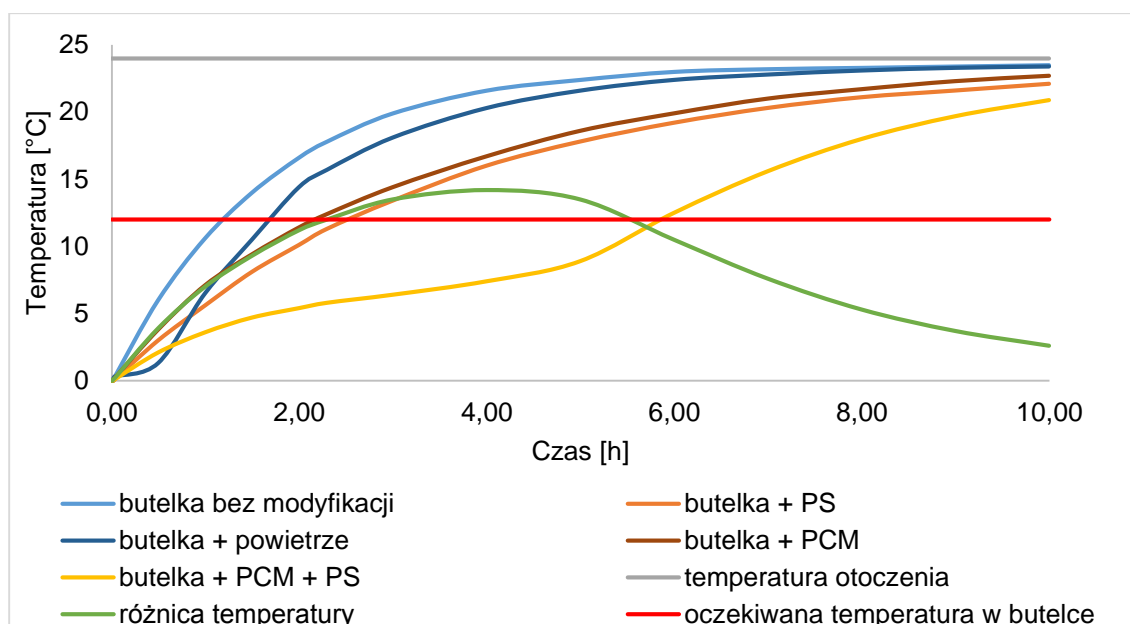
Eksperyment 1: podwójne ściany butelki z materiałem zmiennofazowym miały za zadanie utrzymać zadaną temperaturę (8°C) wcześniej schłodzonego do temperatury około -4°C napoju alkoholowego przez jak najdłuższy czas. Poniżej przedstawiono wyniki przeprowadzonych badań (Rysunek 72).



Rysunek 72. Wykres przedstawiający zależność temperatury od czasu próby badawczej i odniesienia – eksperyment 1

Z analizy wykresu wynika, że napój alkoholowy (w tym przypadku alkohol etylowy) umieszczony w butelce niemodyfikowanej PCM osiąga temperaturę 8°C w czasie 1 godziny i 48 minut przy średniej temperaturze otoczenia 23,5°C. Z kolei ten sam napój w takich samych warunkach umieszczony w butelce z materiałem zmiennofazowym (PCM) osiąga tę samą temperaturę w przeciągu 6 godzin i 54 minut. Użycie materiału zmiennofazowego pozwala na ponad trzykrotne wydłużenie czasu utrzymania pożądanej temperatury alkoholu etylowego.

Eksperyment 2: podwójne ściany butelki z materiałem zmiennofazowym miały za zadanie utrzymanie pożądanej temperatury (przyjęto 12°C) wcześniej schłodzonego do około 0°C napoju przez jak najdłuższy czas. Poniżej przedstawiono przykładowe wyniki przeprowadzonych badań (Rysunek 73), a w Tabeli 18 czas utrzymania odpowiedniej temperatury napoju (12°C) przez różne warianty przebadanych butelek dla jednej serii pomiarowej (resztę uzyskanych wyników przedstawiono w Załączniku D).



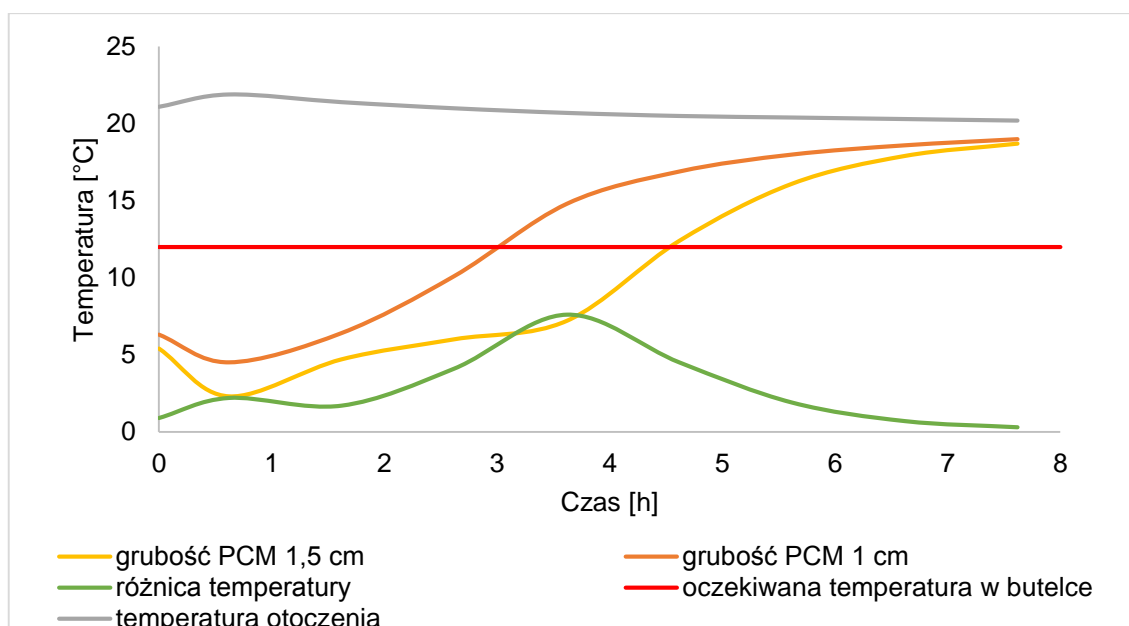
Rysunek 73. Zależność temperatury napoju od czasu dla różnych opcji skonstruowanych butelek dla eksperymentu 2

Tabela 18. Czas utrzymania odpowiedniej temperatury napoju (12°C) przez różne warianty przebadanych butelek eksperymentu 2

| Rodzaj butelki | czas [h] |
|---|--------------|
| Butelka bez żadnej modyfikacji | 1h 10,5 min |
| Butelka z samą izolacją cieplną PS | 2 h 30,5 min |
| Butelka z warstwą powietrza między ściankami | 1h 45 min |
| Butelka modyfikowana samą parafiną | 2 h 10min |
| Butelka modyfikowana parafiną i z izolacją PS | 5h 50 min |

Butelka o podwójnych ściankach z parafiną i izolacją cieplną utrzymuje pożądaną temperaturę napoju prawie pięć razy dłużej niż butelka bez żadnej modyfikacji oraz ponad dwa razy dłużej niż butelka z samą modyfikacją cieplną czy z samą modyfikacją materiałem zmiennofazowym i ponad trzy razy dłużej niż z samą warstwą powietrza między ściankami. Z tego wynika, że najlepszym sposobem utrzymania pożądanego temperatury napoju jest zastosowanie butelki modyfikowanej odpowiednim materiałem zmiennofazowym i zaizolowanej cieplnie. Pomiary prowadzono przy średniej temperaturze otoczenia równej 23,5°C.

Na Rysunku 74 przedstawiono uzyskane wyniki przeprowadzone dla eksperymentu 3, a w Tabeli 19 czas utrzymania odpowiedniej temperatury napoju w butelce w zależności od grubości PCM.



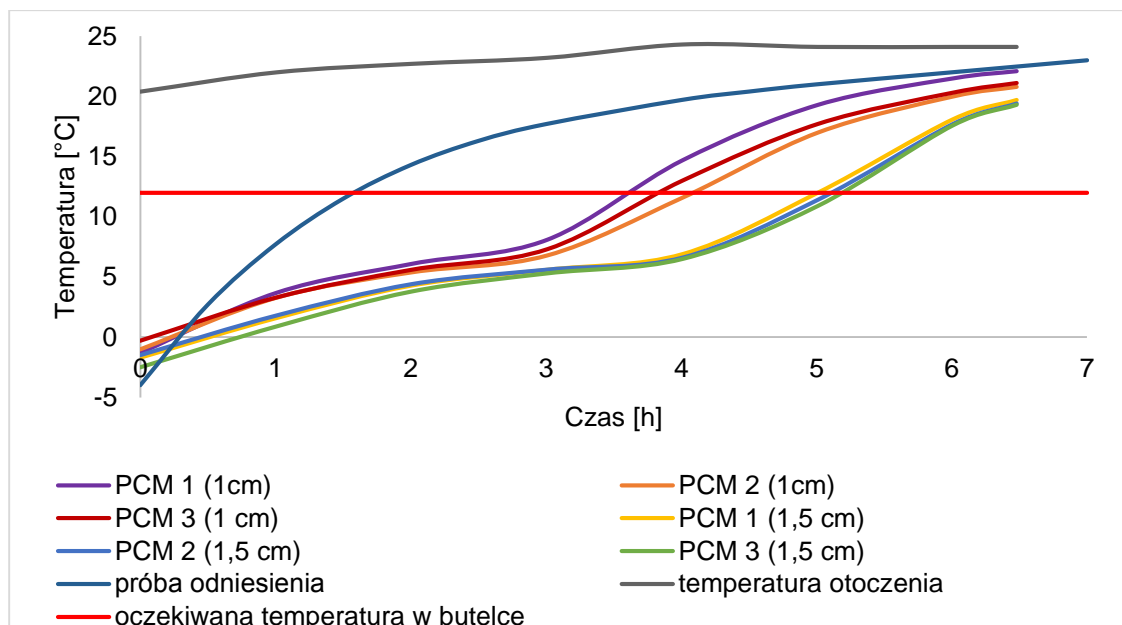
Rysunek 74. Porównanie czasu utrzymania pożądanej temperatury napoju w zależności od grubości warstwy PCM

Tabela 19. Czas utrzymania odpowiedniej temperatury napoju w butelce w zależności od grubości PCM

| grubość PCM | czas utrzymania pożądanej temperatury |
|-------------|---------------------------------------|
| 1 cm | 2 h 55 min |
| 1,5 cm | 4 h 36 min |

Z analizy wykresu przedstawionego na Rysunku 74 i Tabeli 19 wynika, że butelka o podwójnych ściankach, o odległości między ściankami 1 cm (bez dodatkowych modyfikacji) utrzymuje pożądaną temperaturę napoju (12°C) przez 2 h i 55 min. natomiast butelka mająca odległość między ściankami 1,5 cm przez 4h i 36 min. czyli ponad 1,5 razy dłużej. Grubość PCM ma duży wpływ na czas utrzymania odpowiedniej temperatury umieszczonego w butelce napoju.

Na Rysunku 75 przedstawiono przykładowe wyniki badań uzyskane dla eksperymentu 4, dla jednej serii pomiarowej (resztę uzyskanych wyników przedstawiono w Załączniku E niniejszej pracy), a w Tabeli 20 czas osiągnięcia określonej temperatury napoju w zależności od grubości i rodzaju użytego PCM.



Rysunek 75. Zależność temperatury napoju od czasu dla różnych rodzajów PCM i różnej ich grubości dla eksperymentu 4

Tabela 20. Czas utrzymania pożądanej temperatury napoju przez różne PCM o różnej grubości dla eksperymentu 4

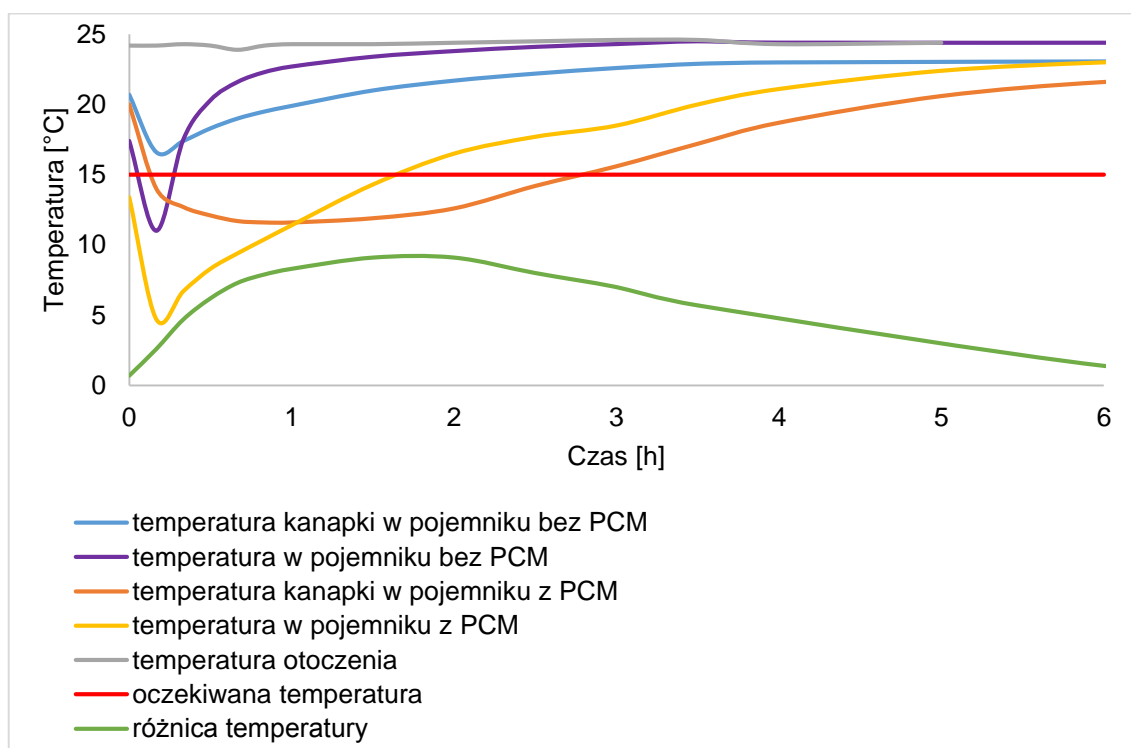
| Butelka | Czas |
|---|---------------|
| Butelka z parafiną 1, grubość 1 cm | 3 h i 35 min. |
| Butelka z parafiną 2, grubość 1 cm | 4 h i 5 min. |
| Butelka z parafiną 3, grubość 1 cm | 3 h i 50 min. |
| Butelka z parafiną 1, grubość 1,5 cm | 5 h i 1 min. |
| Butelka z parafiną 2, grubość 1,5 cm | 5 h i 5 min. |
| Butelka z parafiną 3, grubość 1,5 cm | 5 h i 9 min. |
| Próba odniesienia, butelka bez parafiny | 1 h 40 min. |

Z analizy wykresu (Rysunek 75) oraz Tabeli 20 wynika, że pożądaną temperaturę napoju – 12°C, najlepiej utrzymują butelki z ściankami o grubości 1,5 cm. Najlepszy efekt osiągnięto przy wykorzystaniu parafiny numer 2, jednak różnice były na tyle małe, że można je pominąć i stwierdzić, że każda z użytych parafin w podobnym zakresie spełnia swoje zadanie.

Poniżej przedstawiono wyniki badań przeprowadzonych dla eksperymentu 5. W Tabeli 21 dokonano porównania czasu utrzymania odpowiedniej temperatury produktu spożywczego w pojemniku bez modyfikacji i z modyfikacją PCM, przedstawiono również zmiany temperatury kanapki z upływem czasu umieszczonej w pojemniku o podwójnych ściankach, bez modyfikacji materiałem zmiennofazowym – z warstwą powietrza pomiędzy ściankami i z PCM, co zobrazowano na Rysunku 76.

Tabela 21. Porównania czasu utrzymania odpowiedniej temperatury produktu spożywczego w pojemniku bez modyfikacji i w pojemniku modyfikowanym parafiną

| czas [min] | czas [h] | Temp. kanapki bez PCM | Temp. kanapki z PCM | ΔT różnica temp. | Temp. w pojemniku bez PCM | Temp. w pojemniku z PCM |
|------------|----------|-----------------------|---------------------|--------------------------|---------------------------|-------------------------|
| 0 | 0 | 20,7 | 20 | 0,7 | 17,4 | 13,4 |
| 10 | 0,167 | 16,6 | 14 | 2,6 | 11 | 4,7 |
| 20 | 0,333 | 17,4 | 12,7 | 4,7 | 17,5 | 6,7 |
| 30 | 0,5 | 18,3 | 12,1 | 6,2 | 20,3 | 8,3 |
| 40 | 0,667 | 19 | 11,7 | 7,3 | 21,6 | 9,4 |
| 50 | 0,833 | 19,5 | 11,6 | 7,9 | 22,3 | 10,4 |
| 60 | 1 | 19,9 | 11,6 | 8,3 | 22,7 | 11,4 |
| 90 | 1,5 | 21 | 11,9 | 9,1 | 23,4 | 14,3 |
| 120 | 2 | 21,7 | 12,6 | 9,1 | 23,8 | 16,5 |
| 150 | 2,5 | 22,2 | 14,2 | 8 | 24,1 | 17,7 |
| 180 | 3 | 22,6 | 15,6 | 7 | 24,3 | 18,5 |
| 210 | 3,5 | 22,9 | 17,2 | 5,7 | 24,5 | 20 |
| 240 | 4 | 23 | 21,6 | 1,4 | 24,4 | 23 |
| 420 | 7 | 23,1 | 22 | 1,1 | 24,4 | 23,3 |



Rysunek 76. Zależność temperatury produktu spożywczego od czasu dla pojemnika niemodyfikowanego oraz modyfikowanego PCM

Po dwóch godzinach od umieszczenia kanapki w pojemnikach zaobserwowano znaczną różnicę w jej temperaturze wynoszącą prawie 10°C. Kanapka umieszczona w modyfikowanym pojemniku miała po tym samym czasie o wiele niższą temperaturę niż kanapka umieszczona

w pojemniku bez modyfikacji, a jedynie z 1 cm warstwą powietrza. Po 4 godzinach kanapka umieszczona w niemodyfikowanym pojemniku miała temperaturę równą 23°C, przy czym kanapka umieszczona w pojemniku z warstwą PCM po 4 godzinach miała temperaturę 18,7°C, a temperaturę 23°C osiągnęła dopiero po ponad 7 godzinach. W związku z powyższym uznano za zasadne podejmowanie prób modyfikacji i zastosowania dostępnych handlowo materiałów zmiennofazowych do konstruowania pojemników przeznaczonych do przechowywania artykułów spożywczych.

We wszystkich badanych przypadkach wykorzystania PCM do modyfikacji pojemników na żywność, przechowywaną w niskiej temperaturze – kilka °C (eksperyment 1 – 5), użycie materiału zmiennofazowego, w ilości mniejszej niż wynikało z rozważań teoretycznych (4,6 cm), pozwala na kilkukrotne wydłużenie czasu utrzymania pożądanego temperatury produktu spożywczego. Ponadto należy zaznaczyć, że użyty materiał zmiennofazowy jest nietoksyczny (otrzymano wstępną ocenę użytego materiału, wydaną przez Laboratorium Hamilton w Gdyni), nieżrący i niepalny, w związku z tym nadaje się do kontaktu z żywnością, materiał zmiennofazowy pomimo, że jest zamknięty pomiędzy szczelnymi ściankami naczynia, w razie uszkodzenia i rozszczelnienia ścianek naczynia, nie stanowi zagrożenia dla zdrowia i życia ludzkiego. Taki pojemnik może być wykonany ze szkła lub tworzywa. Zaletą zaproponowanego rozwiązania jest utrzymanie stałej temperatury produktu bez konieczności używania urządzeń chłodniczych, zasilanych energią elektryczną, są to pojemniki wielokrotnego użytku, trwałe i bezpieczne dla użytkownika. Takie izotermiczne pojemniki mogą być przeznaczone do transportu i przechowywania zimnych napojów i potraw, zwłaszcza dla indywidualnego zaopatrzenia osób przebywających w podróży lub z dala od osiedli ludzkich, a czas utrzymania pożądanego temperatury produktu spożywczego można regulować poprzez dobranie odpowiedniej grubości warstwy materiału zmiennofazowego.

7.4. Badania możliwości wykorzystania materiałów zmiennofazowych do stabilizacji temperatury nawierzchni dróg asfaltowych

Nawierzchnia dróg asfaltowych w lecie może nagrzewać się nawet do temperatury 70°C. Utrzymanie odpowiedniej, niższej temperatury nawierzchni asfaltowych jest możliwe dzięki modyfikacji warstwy kruszywa, poprzez nasycenie go materiałem zmiennofazowym i wykorzystanie jako jednej z warstw nawierzchni drogowej.

7.4.1. Materiały i metody

Zaprojektowano stanowisko badawcze nawierzchni drogowej, składające się z próby odniesienia, jaką stanowiła warstwa asfaltu, umieszczona na warstwie lekkiego kruszywa z firmy Pollytag, oraz próby badawczej: warstwa asfaltu umieszczona na warstwie takiego samego lekkiego kruszywa, które zostało nasączone materiałem zmiennofazowym: Cerezyną. Właściwości termofizyczne Cerezyiny przedstawiono w Tabeli 4, w Rozdziale 5.2.

7.4.1.1. Lekkie kruszywo jako nośnik materiału zmiennofazowego – charakterystyka i przygotowanie

Ze względu na porowatą strukturę kruszywo może zostać wykorzystane jako nośnik PCM, a tym samym stanowić podłoże skalne drogi. Lekkie kruszywo np. keramzyt jest produkowane w Polsce m.in. przez firmę Pollytag.

Kruszywo lekkie Pollytag jest wytwarzane z popiołów lotnych elektrociepłowni o uziarnieniu do 0,5 mm. W zależności od jakości sproszkowanego popiołu wymagane jest dodawanie miazgi węglowej i bentonitu. W rezultacie gotowy produkt ma gęstość nasypową w stanie luźnym powietrzno-suchym 650-850 kg/m³ (w zależności od frakcji), a gęstość pozorna ziaren kruszywa wynosi do 1,45 g/cm³, wytrzymałość ziaren na miążdżenie do 10 MPa, porowatość ziaren wynosi około 40%, jamistość stosu okruszowego mieszanki 4 - 12mm w stanie luźnym około 45% i stanie zagęszczonym około 37%, nasiąkliwość 20% ± 4% po 30 minutach i 22% ± 4% po 24 godzinach, wskaźnik ścieralności ok. 30%, mrozoodporność ≤ 5% ubytku masy, żaroodporność ok. 3% ubytku masy po 5 cyklach. Promieniotwórczość naturalna jest poniżej poziomu dopuszczalnego dla materiałów stosowanych w budownictwie obiektów przeznaczonych na stały pobyt ludzi. Przybliżony skład chemiczny kruszywa: SiO₂ - 58%, Al₂O₃ - 22%, CaO - 2,2%, MgO - 1,4%, SO₃ - 0,3%, straty prażenia - do 4%, nieoznaczone - 3,8% [71].

Wyróżnia się trzy główne frakcje kruszywa:

- frakcja o średnicy ziaren od 6 do 12 mm – do produkcji betonów jamistych, lekkich bloczków i dyli betonowych oraz wylewek termoizolacyjnych na stropach; stosuje się ją także w ogrodnictwie i małej architekturze, w przemyśle metalurgicznym, oraz jako zasypki przy ściankach szczelnych i murach oporowych; przeznaczony jest również na drenaże; gęstość nasypowa kruszywa w stanie luźnym wynosi około 760 kg/m³,

- średnia frakcja o średnicy ziaren 4 – 8mm – do produkcji drobnowymiarowych prefabrykatów betonowych o cienkich ściankach jak: pustaki stropowe, pustaki ścienne, pustaki ogrodowe, itp. oraz w połączeniu z innymi frakcjami do produkcji betonów konstrukcyjnych; gęstość nasypowa kruszywa w stanie luźnym wynosi około 750 kg/m^3 ,
- drobna frakcja o średnicy od 0,5 – 2mm i 2 – 4mm do produkcji betonów i kształtek żaroodpornych, a w kompozycji z grubszymi frakcjami do wylewania lekkich betonów zwartych oraz półzwartych; gęstość nasypowa kruszywa w stanie luźnym wynosi około 720 kg/m^3 [122].

Przygotowanie kruszywa do dalszych badań polegało na jego zważeniu, myciu, a następnie wysyceniu jego porów materiałem PCM, co przebiegało w następujących etapach:

- mycie kruszywa w wodzie,
- prażenie w suszarce w celu usunięcia resztkowej wody z porów,
- dodanie wysuszonego kruszywa do roztopionego materiału zmienno fazowego,
- mieszanie kruszywa i PCM w temperaturze 90°C przez około 1h w celu wysycenia porów ziaren materiałem zmienno fazowym,
- odsączenie kruszywa od nadmiaru PCM,
- prażenie w suszarce w celu usunięcia nadmiaru PCM z powierzchni ziaren.

Po tak przygotowanej obróbce ponownie zważono kruszywo wysyczone materiałem PCM w celu określenia efektywności absorpcji materiału zmienno fazowego przez ziarna kruszywa. Ziarna kruszywa bez PCM oraz wysyczonego PCM przedstawiono poniżej (Rysunek 77).

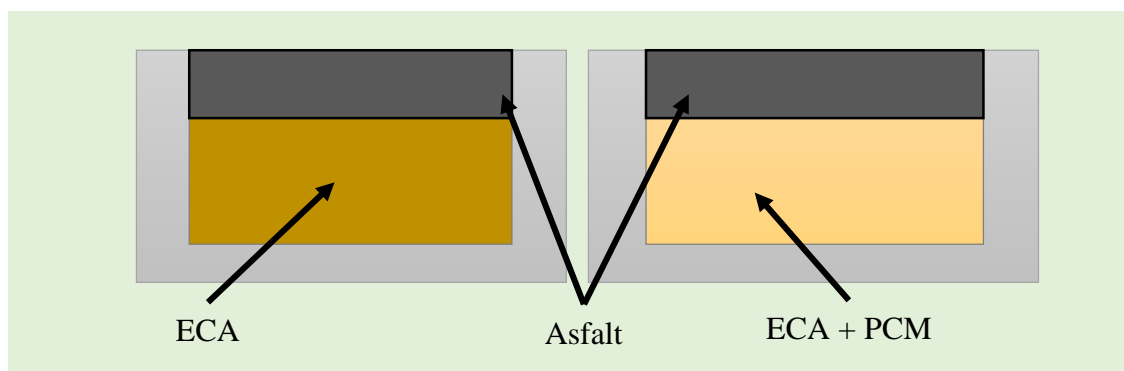


Rysunek 77. Ziarna kruszywa A – niemodyfikowanego PCM, B – wysyczonego PCM

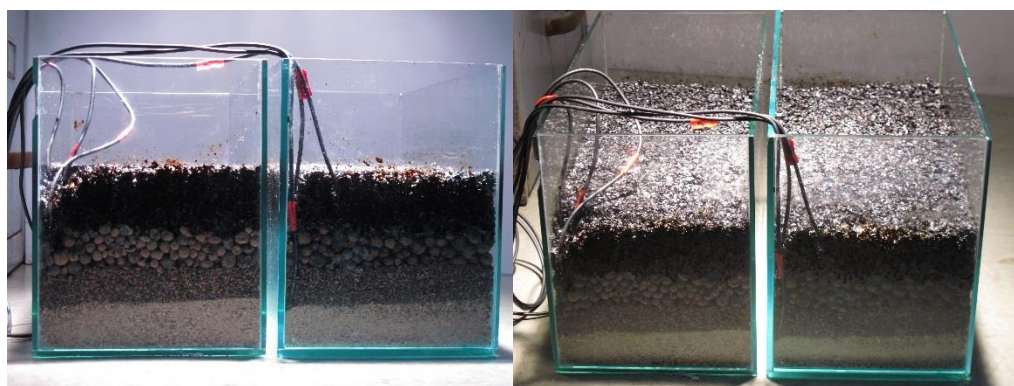
7.4.2. Przebieg badań

W celu zbadania skuteczności absorpcji ciepła przez kruszywo (ECA), nasycone Cerezyną, badania przeprowadzono w warunkach naturalnych na dwóch stanowiskach symulujących nawierzchnie drogi asfaltowej (Rysunek 78). Stanowiska te wystawiono na działanie warunków atmosferycznych, w szczególności na działanie promieniowania słonecznego o dużej wartości natężenia promieniowania (ok. 1000 W/m^2). Badania porównawcze przeprowadzono na dwóch prostokątnych fragmentach drogi asfaltowej o wymiarach

0,32×0,22×0,15 m. Oba stanowiska były umieszczone obok siebie tak, że powierzchnie asfaltu były poziome (Rysunek 79).



Rysunek 78. Schemat stanowiska badawczego nawierzchni asfaltowej bez materiału PCM (ECA) i z materiałem PCM (ECA + PCM)



Rysunek 79. Wygląd przygotowanego stanowiska do badania nawierzchni asfaltowej

Przy budowie pierwszego stanowiska 1 dm³ czystego kruszywa zmieszano z mieszanką mineralno-asfaltową (MMA), kładzioną na zimno, w stosunku 1:1. Następnie tak przygotowany materiał posłużył jako dolna warstwa nawierzchni drogowej (3 cm). To stanowisko badawcze było punktem odniesienia. Dolna warstwa drugiego stanowiska została przygotowana przez zmieszanie 1dm³ kruszywa nasyconego PCM (ECA + PCM) z MMA w stosunku 1:1, przy czym kruszywo, tym razem zawierało 20% wag. materiału zmiennofazowego. Dolną warstwę w obu przypadkach pokryto jednolitą warstwą ścierną asfaltu o grubości podobnej do dolnej warstwy (3 cm). W obu przypadkach podbudowę drogi asfaltowej stanowiły następujące warstwy: kruszywo niemodyfikowane (3 cm), tłuczeń (3 cm) oraz piasek (4 cm). Biorąc pod uwagę całość przygotowanej konstrukcji nawierzchni drogowej, o grubości 16 cm, materiał zmiennofazowy stanowił 3% wag., co jest w zgodzie z wynikami obliczeń teoretycznych.

Do przygotowania dwóch stanowisk zużyto 25 kg MMA (po 12,5 kg na każde stanowisko). Górne warstwy w obu przypadkach wykonano z niemodyfikowanego MMA. Na obu stanowiskach zamontowano czujniki temperatury umieszczone w dwóch warstwach. Wszystkie czujniki podłączono do dwóch kanałowych modułów pomiarowych AVT570, zapewniających odczyt danych o rozdzielczości 0,1 K z dokładnością 0,25 K w zakresie wartości temperatury 0 – 80°C.

Dane pomiarowe zostały zarejestrowane przez specjalnie zaprojektowany program komputerowy, co umożliwiło dalszą analizę wyników. Pomiary prowadzono w sposób ciągły w czasie 24 godzin.

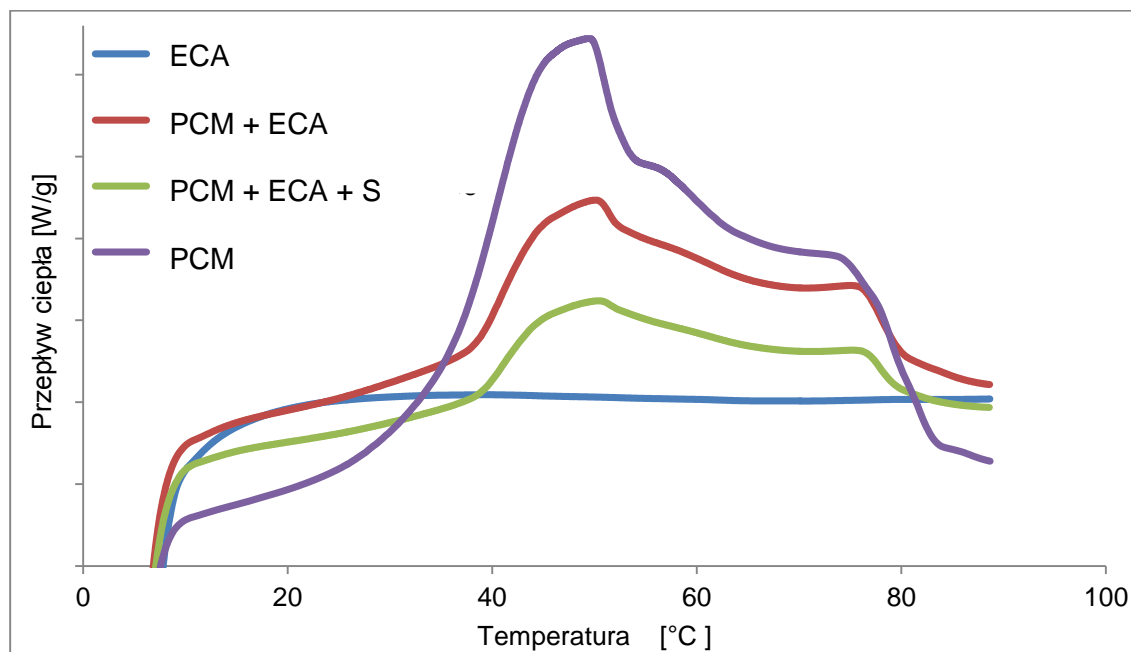
Parametry termofizyczne materiałów, które zostały użyte do modyfikacji nawierzchni drogi asfaltowej przedstawiono w Tabeli 22. Ponadto surowy materiał zmienno fazowy: PCM, czyste kruszywo (ECA) i nasycone materiałem zmienno fazowym (ECA + PCM) oraz nasycone materiałem zmienno fazowym i prażone w suszarce (ECA + PCM + S) poddano analizie DSC.

Tabela 22. Właściwości termofizyczne materiałów użytych do badań modyfikowanych nawierzchni asfaltowych

| Materiał | Temperatura topnienia t_m [°C] | Ciepło właściwe c_p [kJ/(kg·K)] | Gęstość ρ [kg/m ³] | Gęstość nasypowa ρ_{rb} [kg/m ³] | Współczynnik przewodności cieplnej λ [W/(m·K)] |
|----------|----------------------------------|-----------------------------------|-------------------------------------|---|--|
| ECA | - | 0,84 | 1380 | 710 ± 15% | 0,14 |
| Asfalt | - | 0,92 | 1750 | - | 0,17 |
| PCM | 68 – 72 | 2 | 900 | 475 | 0,20 |

7.4.3. Wyniki i wnioski

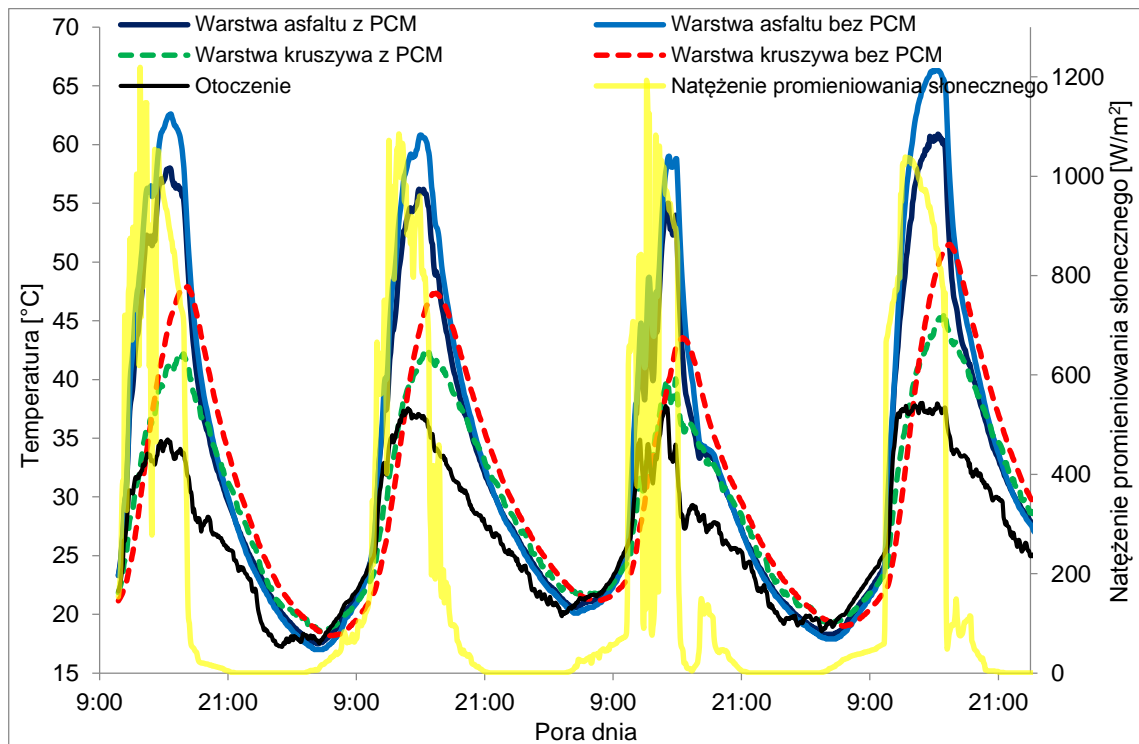
Otrzymane wyniki analizy DSC potwierdziły właściwości magazynowania ciepła przez kruszywo nasączone PCM (Rysunek 80).



Rysunek 80. Wyniki analizy DSC: PCM, ECA, PCM + ECA oraz PCM + ECA + S

Pojemność cieplna ECA wypełnionym PCM jest niższa niż w przypadku czystego PCM, ale nadal zachowuje właściwości akumulowania ciepła.

Badania przeprowadzono w okresie od kwietnia do sierpnia 2014 roku. Rysunek 81 i Tabela 23 przedstawiają przykładowe wyniki uzyskane z dwóch stanowisk pomiarowych w ciągu czterech dni (od 8 do 11 lipca).



Rysunek 81. Wyniki pomiarów temperatury z dwóch stanowisk badawczych przeprowadzonych w dniach: 08 – 11.07.2014

Tabela 23. Maksymalne temperatury zarejestrowane w trakcie badań nawierzchni asfaltowych

| Data/czas | Temperatura [°C] | | | | Otoczenie | Δt_A [°C] | Δt_{ECA} [°C] |
|---------------------|--------------------------------------|------|------------------------------------|------|-----------|-------------------|-----------------------|
| | Stanowisko pomiarowe 1 (odniesienia) | | Stanowisko pomiarowe 2 (ECA + PCM) | | | | |
| | Asfalt | ECA | Asfalt | ECA | | | |
| 2014-07-08 15:41 | 62,6 | 45,4 | 57,8 | 41,3 | 35 | 4,8 | 4,1 |
| 2014-07-09 15:26 | 60,5 | 45,9 | 55,8 | 42,1 | 37 | 4,7 | 3,9 |
| 2014-07-10 14:20 | 58,5 | 40,3 | 52,8 | 37,8 | 34 | 5,7 | 2,6 |
| 2014-07-11 15:07 | 66,3 | 48,9 | 60,4 | 44,3 | 38 | 5,9 | 4,6 |

Δt_A – Różnica temperatury pomiędzy zmodyfikowaną a niezmodyfikowaną warstwą asfaltu
 Δt_{ECA} – Różnica temperatury pomiędzy zmodyfikowaną a niezmodyfikowaną warstwą kruszywa (ECA)

Wyniki badań wykazały, że nawet niewielki dodatek (3% wag. w odniesieniu do ciężaru całej masy konstrukcji drogi asfaltowej) PCM powoduje obniżenie temperatury powierzchni asfaltowych o około 6°C w badanym zakresie temperatury 45 – 65°C. Wydajność absorpcji PCM

przez ziarna kruszywa mieści się w zakresie 18 – 20%. Wyniki badań potwierdzają przydatność stosowania Cerezyne jako materiału zmiennofazowego do stabilizacji temperatury nawierzchni dróg asfaltowych. Zastosowanie kruszywa nasączonego materiałem zmiennofazowym ma znaczący wpływ na temperaturę asfaltu. Ilość Cerezyne w kruszywie nie jest wystarczająca, aby stabilizować temperaturę na ściśle określonym poziomie, ale może obniżyć temperaturę nawierzchni asfaltowej o kilka stopni, co zapobiega jej przegrzaniu.

Otrzymane wyniki były podstawą do przeprowadzenia dalszych badań, w tym wytrzymałościowych, co zostało dokonane przy współpracy z Katedrą Inżynierii Drogowej Politechniki Gdańskiej. Przygotowano według określonych procedur warstwę drogi modyfikowaną PCM, a następnie przeprowadzono badania, w tym koleinowanie (wg normy europejskiej PN-EN 12697-22), które wykazało możliwość praktycznego zastosowania PCM w rzeczywistych nawierzchniach drogowych [123].

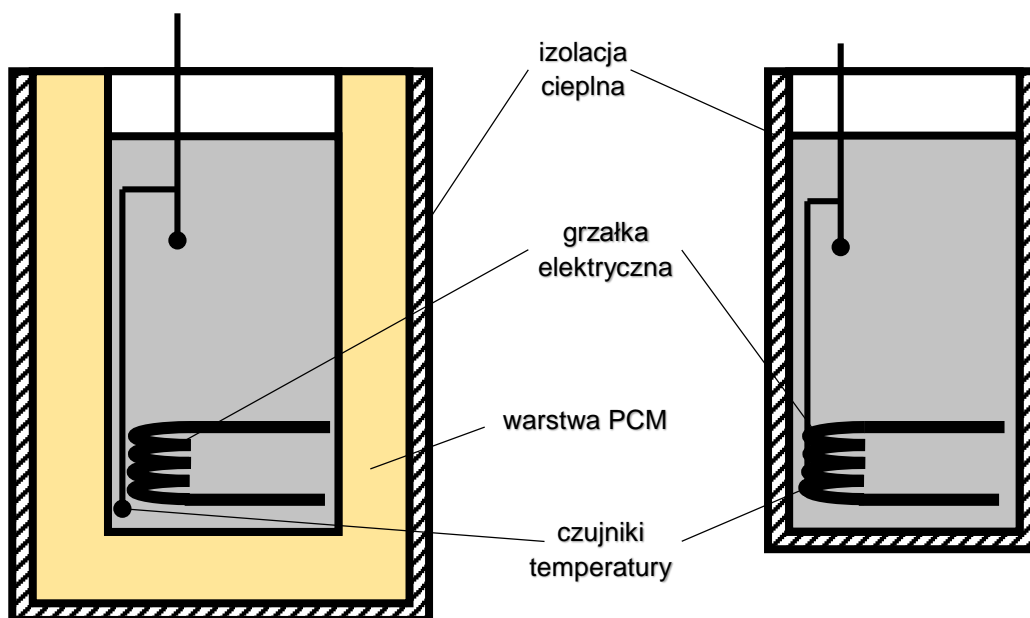
Na podstawie badań, dotyczących możliwości zastosowania materiału zmiennofazowego do stabilizacji temperatury nawierzchni drogowych poprzez zastosowanie lekkiego kruszywa jako nośnika PCM, stwierdzono, że istnieje możliwość skutecznego rozwiązania problemu przegrzewania nawierzchni drogi asfaltowej, a co za tym idzie ograniczenia problemów, związanych z powstawaniem kolein czy przyklejania się asfaltu do opon pojazdów. Różnica między temperaturą nawierzchni drogowej niemodyfikowanej PCM a temperaturą nawierzchni modyfikowanej PCM nie przekracza wprawdzie 6°C, ale daje szansę opracowania metody, która pozwoli umieścić większą ilość PCM pod wierzchnią warstwą asfaltu i odebrać znacznie więcej ciepła od nagrzanego asfaltu. Uzyskany wynik dało zastosowanie tylko 20% wagowych zaabsorbowanego materiału PCM w odniesieniu do masy kruszywa, przy 3% wagowym udziale masowym całego PCM w skonstruowanej nawierzchni. W celu osiągnięcia większego spadku temperatury w stosunku do nawierzchni niemodyfikowanej powinno się użyć większej ilości materiału zmiennofazowego, czego można dokonać, zwiększając pory w ziarnach kruszywa lub poprzez wprowadzenie PCM do nawierzchni asfaltowej w innej postaci.

7.5. Badania możliwości zastosowania materiałów zmiennofazowych do modyfikacji zbiornika na ciepłą wodę użytkową

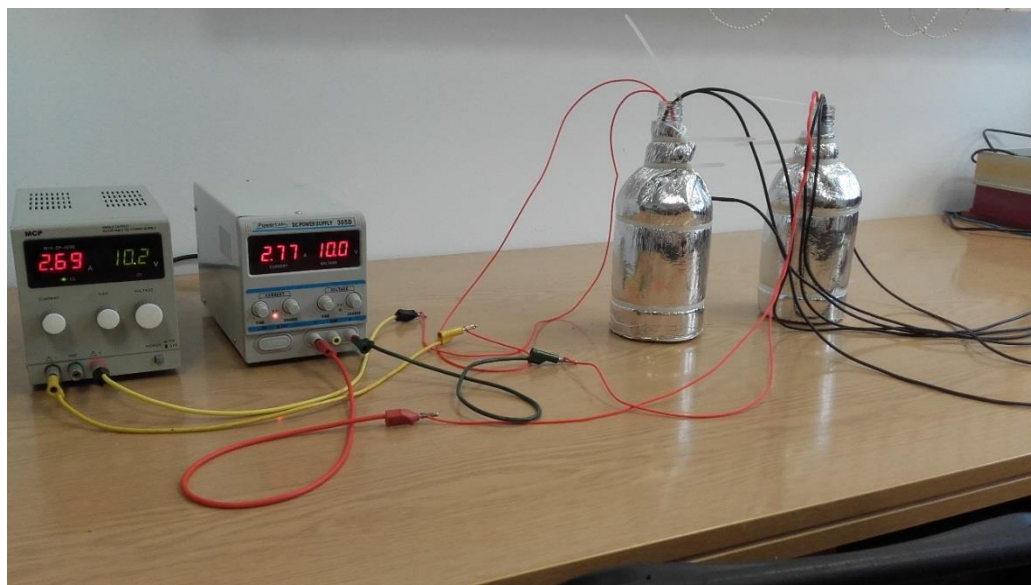
Materiały zmiennofazowe jako modyfikatory zbiornika c.w.u., zastosowano w celu stabilizowania temperatury ciepłej wody użytkowej. Celem takiej modyfikacji jest wydłużenie czasu utrzymania odpowiednio wysokiej temperatury wody w zbiorniku, aby było możliwe korzystanie z niej przez dłuższy czas bez konieczności dogrzewania za pomocą grzałki elektrycznej czy innego dodatkowego źródła energii (np. kotła czy pompy ciepła). Cel ten może zostać osiągnięty przez dobór odpowiedniego materiału zmiennofazowego i zmodyfikowanie zbiornika c.w.u. poprzez zaizolowanie go materiałem o odpowiedniej grubości, zapewniającej dostateczny efekt magazynowania ciepła.

7.5.1. Materiały i metody

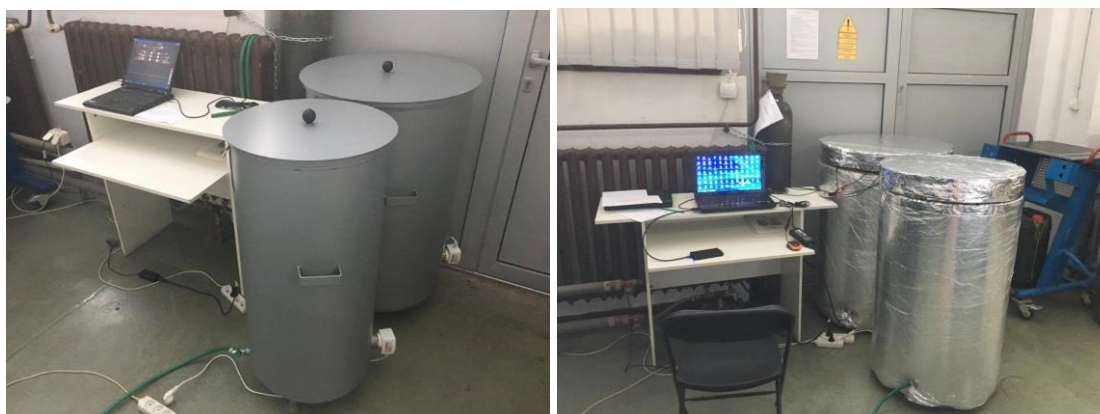
Do badań jako materiał zmiennofazowy do modyfikacji zasobników na c.w.u. wybrano Cerezynę. W celu zbadania skuteczności akumulacji ciepła przez Cerezynę zbudowano stanowiska badawcze w dwóch skalach: małej i dużej. Schemat przygotowanych stanowisk przedstawiono na Rysunku 82. Stanowiska zarówno w małej, jak i dużej skali składało się z próby badawczej, którą stanowił zbiornik na c.w.u. zmodyfikowany wybranym materiałem zmiennofazowym (PCM) oraz z próby kontrolnej (odniesienia), którą stanowił taki sam zbiornik, ale niemodyfikowany materiałem zmiennofazowym. Oba zbiorniki zostały dodatkowo zaizolowane izolacją cieplną w postaci spienionego polistyrenu (PS) (zbiorniki w małej skali) oraz w postaci wełny mineralnej (zbiorniki w dużej skali) (Rysunki 83 i 84).



Rysunek 82. Zbiornik na c.w.u. – schemat stanowiska pomiarowego



Rysunek 83. Wygląd przygotowanego stanowiska c.w.u. – mała skala



Rysunek 84. Wygląd przygotowanego stanowiska c.w.u. przed i po modyfikacji – duża skala

Do skonstruowania stanowiska badawczego w małej skali użyto 0,55 kg, a dla dużej skali 153 kg Cerezy. Stanowisko wyposażono w czujniki temperatury, podłączone do dwóch 8-kanalowych modułów termometrycznych AVT MOD 15, które zapewniały odczyt danych z rozdzielczością 0,1 K i dokładnością do 0,25 K w zakresie temperatury od 0 do 70°C. Dane były rejestrowane przez specjalnie opracowany program komputerowy, co umożliwiało ich dalszą analizę.

7.5.2. Przebieg badań

Badania przeprowadzono w warunkach laboratoryjnych na stanowiskach pomiarowych, składających się z dwóch zbiorników na c.w.u. w małej i dużej skali. W małej skali badania przeprowadzono w trzech próbach: modyfikowanej PCM, z warstwą powietrza oraz odniesienia (kontrolnej, bez PCM). Po otrzymaniu pozytywnych wstępnych wyników badań przeprowadzonych w małej skali przeprowadzono badania w dużej skali, w następujących układach:

- zbiornik bez żadnej modyfikacji (próba odniesienia),

- zbiornik z warstwą wełny mineralnej,
- zbiornik z warstwą powietrza,
- zbiornik z warstwą powietrza i wełny mineralnej,
- zbiornik z warstwą PCM i wełny mineralnej.

W każdym badanym przypadku zbiornik został napełniony wodą z sieci wodociągowej, następnie woda ta została podgrzana do około 70 - 80°C przy użyciu grzałki z drutu oporowego o mocy 40 W (mała skala) oraz grzałki zainstalowanej w zbiorniku o mocy 2 kW (duża skala). Między ścianką wewnętrzną a zewnętrzną dwupłaszczowego zbiornika umieszczono odpowiednio dobraną w toku badań grubość Cerezy (1,5 cm – mała skala; 7,5 cm – duża skala). Zbiorniki zarówno w dużej jak i małej skali zostały dodatkowo zaizolowane cieplnie: przy użyciu spienionego styropianu (PS) o grubości 0,002 m – mała skala oraz wełny mineralnej o grubości 0,1 m – duża skala (Tabela 24).

Tabela 24. Parametry fizyczne modyfikowanych zbiorników

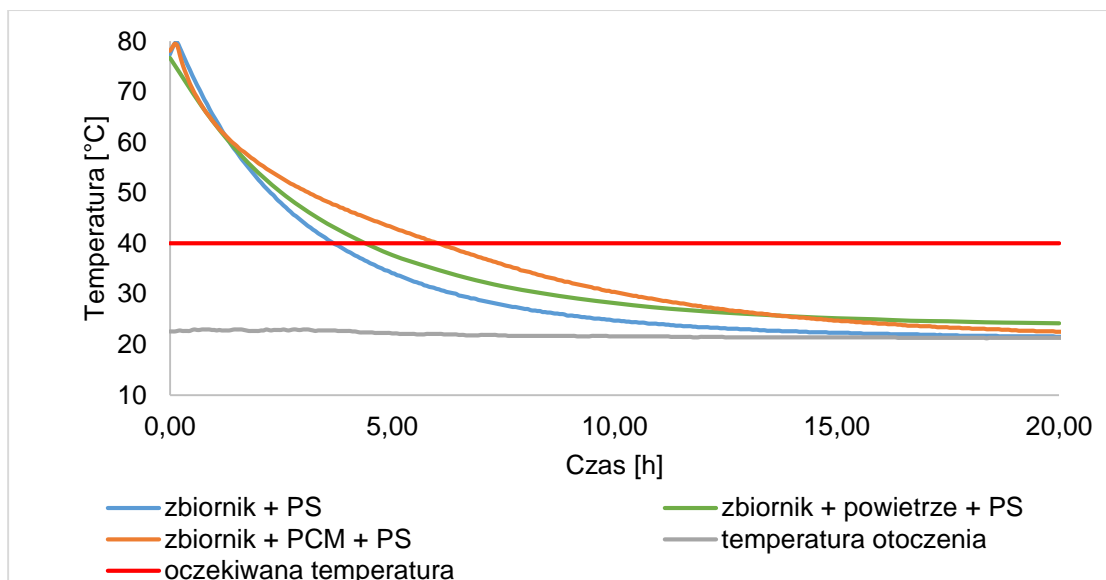
| | Mała skala | Duża skala |
|--|------------|------------|
| Objętość zbiornika [l] | 0,5 | 120 |
| Grubość PCM [m] | 0,015 | 0,075 |
| Masa PCM [kg] | 0,4 | 45,5 |
| Objętość PCM [l] | 0,45 | 50 |
| Średnica wewnętrznego zbiornika [m] | 0,065 | 0,44 |
| Wysokość zbiornika [m] | 0,15 | 0,8 |
| Grubość izolacji cieplnej [m] | 0,002 | 0,1 |

Zmianę temperatury rejestrowano przy użyciu sześciu termopar: dwa termoelementy umieszczono w wodzie, dwa w materiale zmiennofazowym, a pozostałe dwie termopary służyły do pomiaru temperatury otoczenia. Pomiary prowadzono 24 h dla małej skali oraz przez 5 dni, 24 godziny na dobę dla dużej skali.

7.5.3. Wyniki i wnioski

Badania dla małej skali prowadzono od października do grudnia 2016 roku w różnych opcjach pomiarowych. Ze względu na powtarzalność otrzymanych wyników, zarówno dla małej jak i dużej skali, w pracy przedstawiono przykładowe wyniki. Na Rysunku 85 przedstawiono przykładowe wyniki z dnia 3 listopada 2016 roku dla małej skali. Badania dla dużej skali zostały przeprowadzone zimą w styczniu 2017 roku. Na Rysunku 86 zaprezentowano przykładowe wyniki otrzymane na stanowisku pomiarowym w dużej skali, przeprowadzone w ciągu 5 dni: 9 – 13 stycznia 2017 roku. Założono, że temperatura wody w tak przygotowanym zbiorniku nie powinna spadać poniżej 40°C, co w obu przypadkach na rysunkach zaznaczono linią czerwoną. W Tabelach 25 i 27 przedstawiono czas, po jakim temperatura wody w zbiorniku osiąga założoną temperaturę, odpowiednio dla małej i dużej skali. Z kolei w Tabelach 26 i 28 przedstawiono

różnicę temperatury wody dla różnych konfiguracji badanych zbiorników odpowiednio dla małej i dużej skali.



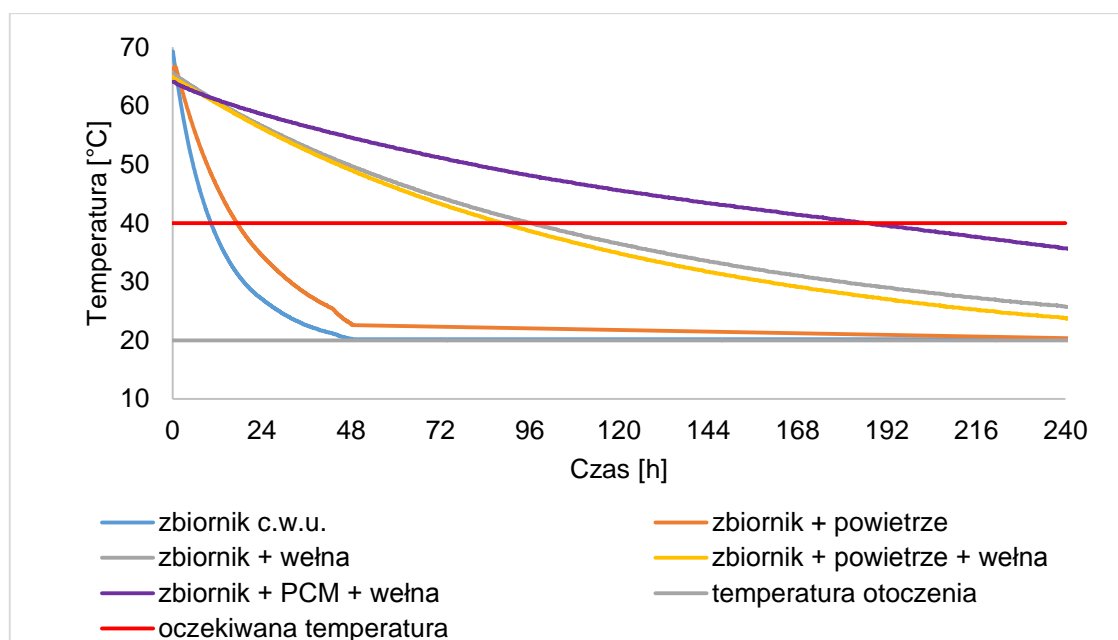
Rysunek 85. Zależność czasu od temperatury dla różnych opcji skonstruowanych zbiorników c.w.u. – mała skala

Tabela 25. Czas osiągnięcia temperatury wody 40°C dla badanych zbiorników na c.w.u. – mała skala

| czas osiągnięcia 40 °C | czas [min] | czas [h] |
|---------------------------|------------|----------|
| zbiornik + PS | 219,78 | 3,66 |
| zbiornik + powietrze + PS | 255 | 4,25 |
| zbiornik + PCM + PS | 362,97 | 6,05 |

Tabela 26. Różnica temperatury między badanymi układami skonstruowanych zbiorników na c.w.u. – mała skala

| Czas [h] | Temperatura [°C] | | | Różnica temperatury [°C] | |
|----------|-------------------|-------------------------------|-------------------------|-----------------------------|-----------------------------|
| | Zbiornik + PS (1) | zbiornik + powietrze + PS (2) | Zbiornik + PCM + PS (3) | ΔT między (3) a (1) | ΔT między (3) a (2) |
| 0 | 77,4 | 76,7 | 78,1 | 0,7 | 1,4 |
| 2 | 52,5 | 53 | 55,8 | 3,3 | 2,8 |
| 4 | 38,4 | 40 | 46,6 | 8,2 | 6,6 |
| 6 | 30,9 | 34 | 40 | 9,1 | 6 |
| 8 | 27 | 30,2 | 34,4 | 7,4 | 4,2 |
| 10 | 24,7 | 27,2 | 30,3 | 5,6 | 3,1 |
| 12 | 23,4 | 25,5 | 27,4 | 4 | 1,9 |
| 14 | 22,6 | 24 | 25,4 | 2,8 | 1,4 |
| 16 | 22,1 | 23,1 | 24,1 | 2 | 1 |
| 18 | 21,7 | 23 | 23,1 | 1,4 | 0,1 |
| 20 | 21,5 | 22,4 | 22,5 | 1 | 0,1 |



Rysunek 86. Zależność temperatury wody w zbiorniku od czasu dla różnych opcji przebadanych układów dla zbiornika na c.w.u. – duża skala

Tabela 27. Czas osiągnięcia temperatury wody 40 °C dla różnych opcji pomiarowych – duża skala

| czas osiągnięcia 40 °C | czas [min] | czas [h] | ilość dób |
|------------------------------|------------|----------|-----------|
| zbiornik bez izolacji | 619 | 10 | 0,4 |
| zbiornik + powietrze | 1039 | 17 | 0,7 |
| zbiornik + wełna | 5765 | 96 | 4 |
| zbiornik + powietrze + wełna | 5315 | 88,5 | 3,7 |
| zbiornik + PCM + wełna | 11152 | 186 | 7,75 |

Tabela 28. Różnica temperatury między różnymi badanymi opcjami skonstruowanych zbiorników na c.w.u. – duża skala

| Czas [h] | Temperatura [°C] | | | Różnica temperatury [°C] | |
|----------|------------------|----------------------|----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|
| | Zbiornik (1) | zbiornik + wełna (2) | Zbiornik + PCM + wełna (3) | ΔT między (3) a (1) | ΔT między (3) a (2) |
| 0 | 67 | 67 | 67 | 0 | 0 |
| 24 | 27,1 | 56,6 | 58,6 | 31,5 | 2 |
| 48 | 20,3 | 49,7 | 54,6 | 34,3 | 4,9 |
| 72 | 20,3 | 44,4 | 51,1 | 30,8 | 6,7 |
| 96 | 20,3 | 40,1 | 48,1 | 27,8 | 8 |
| 120 | 20,3 | 36,5 | 45,6 | 25,3 | 9,1 |
| 144 | 20,3 | 33,5 | 43,4 | 23,1 | 9,9 |
| 168 | 20,3 | 31,1 | 41,4 | 21,1 | 10,3 |
| 192 | 20,3 | 29 | 39,6 | 19,3 | 10,6 |
| 216 | 20,3 | 27,3 | 37,7 | 17,4 | 10,4 |
| 240 | 20,3 | 25,8 | 35,7 | 15,4 | 9,9 |

Wyniki przeprowadzonego eksperymentu wykazały zdecydowane wydłużenie czasu utrzymania temperatury wody w zbiorniku modyfikowanym PCM powyżej założonej wartości. Na podstawie zebranych danych można stwierdzić, że zastosowanie PCM do modyfikacji zbiorników c.w.u. jest zasadne. Zaobserwowano zauważalne różnice temperatury wody pomiędzy różnymi układami badanych zbiorników c.w.u.: w przypadku małej skali maksymalna różnica między zbiornikiem z samą izolacją cieplną (PS) a zbiornikiem z powietrzem i PS wynosiła 6,6°C, a między zbiornikiem i PS a zbiornikiem z PCM i PS około 9°C. Maksymalna różnica wartości temperatury dla dużej skali, między zbiornikiem izolowanym wełną a zbiornikiem z PCM i izolacją z wełny wynosiła 10,6°C, a maksymalna różnica temperatury między samym zbiornikiem a zbiornikiem modyfikowanym PCM i izolacją z wełny wynosiła aż 34,3°C. Ponadto zbiornik modyfikowany PCM i izolacją cieplną w postaci wełny mineralnej jest w stanie utrzymać temperaturę wody powyżej 40°C ponad 18 razy dłużej niż zbiornik bez żadnej modyfikacji i prawie 2 razy dłużej (ponad 7 dób) niż zbiornik z samą izolacją cieplną (4 doby) – duża skala. Otrzymane wyniki potwierdzają wcześniejsze obliczenia teoretyczne, z których wynikało, że aby utrzymać temperaturę wody w zbiorniku c.w.u. w temperaturze powyżej 40°C należało użyć 6,4 cm PCM – dla czasu 72 h (3 doby) i 8,5 cm dla czasu 96 h (4 doby), tymczasem przeprowadzony eksperyment pozwolił na utrzymanie temperatury wody w zbiorniku powyżej 40°C przez ponad 7 dób przy użyciu 7,5 cm materiału zmiennofazowego.

Przeprowadzone badania wykazały, że modyfikacja zbiornika poprzez zastosowanie dodatkowej warstwy Cerezy, która pełni rolę akumulatora ciepła, wpływającego ze zbiornika i izolacji cieplnej pozwala na wydłużenie czasu utrzymania wyższej temperatury wody w zbiorniku, a co za tym idzie eliminuje konieczność dogrzewania wody za pomocą grzałki elektrycznej i minimalizuje koszty zużycia energii elektrycznej. Jednocześnie rozwiązanie to nie wymaga zastosowania zbiornika o większej objętości, jak w przypadku proponowanych przez innych autorów.

W związku z powyższym warto zwrócić uwagę na możliwości zastosowania Cerezy jako materiału magazynującego ciepło, a tym samym możliwość utrzymania dzięki temu wyższej temperatury w zbiorniku na ciepłą wodę użytkową. Może być ona tanim, a przede wszystkim użytecznym surowcem, którego wykorzystanie pozwoli również na eliminację problemu zagospodarowania odpadów przemysłu petrochemicznego.

V. PODSUMOWANIE I WNIOSKI KOŃCOWE

Magazynowanie energii nie tylko poprawia wydajność i niezawodność systemów energetycznych, ale odgrywa ważną rolę w oszczędzaniu energii i ograniczeniu niedopasowania między popytem a produkcją energii.

Materiały zmiennofazowe mogą pochłaniać energię, akumulować ją i uwalniać. Ich zaletą jest niewielka objętość i masa, które są niezbędne do uzyskania zakładanego efektu energetycznego. PCM należące do wielocząsteczkowych węglowodorów posiadają wiele zalet, m.in. takich jak: duża pojemność cieplna, nietoksyczność, brak oddziaływania korozyjnego, dostępność i niska cena.

W pracy dokonano analizy obecnego stanu wiedzy na temat materiałów zmiennofazowych, ich właściwości oraz możliwości zastosowania oraz przedstawiono wyniki badań własnych.

Celem pracy była modyfikacja dostępnych handlowo materiałów zmiennofazowych (PCM) za pomocą uniepalniaczy i depresatorów oraz teoretyczna i eksperymentalna analiza wpływu składu mieszanin wielocząsteczkowych węglowodorów na parametry termofizyczne Cerezyne, a także poszukiwanie nowych zastosowań dla istniejących PCM.

Dokonano modyfikacji czystych PCM za pomocą innych związków zmiennofazowych, depresatorów i uniepalniaczy, oceniono parametry termofizyczne otrzymanych w ten sposób materiałów zmiennofazowych oraz czystych substancji, skonstruowano stanowiska badawcze przy użyciu różnych dostępnych handlowo materiałów zmiennofazowych:

- stanowisko do stabilizowania temperatury pracy modułu fotowoltaicznego poprzez zastosowanie systemu PV/PCM (warstwowego układu odbioru ciepła),
- stanowisko do badania możliwości utrzymania komfortu cieplnego w budynkach poprzez modyfikację przegród budowlanych materiałem zmiennofazowym,
- stanowisko do badania możliwości modyfikacji nawierzchni asfaltowych za pomocą PCM w celu poprawy właściwości eksploatacyjnych dróg,
- stanowisko do badania możliwości zastosowania materiałów zmiennofazowych w celu utrzymania odpowiedniej temperatury żywności w czasie transportu,
- stanowisko do badania możliwości modyfikacji zbiornika na c.w.u. materiałem zmiennofazowym w celu wydłużenia czasu utrzymania wysokiej temperatury wody w zbiorniku, bez konieczności dogrzewania za pomocą innych źródeł energii.

Dowodzono, że jest możliwe wykorzystanie dostępnych handlowo materiałów zmiennofazowych jako akumulatorów ciepła i stabilizatorów temperatury w wyżej wymienionych

zastosowaniach. Otrzymane wyniki badań własnych w każdym przedstawionym obszarze były zadowalające; z wykorzystaniem różnych, odpowiednio dobranych, materiałów zmiennofazowych udało się:

- obniżyć temperaturę pracującego modułu fotowoltaicznego o około 7°C oraz wydłużyć czas nagrzewania modułu PV do wysokiej temperatury 70°C (z 18 min. – dla modułu niemodyfikowanego do 150 min. dla modułu modyfikowanego), a tym samym wydłużyć czas pracy modułu w jego niższej temperaturze, co wpłynęło na wzrost sprawności konwersji energii oraz uzyskanie wyższych wartości mocy maksymalnej,
- zminimalizować zużycie energii (od 10 do 70%) w pomieszczeniach, w których w strukturę przegród budowlanych wkomponowany był niewielki udział PCM (3% wag.) – w zależności od pory roku i warunków atmosferycznych, nawet trzykrotnie,
- zachować przez długi czas świeżość produktów spożywczych (wymagających przechowywania w niskiej temperaturze – poniżej 15°C) poprzez zastosowanie pojemników modyfikowanych PCM – rozwiązanie to umożliwiło kilkukrotne wydłużenie czasu przechowywania żywności w niskiej temperaturze w porównaniu z powszechnie stosowanymi pojemnikami (w zależności od skonstruowanego rozwiązania z około 1 h do 6 h),
- obniżyć powierzchnię wystawioną na działanie promieniowania słonecznego drogi asfaltowej o około 6°C, poprzez niewielki dodatek PCM (3%) co ograniczy powstawanie kolein czy przyklejanie się spoiwa asfaltu do opon samochodowych,
- wydłużyć czas utrzymania odpowiedniej dla użytkowników, korzystających z niej dla celów gospodarczych, temperatury wody w zbiorniku na c.w.u., niemal dwukrotnie (do 8 dób) w porównaniu z rozwiązaniami obecnie stosowanymi (4 doby), co eliminuje lub przynajmniej ogranicza konieczność dogrzewania jej za pomocą np. grzałki elektrycznej czy kotła, a co za tym idzie ogranicza zużycie innych źródeł energii.

Materiały zmiennofazowe, ich właściwości i zastosowanie, stanowią interesujący temat badań naukowych, szczególnie obecnie, kiedy poszukuje się zamienników dla konwencjonalnych lub dodatkową możliwość dla alternatywnych źródeł energii, a także zwiększa nacisk na działania, związane z ochroną środowiska.

Wyniki przedstawionych w rozprawie doktorskiej badań własnych, wskazują za zasadność podjęcia dalszych prac i rozważań nad materiałami zmiennofazowymi jako akumulatorami ciepła, ich modyfikacjami oraz poszukiwaniem możliwości nowych zastosowań. Być może w przyszłości materiały te staną się wiodącym elementem w zagadnieniach związanych z akumulowaniem ciepła i oszczędzaniem energii.

DOROBEK NAUKOWY

Publikacje:

1. Michał Ryms, Witold M Lewandowski, Ewa Klugmann-Radziemska, Hubert Denda, **Patrycja Wcisło** „The use of lightweight aggregate saturated with PCM as a temperature stabilizing material for road surfaces”, *Applied Thermal Engineering*, 81, 2015 s. 313–324.
2. **Patrycja Wcisło**, Michał Ryms, Witold M. Lewandowski, Ewa Klugmann-Radziemska „Materiały zmiennofazowe do stabilizowania temperatury nawierzchni asfaltowych” *Drogownictwo*, 7, 2015, s. 231-239.
3. Ewa Klugmann-Radziemska, **Patrycja Wcisło**, Hubert Denda, Michał Ryms „Phase Change Thermal Energy Storage – the Experience of the Materials Preparation for the Specific Applications” *Polska Energetyka Słoneczna*, 1-4/2014 s. 33-38
4. Ewa Klugmann-Radziemska, **Patrycja Wcisło**, Hubert Denda, Michał Ryms „Thermophysical Properties of the Phase Change Material Mixtures – Preliminary Studies on Macromolecular Hydrocarbons Example” *Polska Energetyka Słoneczna*, 1-4/2014 s. 39-45.
5. **Patrycja Wcisło-Kucharek**, Ewa Klugmann-Radziemska „Przegląd metod stosowanych do określania termofizycznych parametrów materiałów zmiennofazowych ze szczególnym uwzględnieniem skaningowej kalorymetrii różnicowej” *Przemysł Chemiczny*, 95/6, 2016, s. 1186-1191.
6. **Patrycja Wcisło-Kucharek**, Michał Ryms, Ewa Klugmann-Radziemska, Hubert Denda „Materiały zmiennofazowe używane w budownictwie do zapewnienia komfortu cieplnego w pomieszczeniach” *Ciepłownictwo, ogrzewnictwo, wentylacja*, 48/5, 2017, s. 196-201.
7. Ewa Klugmann-Radziemska, **Patrycja Wcisło-Kucharek** „Photovoltaic module temperature stabilization with the use of phase change materials “ *Solar Energy*, 150 (2017), s. 538-545.

Zgłoszenie patentowe:

1. Ewa Klugmann-Radziemska, **Patrycja Wcisło**, Hubert Denda, Michał Ryms: Pojemnik izotermiczny, zwłaszcza do przechowywania zimnych napojów. Zgłoszenie Patentowe P.409591 z dnia 25.09.2014.
2. Witold Lewandowski, Michał Ryms, **Patrycja Wcisło**, Hubert Denda, Ewa Klugmann-Radziemska: Sposób stabilizacji temperatury nawierzchni drogowej asfaltowej. Zgłoszenie Patentowe P.409634 z dnia 29.09.2014.
3. Ewa Klugmann-Radziemska, **Patrycja Wcisło**, Hubert Denda, Michał Ryms „Pojemnik izotermiczny zwłaszcza do przechowywania zimnych napojów. Europejskie zgłoszenie patentowe 15460066.2/EP15460066 z dnia 22.09.2015.

Referaty konferencyjne:

1. Ewa Klugmann-Radziemska, **Patrycja Wcisło**, Michał Ryms, Hubert Denda „The Possibility of Phase Change Materials (PCM) Usage to Increase Efficiency of the Photovoltaic Modules”; Int. Conf. „Transport Phenomena in Multiphase Systems”, Matec Web of Conferences, Krakow, 30.06 – 3.07.2014.

2. Hubert Denda, Witold M. Lewandowski, Michał Ryms, **Patrycja Wcisło**, Ewa Klugmann-Radziemska „Attempts of Thermal Imaging Camera Usage in Estimations of the Convective Heat Loss from a Vertical Plate”; Int. Conf. „Transport Phenomena in Multiphase Systems”, Matec Web of Conferences, Krakow, 30.06 – 3.07.2014.
3. Ewa Klugmann-Radziemska, **Patrycja Wcisło**, Hubert Denda, Michał Ryms „Phase Change Thermal Energy Storage – the Experience of the Materials Preparation for the Specific Applications”; Int. Conf. „Heat Transfer and Renewable Sources of Energy”, Miedzyzdroje, 10.09 – 13.09.2014.
4. Michał Ryms, **Patrycja Wcisło**, Ewa Klugmann-Radziemska, Hubert Denda „Thermophysical Properties of the Phase Change Material Mixtures – Preliminary Studies on Macromolecular Hydrocarbons Example”; Inf. Conf. „Heat Transfer and Renewable Sources of Energy”, Miedzyzdroje, 10.09 – 13.09.2014.

Inne:

1. Wystąpienie ustne na konferencji HTRSE w Międzyzdrojach (11.09.2014)
2. Wyróżnienie w konkursie INNOWACJE 2014 za “Wykorzystanie cerezyny do stabilizacji temperatury nawierzchni asfaltowych” na 10 Targach Techniki Przemysłowej, Nauki i Innowacji – Technicon 2014 (24.10.2014).
3. Złoty medal za „Pojemnik izotermiczny do przechowywania zimnych napojów” otrzymany na Międzynarodowych Targach Innowacji Gospodarczych i Naukowych w Krakowie (26.06.2015).
4. Badania współfinansowane w ramach projektu „Wsparcie systemu zarządzania badaniami naukowymi oraz ich wynikami”, III nabór technologii POIG 2007 – 2013.

LITERATURA

- [1] Orzechowski T., Stokowiec K. „Wybrane zagadnienia magazynowania ciepła - przegląd stosowanych materiałów” *Ciepłownictwo Ogrzew. Went.*, 44/1, 2013 s. 3–7.
- [2] Sharma A., Tyagi V. V., Chen C. R., Buddhi D. „Review on thermal energy storage with phase change materials and applications” *Renew. Sustain. Energy Rev.*, 13/2, 2009, s. 318–345.
- [3] Khadiran T., Hussein M. Z., Zainal Z., Rusli R. „Advanced energy storage materials for building applications and their thermal performance characterization: A review,” *Renew. Sustain. Energy Rev.*, 57, 2016, s. 916–928.
- [4] De Gracia A., Cabeza L. F. „Phase change materials and thermal energy storage for buildings,” *Energy Build.*, 103, 2015, s. 414–419.
- [5] Dutil Y., Rousse D., Lassue S., Zalewski L., Joulin A., Virgone J., Kuznik F., Johannes K., Dumas J.-P., Bédécarrats J.-P., Castell A., Cabeza L. F., „Modeling phase change materials behavior in building applications: Comments on material characterization and model validation,” *Renew. Energy*, 61, 2014, s. 132–135.
- [6] Melcer A., Klugmann-Radziemska E., Lewandowski W. M., „Materiały zmiennofazowe. Właściwości, klasyfikacja, zalety i wady,” *Przem. Chem.*, 7, 2012 s. 1000–1011.
- [7] Lamberg P., Lehtiniemi R., Henell A.M. „Numerical and experimental investigation of melting and freezing processes in phase change material storage,” *Int. J. Therm. Sci.*, 43/3, 2004, s. 277–287.
- [8] Zwolińska M., Bogdan A. „Związki zmiennofazowe w zastosowaniach techniczno-użytkowych i ergonomicznych,” *Ergonomia*, 4, 2012, s. 22–25.
- [9] Ciulla G., Lo Brano V., Cellura M., Franzitta V., Milone D. „A Finite Difference Model of a PV-PCM System,” *Energy Procedia*, 30, 2012, s. 198–206.
- [10] Kuta M., Wójcik T. M. „Phase change materials in energy sector - applications and material requirements,” *EPJ Web of Conferences*, 3, 2015, s. 1–4.
- [11] Malvi C. S., Dixon-Hardy D. W., Crook R. „Energy balance model of combined photovoltaic solar-thermal system incorporating phase change material,” *Sol. Energy*, 85/7, 2011, s. 1440–1446.
- [12] Kenisarin M., Mahkamov K., „Solar energy storage using phase change materials,” *Renew. Sustain. Energy Rev.*, 11/9, 2007, s. 1913–1965.
- [13] Zalba B., Marín J. M., Cabeza L. F., Mehling H. „Review on thermal energy storage with phase change: materials, heat transfer analysis and applications,” *Appl. Therm. Eng.*, 23/3, 2003, s. 251–283.
- [14] Souayfane F., Fardoun F., Biwole P. H. „Phase change materials (PCM) for cooling applications in buildings: A review,” *Energy Build.*, 129, 2016, s. 396–431.
- [15] Memon S. A. „Phase change materials integrated in building walls: A state of the art review,” *Renew. Sustain. Energy Rev.*, 31, 2014, s. 870–906.
- [16] Sharma R. K., Ganesan P., Tyagi V. V., Metselaar H. S. C., Sandaran S. C., „Developments in organic solid-liquid phase change materials and their applications in

- thermal energy storage," *Energy Convers. Manag.*, 95, 2015, s. 193–228.
- [17] Cabeza L. F., Castell A., Barreneche C., de Gracia A., Fernández A. I. „Materials used as PCM in thermal energy storage in buildings: A review,” *Renew. Sustain. Energy Rev.*, 15/3, 2011, s. 1675–1695.
- [18] Kuta M., Matuszewska D., Wójcik T. M. „The role of phase change materials for the sustainable energy,” *E3S Web of Conferences*, 10/68, 2016, s. 1–6.
- [19] Alva G., Liu L., Huang X., Fang G., „Thermal energy storage materials and systems for solar energy applications,” *Renew. Sustain. Energy Rev.*, 68, 2017, s. 693–706.
- [20] Pagacz J., Pielichowski K. „Kompozyty poli(oksyetyleno) glikol/nanorurki węglowe otrzymywane metodą rozpuszczalnikową - badania struktury i właściwości termicznych,” *Czas. Tech. Chem.*, 16, 2012, s. 129–145.
- [21] Khudhair A. M., Farid M. M. „A review on energy conservation in building applications with thermal storage by latent heat using phase change materials,” *Energy Convers. Manag.*, 45/2, 2004, s. 263–275.
- [22] Memon S. A. „Phase change materials integrated in building walls: A state of the art review,” *Renew. Sustain. Energy Rev.*, 31, 2014, s. 870–906.
- [23] Kuznik F., David D., Johannes K., Roux J.-J. „A review on phase change materials integrated in building walls,” *Renew. Sustain. Energy Rev.*, 15/1, 2011, s. 379–391.
- [24] Farid M. M., Khudhair A. M., Razack S. A. K., Al-Hallaj S. „A review on phase change energy storage: materials and applications,” *Energy Convers. Manag.*, 45/9–10, 2004, s. 1597–1615.
- [25] Nogaj K., Turski M., Sekret R. „Wykorzystanie materiałów zmiennofazowych PCM do akumulacji ciepła w systemach ciepłowniczych. Część I. Metodyka wyboru materiału PCM,” *Ciepłownictwo Ogrzew. Went.*, 2/48, 2017, s. 47–52.
- [26] Feldman D., Khan M. A., Banu D. „Energy storage composite with an organic PCM,” *Sol. Energy Mater.*, 18/6, 1989, s. 333–341.
- [27] Krupa I., Miková G., Luyt S. „Phase change materials based on low-density polyethylene/paraffin wax blends,” *Eur. Polym. J.*, 43/11, 2007, s. 4695–4705.
- [28] Pielichowska K., Pielichowski K. „Phase change materials for thermal energy storage,” *Prog. Mater. Sci.*, 65, 2014, s. 67–123.
- [29] Melcer A., Klugmann-Radziemska E., Lewandowski W. M., Iwaniak-Lewandowska W., „Materiały zmiennofazowe dostępne na rynku . Właściwości i zastosowanie,” *Przem. Chem.*, 9/58, 2012, s. 1733–1742.
- [30] Radziemska E., Klugmann E. „Sprawność konwersji modułu fotowoltaicznego i straty energetyczne,” *Przegląd Elektrotechniczny*, 4, 2003, s. 291–295.
- [31] Klugmann-Radziemska E. „*Fotowoltaika w teorii i praktyce*”, Wydawnictwo BTC, Legionowo 2010.
- [32] Cellura M., Ciulla G., Lo Brano V., Marvuglia A. „582 . A Photovoltaic panel coupled with a phase changing material heat storage system in hot climates,” PLEA 2008 – 25th Conference on Passive and Low Energy Architecture, Dublin, s. 22–27.

- [33] Klugmann-Radziemska E., **Wcisło-Kucharek P.** „Photovoltaic module temperature stabilization with the use of phase change materials,” *Sol. Energy*, 150, 2017, s. 538–545.
- [34] Browne M. C., Norton B., McCormack S. J. „Phase change materials for photovoltaic thermal management,” *Renew. Sustain. Energy Rev.*, 47, 2015, s. 762–782.
- [35] Nowak W., Stachel A. „Kolektory słoneczne i panele fotowoltaiczne jako źródło energii w małych instalacjach ciepłych i elektroenergetycznych,” *Energ. Odnawialna*, 4, 2010, s. 55–65.
- [36] Krac E., Górecki K. „Współczesne problemy energetyki solarnej,” *Zeszyty naukowe Akademii Morskiej w Gdyni*, s. 68–86, Gdynia 2012.
- [37] Radziemska E., Ostrowski P., Katarzyna P.-P. „Badania rozkładu temperatury na powierzchni oświetlonego i obciążonego modułu fotowoltaicznego,” *Proc. ECOpole*, 2/2, 2008, s. 461–466.
- [38] Radziemska E., Klugmann E. „Thermally affected parameters of the current-voltage characteristics of silicon photocell,” *Energy Convers. Manag.*, 43/14, 2002, s. 1989.
- [39] Radziemska E. „The effect of temperature on the power drop in crystalline silicon solar cells,” *Renew. Energy*, 28, 2003, s. 1–12.
- [40] Mahamudul H., Silakhori M., Henk Metselaar I., Ahmad S., Mekhilef S. „Development of a temperature regulated photovoltaic module using phase change material for Malaysian weather condition,” *Optoelectron. Adv. Mater. Rapid Commun.*, 8/11–12, 2014, s. 1243–1245, 2014.
- [41] Hasan A., McCormack S. J., Huang M. J., Sarwar J., Norton B. „Increased photovoltaic performance through temperature regulation by phase change materials: Materials comparison in different climates,” *Sol. Energy*, 115, 2015, s. 264–276.
- [42] Huang M. J., Eames P. C., Norton B. „Phase change materials for limiting temperature rise in building integrated photovoltaics,” *Sol. Energy*, 80/9, 2006, s. 1121–1130.
- [43] Huang M. J., Eames P. C., Norton B., Hewitt N. J. „Natural convection in an internally finned phase change material heat sink for the thermal management of photovoltaics,” *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 95/7, 2011, s. 1598–1603.
- [44] Kabrońska J. „Technologie budowlane w procesie poprawy jakości energetycznej budynków,” *Czas. Tech. Archit.*, 18, 2010, s. 147–153.
- [45] **Wcisło-Kucharek P.**, Ryms M., Klugmann-Radziemska E., Denda H. „Materiały zmienno fazowe używane w budownictwie do zapewnienia komfortu cieplnego w pomieszczeniach,” *Ciepłownictwo Ogrzew. Went.*, 48/5, 2017, s. 196–201.
- [46] Muthuvel S., Saravanasankar S., Sudhakarapandian R., Muthukannan M. „Passive cooling by phase change material usage in construction,” *Build. Serv. Eng. Res. Technol.*, 36/4, 2015, s. 411–421.
- [47] Osterman E., Tyagi V. V., Butala V., Rahim N. A., Stritih U. „Review of PCM based cooling technologies for buildings,” *Energy Build.*, 49, 2012, s. 37–49.
- [48] Chwieduk D. „Zapotrzebowanie na ciepło i chłód pomieszczeń na poddaszu,” *Czas. Tech. Bud.*, 4, 2010, s. 41–48.

- [49] Pasupathy A., Velraj R. „Effect of double layer phase change material in building roof for year round thermal management,” *Energy Build.*, 40/3, 2008, s. 193–203.
- [50] Hawes D. W., Banu D., Feldman D. „The stability of phase change materials in concrete,” *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 27/2, 1992, s. 103–118.
- [51] Karaipekli A., Sari A. „Capric–myristic acid/vermiculite composite as form-stable phase change material for thermal energy storage,” *Sol. Energy*, 83/3, 2009, s. 323–332.
- [52] Wang W., Yang X., Fang Y., Ding J., Yan J. „Enhanced thermal conductivity and thermal performance of form-stable composite phase change materials by using β -Aluminum nitride,” *Appl. Energy*, 86/7–8, 2009, s. 1196–1200.
- [53] Fang G., Li H., Liu X. „Preparation and properties of lauric acid/silicon dioxide composites as form-stable phase change materials for thermal energy storage,” *Mater. Chem. Phys.*, 122/2–3, 2010, s. 533–536.
- [54] Krupa I., Luyt A. S. „Thermal properties of uncross-linked and cross-linked LLDPE/wax blends,” *Polym. Degrad. Stab.*, 70/1, 2000, s. 111–117.
- [55] Mpanza H. S., Luyt A. S. „Comparison of different waxes as processing agents for low-density polyethylene,” *Polym. Test.*, 25/4, 2006, s. 436–442.
- [56] Dutil Y., Rouse D., Lassue S., Zalewski L., Joulin A., Virgone J., Kuznik F., Johannes K., Dumas J.-P., Bédécarrats J.-P., Castell A., Cabeza L. F. „Modeling phase change materials behavior in building applications: Comments on material characterization and model validation,” *Renew. Energy*, 61, 2014, s. 132–135.
- [57] Stovall T. K., Tomlinson J. J. „What are the Potential Benefits of Including Latent Storage in Common Wallboard?,” *J. Sol. Energy Eng.*, 117/4, 1995, s. 318.
- [58] Feldman D., Banau D., Hawes D. W. „Development and application of organic phase change mixtures in thermal storage gypsum wallboard,” *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 36/2, 1995, s. 147–157.
- [59] Shilei L., Neng Z., Guohui F. „Eutectic mixtures of capric acid and lauric acid applied in building wallboards for heat energy storage,” 38/6, 2006, s. 708-711.
- [60] Shilei L., Guohui F., Neng Z., Li D. „Experimental study and evaluation of latent heat storage in phase change materials wallboards,” *Energy Build.*, 39/10, 2007, s. 1088–1091.
- [61] Oliver A. „Thermal characterization of gypsum boards with PCM included: Thermal energy storage in buildings through latent heat,” *Energy Build.*, 48, 2012, s. 1–7.
- [62] Hunger M., Entrop A. G., Mandilaras I., Brouwers H. J. H., Founti M. „The behavior of self-compacting concrete containing micro-encapsulated Phase Change Materials,” *Cem. Concr. Compos.*, 31/10, 2009, s. 731–743.
- [63] Cabeza L. F., Castellón C., Nogués M., Medrano M., Leppers R., Zubillaga O. „Use of microencapsulated PCM in concrete walls for energy savings,” *Energy Build.*, 39/2, s. 113–119.
- [64] Hoang H. M., Leducq D., Pérez-Masia R., Lagaron J. M., Gogou E., Taoukis P., Alvarez G. „Heat transfer study of submicro-encapsulated PCM plate for food packaging application,” *Int. J. Refrig.*, 52, 2015, s. 151-160.

- [65] Gin B., Farid M. M. „The use of PCM panels to improve storage condition of frozen food,” *J. Food Eng.*, 100/2, 2010, s. 372–376.
- [66] Leducq D., NDoye F. T., Alvarez G. „Phase change material for the thermal protection of ice cream during storage and transportation,” *Int. J. Refrig.*, 52, 2015, s. 133-139.
- [67] Zgłosz. P. US 2006/0156756A1 z dnia 20.01.2005. Opubl. 20.06.2006, „Phase change and insulating properties container and method of use”, twórca: Becke P.
- [68] Opis patentowy US 4357809A, Zgłosz. P. 202465 z dnia 31.10.1980. Opubl. 09.11.1982 „Cooling arrangement including a gel”, twórca: Held E. J., Broder D.
- [69] Zgłosz. P. US 2004231355A1 z dnia 19.05.2003. Opubl. 25.11.2004, „Thermal insert for container having a passive controlled temperature interior”, twórca: Mayer W. N.
- [70] Zgłosz. P. GB 2447234A z dnia 06.03.2007. Opubl. 10.09.2008 „Food and drink container comprising a phase change material”, twórca: Birkett R. J.
- [71] Ryms M., Lewandowski W. M., Klugmann-Radziemska E., Denda H., **Wcisło P.** „The use of lightweight aggregate saturated with PCM as a temperature stabilizing material for road surfaces,” *Appl. Therm. Eng.*, 81, 2015, s. 313–324.
- [72] **Wcisło P.**, Ryms M., Lewandowski W., Klugmann-Radziemska E. „Materiały zmiennofazowe do stabilizowania temperatury nawierzchni asfaltowych,” *Drogownictwo*, 7, 2015, s. 231–239.
- [73] Trzaska E. „Asfalty drogowe – produkcja, klasyfikacja oraz właściwości,” *Nafta-Gaz*, 5/5, 2014, s. 325–331.
- [74] Szydło A., Mackiewicz P., Wardęga R., Krawczyk B. „Katalog typowych konstrukcji nawierzchni sztywnych. Załącznik do zarządzenia Nr 30 Generalnego Dyrektora Dróg Krajowych i Autostrad z dnia 16.06.2014r.” Wrocław, 2014.
- [75] Jaskóła P., Pszczoła M., Alenowicz J., Dołycki B., Jaczewski M., Ryś D., Steinss M., „Katalog typowych konstrukcji nawierzchni podatnych i półsztywnych,” Gdańsk, 2013.
- [76] Kitto A. M., Pirbazari M., Badriyha B. N., Ravindran V., Tyner R., Synolakis C. E., „Emissions of Volatile and Semi-Volatile Organic Compounds and Particulate Matter from Hot Asphalts,” *Environ. Technol.*, 18/2, 1997, s. 121–138.
- [77] Armstrong P., Ager D., Thompson I., McCulloch M. „Improving the energy storage capability of hot water tanks through wall material specification,” *Energy*, 78, 2014, s. 128–140.
- [78] Porteiro J., Míguez J. L., Crespo B., López González L. M., De Lara J. „Experimental investigation of the thermal response of a thermal storage tank partially filled with different PCMs (phase change materials) to a steep demand,” *Energy*, 91, 2015, s. 202–214.
- [79] Najafian A., Haghghat F., Moreau A. „Integration of PCM in domestic hot water tanks: Optimization for shifting peak demand,” *Energy Build.*, 106, 2015, s. 59–64.
- [80] <http://www.ogrzewanie.pl/zasobniki-cieplej-wody> [dostęp: 4 kwietnia 2017].
- [81] <http://www.viessmann.pl/pl/budynki-mieszkalne/podgrzewacz-wody-uzytkowej/zasobnik-cieplej-wody-uzytkowej.html> [dostęp: 4 kwietnia 2017].
- [82] <http://www.biawar.com.pl/ogrzewacze-produkty/> [dostęp: 4 kwietnia 2017].

- [83] <http://www.interloop.pl> [dostęp: 25 maja 2017]
- [84] Sharif M. K. A., Al-Abidi A. A., Mat S., Sopian K., Ruslan M. H., Sulaiman M. Y., Rosli M. A. M., „Review of the application of phase change material for heating and domestic hot water systems,” *Renew. Sustain. Energy Rev.*, 42, 2015, s. 557–568.
- [85] Mehling H., Cabeza L. F., Hippeli S., Hiebler S. „PCM-module to improve hot water heat stores with stratification,” *Renew. Energy*, 28/5, 2003, s. 699–711.
- [86] Ibáñez M., Cabeza L. F., Solé C., Roca J., Nogués M. „Modelization of a water tank including a PCM module,” *Appl. Therm. Eng.*, 26/11–12, 2006, s. 1328–1333.
- [87] De Gracia A., Oró E., Farid M. M., Cabeza L. F. „Thermal analysis of including phase change material in a domestic hot water cylinder,” *Appl. Therm. Eng.*, 31/17–18, 2011, s. 3938–3945.
- [88] Nkwetta D. N., Vouillamoz P.E., Haghghat F., El Mankibi M., Moreau A., Desai K. „Phase change materials in hot water tank for shifting peak power demand,” *Sol. Energy*, 107, 2014, s. 628–635.
- [89] Cabeza L. F., Ibáñez M., Solé C., Roca J., Nogués M. „Experimentation with a water tank including a PCM module,” *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 90/9, 2006, s. 1273–1282.
- [90] Boczkaj G., Jaszczko M., Kami M. „Nowe metodyki oznaczania dodatków do paliw z zastosowaniem rozdzielania wielowymiarowego,” 3/1, 2011, s. 115–127.
- [91] Baraniak M., Łaczek T. „Właściwości niskotemperaturowe biopaliw zawierających estry metylowe kwasów tłuszczowych , pochodzących z przeróbki tłuszczów zwierzęcych,” *NAFTA-GAZ*, 11, 2010, s. 1047–1058.
- [92] Soldi R., Oliveira R. S., Barbosa R. V., César-Oliveira M. F. „Polymethacrylates: Pour point depressants in diesel oil,” *Eur. Polym. J.*, 43/8, 2007, s. 3671–3678.
- [93] Golimowski W., Golimowska R. „Depressants influence on dynamic viscosity of crude vegetable oils,” 58/1, 2013, s. 55–59.
- [94] Chen W. H., Zhang X. D., Zhao Z. C., Yin C. Y. „UNIQUAC model for wax solution with pour point depressant,” *Fluid Phase Equilib.*, 280/1–2, 2009, s. 9–15.
- [95] Chen W., Zhao Z., Yin C. „The interaction of waxes with pour point depressants,” *Fuel*, 89/5, 2010, s. 1127–1132.
- [96] Dobek T. „Wpływ depresatora na mętnienie mieszaniny estrów metylowych olejów roślinnych i oleju napędowego,” *Inżynieria Rol.*, 6/94, 2007, s. 7–13.
- [97] Wolszczak J., Jakubiec J. „Właściwości fizykochemiczne i użytkowe biopaliw B50 skomponowanych w wersji letniej i zimowej przeznaczonych do zasilania pojazdów rolniczych,” *Inżynieria Rol.*, 5/123, 2010, s. 299–309.
- [98] Sittisart P., Farid M. M. „Fire retardants for phase change materials,” *Appl. Energy*, 88/9, 2011, s. 3140–3145.
- [99] Iwko J. „Zachowanie się tworzyw sztucznych w warunkach pożarowych cz. I - Palność oraz cechy pożarowe tworzyw sztucznych,” *Tworzywa Sztuczne i Chem.*, 3, 2009, s. 38–42.
- [100] Lenża J., Rydarowski H. „Palność i właściwości mechaniczne polietylenu

- z uniepalniaczami bezhalogenowymi,” *Przetwórstwo tworzyw*, 4, 2012, s. 330–334.
- [101] Iwko J. „Uniepalnianie tworzyw sztucznych: Zachowanie się tworzyw sztucznych w warunkach pożarowych. Część II – pomiary palności oraz metody uniepalniania tworzyw sztucznych,” *Tworzywa Sztuczne i Chem.*, 6, 2009, s. 24–29.
- [102] Riegert D. „Sposoby modyfikowania właściwości palnych tworzyw sztucznych,” *BiTP*, 30/2, 2013, s. 51–57.
- [103] „Standard for Tests for Flammability of Plastic Materials for Parts in Devices and Appliances,” 2013.
- [104] Rozporządzenie Ministra Transportu Budownictwa i Gospodarki Morskiej, „Warunki Techniczne jakim powinny odpowiadać budynki i ich usytuowanie,” *Dz. Ustaw Rzeczyposp. Pol.*, 2013.
- [105] Cai Y., Wei Q., Huang F., Gao W. „Preparation and properties studies of halogen-free flame retardant form-stable phase change materials based on paraffin/high density polyethylene composites,” *Appl. Energy*, 85/8, 2008, s. 765–775.
- [106] Zhang P., Hu Y., Song L., Ni J., Xing W., Wang J. „Effect of expanded graphite on properties of high-density polyethylene/paraffin composite with intumescent flame retardant as a shape-stabilized phase change material,” *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 94/2, 2010, s. 360–365.
- [107] Szumera M. „Charakterystyka wybranych metod termicznych (cz. 1),” *Tech. i Metod.*, 6, 2012, s. 28–34.
- [108] **Wcisło-Kucharek P.**, Klugmann-Radziemska E. „Przegląd metod stosowanych do określania termofizycznych parametrów materiałów zmiennofazowych,” *Przem. Chem.*, 95/6, 2016, s. 1186–1191.
- [109] Höhne G. W. H., Hemminger W. F., Flammersheim H.J., *Differential Scanning Calorimetry*, Second Edi. Verlag Berlin Heidelberg New York: Springer, 2003.
- [110] Solé A., Miró L., Barreneche C., Martorell I., Cabeza L. F. „Review of the T-history method to determine thermophysical properties of phase change materials (PCM),” *Renew. Sustain. Energy Rev.*, 26, 2013, s. 425–436.
- [111] Balcerowiak W. „Różnicowa kalorymetria skaningowa i termograwimetria – aspekty teoretyczne i praktyczne, „*Mater. V Szk. Anal. Termicznej (SAT'08)*, AGH Kraków i PTKAT, Zakopane (2008), pp.20-25.
- [112] Ptaszyński B. „Badania Termoanalityczne stosowane w badaniach związków kompleksowych,” in *Chemia. Zeszyty Naukowe Politechniki Łódzkiej*, vol. 870, no. 48, Łódź, 2001, pp. 6–32.
- [113] Szumera M. „Charakterystyka wybranych metod termicznych (cz.2),” *Tech. i Metod.*, 1, 2013, s. 24–33.
- [114] Binczyk F., Przeliorz R., Bzymek J., Kulasa J. „Określenie metodą kalorymetrii skaningowej entalpii przemian fazowych w żeliwie szarym,” *Arch. Odlew.*, 6/19, 2006, s. 31–36.
- [115] Szechyńska-Hebda H. M. „Analiza Termiczna W Badaniach Materiałów Biologicznych,”

- Czas. Tech.*, vol. 6, pp. 227–234, 2011.
- [116] Borcuch M., Kalawa W., Warzybok P., Wójcik T. M. „Badania możliwości magazynowania ciepła w prototypowym wymienniku akumulacyjnym,” *Instal*, 9, 2015, s. 59–61.
- [117] Borcuch M., Wójcik T. M. „Thermal Energy Storage in ceresine-based accumulative heat exchanger,” *Trans. Inst. fluid-flow Mach.*, 128, 2015, s. 19–27.
- [118] He B., Setterwall F. „Technical grade paraffin waxes as phase change materials for cool thermal storage and cool storage systems capital cost estimation,” *Energy Convers. Manag.*, 43/13, 2002, s. 1709–1723.
- [119] “EN ISO 6946:2007 Building components and building elements. Thermal resistance and thermal transmittance. Calculation method.”
- [120] Zgłosz. P. PL.409591 z dnia 25.09.2014 „Pojemnik izotermiczny, zwłaszcza do przechowywania zimnych napojów” twórcy: Klugmann-Radziemska E., **Wcisło P.**, Ryms M., Denda H.
- [121] Zgłosz. P. EP15460066 z dnia 22.09.2015 „Pojemnik izotermiczny, zwłaszcza do przechowywania zimnych napojów” twórcy: Klugmann-Radziemska E., **Wcisło P.**, Ryms M., Denda H.E. Klugmann-Radziemska, P. Wcisło, M. Ryms, and H. Denda, “,” 2015.
- [122] www.pollytag.com.pl [dostęp: 15 marca 2015]
- [123] Ryms M., Denda H., Jaskuła P. „Thermal stabilization and permanent deformation resistance of LWA/PCM-modified asphalt road surfaces,” *Constr. Build. Mater.*, 142, 2017, s. 328–341.

SPIS TABEL

| | |
|--|-----|
| Tab. 1. Materiały magazynujące ciepło [5]..... | 13 |
| Tab. 2. Wady i zalety materiałów zmiennofazowych | 18 |
| Tab. 3. Metody analizy termicznej (TA) w zależności od mierzonego parametru..... | 47 |
| Tab. 4. Właściwości termofizyczne wybranych materiałów zmiennofazowych i możliwości ich zastosowania [117], [24], [32] | 53 |
| Tab. 5. Przygotowane próbki mieszanin wyższych węglowodorów i Cerezynty..... | 65 |
| Tab. 6. Wyniki DSC wybranych, czystych węglowodorów..... | 66 |
| Tab. 7. Wyniki DSC wybranych węglowodorów i ich mieszanin..... | 67 |
| Tab. 8. Najważniejsze parametry termofizyczne Cerezynty określone po modyfikacji depresatorami za pomocą analizy DSC..... | 72 |
| Tab. 9. Rodzaj i powszechne zastosowania wybranych uniepalniaczy..... | 74 |
| Tab. 10. Materiały zmiennofazowe modyfikowane przez wybrane uniepalniacze – udział procentowy | 75 |
| Tab. 11. Wyznaczone wartości temperatury zapłonu i samozapłonu badanych PCM z dodatkiem określonego udziału uniepalniaczy | 77 |
| Tab. 12. Modyfikowane moduły PV ze wskazaniem użytych materiałów do ich modyfikacji | 86 |
| Tab. 13. Parametry badanych modułów fotowoltaicznych w warunkach standardowych (STC) | 87 |
| Tab. 14. Parametry badanych Modułów 1-3 bez PCM i z PCM | 91 |
| Tab. 15. Parametry badanego Modułu 4 bez modyfikacji i modyfikowanego (Układy 0 – 9) | 98 |
| Tab. 16. Czas osiągnięcia określonej temperatury przez obciążony Moduł 4 dla Układów 0 – 9 | 98 |
| Tab. 17. Różne opcje skonstruowanych pojemników do przechowywania żywności | 108 |
| Tab. 18. Czas utrzymania odpowiedniej temperatury napoju (12°C) przez różne warianty przebadanych butelek eksperymentu 2 | 114 |
| Tab. 19. Czas utrzymania odpowiedniej temperatury napoju w butelce w zależności od grubości PCM..... | 115 |
| Tab. 20. Czas utrzymania pożądanej temperatury napoju przez różne PCM o różnej grubości dla eksperymentu 4..... | 116 |
| Tab. 21. Porównania czasu utrzymania odpowiedniej temperatury produktu spożywczego w pojemniku bez modyfikacji i w pojemniku modyfikowanym parafiną..... | 117 |
| Tab. 22. Właściwości termofizyczne materiałów użytych do badań modyfikowanych nawierzchni asfaltowych..... | 122 |
| Tab. 23. Maksymalne temperatury zarejestrowane w trakcie badań nawierzchni asfaltowych | 123 |
| Tab. 24. Parametry fizyczne modyfikowanych zbiorników..... | 127 |
| Tab. 25. Czas osiągnięcia temperatury wody 40°C dla badanych zbiorników na c.w.u. – mała skala | 128 |
| Tab. 26. Różnica temperatury między badanymi układami skonstruowanych zbiorników na c.w.u. – mała skala | 128 |

| | |
|--|-----|
| Tab. 27. Czas osiągnięcia temperatury wody 40 °C dla różnych opcji pomiarowych – duża skala | 129 |
| Tab. 28. Różnica temperatury między różnymi badanymi opcjami skonstruowanych zbiorników na c.w.u. – duża skala | 129 |

SPIS RYSUNKÓW

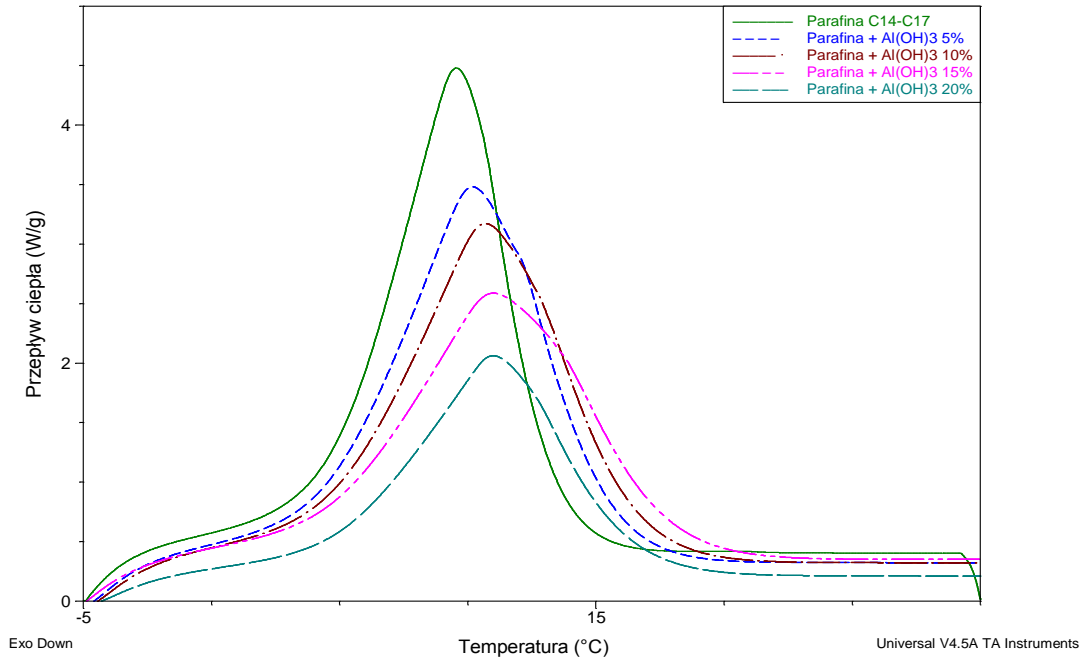
| | |
|--|----|
| Rys. 1. Podział metod magazynowania energii termalnej (na podstawie [3])..... | 11 |
| Rys. 2. Akumulacja ciepła utajonego przez materiał zmiennofazowy (PCM): ogrzewanie fazy stałej, przemiana fazowa, ogrzewanie fazy ciekłej (na podstawie [4])..... | 12 |
| Rys. 3. Wymiana ciepła w procesach zmiany fazy zachodzących w określonej temperaturze otoczenia, zmieniającej się w sposób cykliczny (na podstawie [10]) | 14 |
| Rys. 4. Podział związków zmiennofazowych (na podstawie [14], [15], [16]) | 15 |
| Rys. 5. Zakres wartości temperatury wykorzystania różnych materiałów zmiennofazowych i entalpia właściwa przemiany (na podstawie [17]) | 15 |
| Rys. 6. Najważniejsze zastosowania materiałów zmiennofazowych (PCM) | 19 |
| Rys. 7. Przykład pełnej konstrukcji drogi – przekrój przez powierzchnię drogową (na podstawie [72], [73], [74], [75]) | 33 |
| Rys. 8. Schemat instalacji c.w.u. [83]..... | 36 |
| Rys. 9. Schemat samopodtrzymującego się procesu palenia tworzywa (na podstawie [101]) .. | 41 |
| Rys. 10. Schemat pomiaru zmian temperatury w trakcie analizy DTA (na podstawie [108]) | 48 |
| Rys. 11. Schemat komory pomiarowej w kalorymetrze DSC (na podstawie [108])..... | 49 |
| Rys. 12. Krzywa DSC wybranych materiałów zmiennofazowych do badań | 52 |
| Rys. 13. Wygląd zastosowanych organicznych PCM w temperaturze pokojowej, od lewej: parafina 42-44, Cerezyňa, Rubitherm RT22, parafina C ₁₄ -C ₁₇ | 52 |
| Rys. 14. Wygląd zastosowanych nieorganicznych PCM w temperaturze pokojowej, od lewej: chlorek żelaza (III) sześciowodny, siarczan amonu żelaza (III) dwunastowodny | 52 |
| Rys. 15. Rozkład temperatury w przegrodzie budynku i w materiale zmiennofazowym (PCM). .. | 59 |
| Rys. 16. Wygląd przygotowanych mieszanek wyższych węglowodorów | 66 |
| Rys. 17. Teoretyczne i eksperymentalne krzywe DSC mieszaniny prób p1 i p2..... | 67 |
| Rys. 18. Teoretyczne i eksperymentalne krzywe DSC mieszaniny prób p1 i p3..... | 68 |
| Rys. 19. Teoretyczne i eksperymentalne krzywe DSC mieszaniny prób p1 i p4..... | 68 |
| Rys. 20. Teoretyczne i eksperymentalne krzywe DSC mieszaniny prób p1 i p5..... | 68 |
| Rys. 21. Teoretyczne i eksperymentalne krzywe DSC mieszaniny prób p1 i p6..... | 68 |
| Rys. 22. Teoretyczne i eksperymentalne krzywe DSC mieszaniny prób p1 i p7..... | 69 |
| Rys. 23. Krzywa DSC czystej Cerezyňy oraz z dodatkiem depresatora 1 w różnych proporcjach | 71 |
| Rys. 24. Krzywa DSC czystej Cerezyňy oraz z dodatkiem depresatora 2 w różnych proporcjach | 71 |
| Rys. 25. Porównanie krzywych DSC Cerezyňy z dodatkiem depresatora 1 i depresatora 2 w proporcji 100:1 | 72 |
| Rys. 26. Od lewej mieszadło magnetyczne z termoparą, z funkcją grzania oraz piec użyty do badań, umożliwiający kontrolę temperatury..... | 75 |
| Rys. 27. Zależność temperatury zapłonu wybranych do badań PCM od % udziału uniepalniacza na przykładzie Al(OH) ₃ | 79 |

| | |
|---|-----------|
| Rys. 28. Zależność temperatury zapłonu wybranych do badań PCM od % udziału uniepalniacza na przykładzie $Al(OH)_3$ | 79 |
| Rys. 29. Krzywe DSC dla Rubitherm'u z dodatkiem $Al(OH)_3$ | 80 |
| Rys. 30. Krzywe DSC dla Rubitherm'u z dodatkiem NORD-Min Deca super fine | 80 |
| Rys. 31. Krzywe DSC dla Rubitherm'u z dodatkiem MP Ecoret | 81 |
| Rys. 32. Krzywe DSC dla Rubitherm'u z dodatkiem MPYP Ecoret | 81 |
| Rys. 33. Krzywe DSC dla Rubitherm'u z dodatkiem grafit + fyrol HF-5 | 82 |
| Rys. 34. Krzywe DSC dla Rubitherm'u z dodatkiem grafit + fyrol PCF-LO | 82 |
| Rys. 35. Różne opcje modyfikacji Modułu 4 | 88 |
| Rys. 36. Ogólny schemat stanowiska pomiarowego PV/PCM | 89 |
| Rys. 37. Schemat wielowarstwowego układu odbioru ciepła od modułu PV, który zaprojektowano dla Modułu 4 | 89 |
| Rys. 38. Przykładowe stanowiska pomiarowe – Moduł 2 i 3..... | 89 |
| Rys. 39. Wygląd zmodyfikowanego Modułu 3..... | 90 |
| Rys. 40. Etapy przygotowania stanowiska pomiarowego dla Modułu 4 | 90 |
| Rys. 41. Stanowisko pomiarowe – Moduł 4 | 90 |
| Rys. 42. Charakterystyki prądowo – napięciowe dla Modułu 1: bez PCM i z PCM | 92 |
| Rys. 43. Charakterystyki prądowo – napięciowe dla Modułu 2: bez PCM i z PCM | 92 |
| Rys. 44. Wpływ temperatury na charakterystykę prądowo napięciową niemodyfikowanego Modułu 3 | 93 |
| Rys. 45. Porównanie charakterystyki mocy produkowanej w zależności od temperatury Modułu 3 | 93 |
| Rys. 46. Porównanie charakterystyk prądowo – napięciowych badanego Modułu 3 | 94 |
| Rys. 47. Porównanie krzywych mocy badanego Modułu 3 | 94 |
| Rys. 48. Wpływ temperatury na charakterystykę prądowo napięciową niemodyfikowanego Modułu 4 (Układ 0) | 95 |
| Rys. 49. Porównanie charakterystyki mocy produkowanej w zależności od temperatury Modułu 4 (Układ 0) | 95 |
| Rys. 50. Porównanie charakterystyk prądowo - napięciowych Modułu 4 w różnych układach przy temperaturze modułu równej $26^{\circ}C$ | 96 |
| Rys. 51. Porównanie charakterystyk mocy produkowanej przez Moduł 4 w temperaturze $26^{\circ}C$ w zależności od skonstruowanego układu | 96 |
| <i>Rys. 52. Porównanie charakterystyk prądowo napięciowych modułu w różnych układach przy temperaturze modułu równej około $70^{\circ}C$</i> | <i>97</i> |
| Rys. 53. Porównanie charakterystyk mocy produkowanej w temperaturze równej około $70^{\circ}C$ w zależności od skonstruowanego układu | 97 |
| Rys. 54. Porównanie czasu osiągnięcia określonej temperatury przez pracujący Moduł 4 w różnych badanych układach (0 – 9) | 99 |
| Rys. 55. Porównanie charakterystyk prądowo-napięciowych Układu 3a dla różnej wartości temperatury pracy Modułu 4 | 99 |

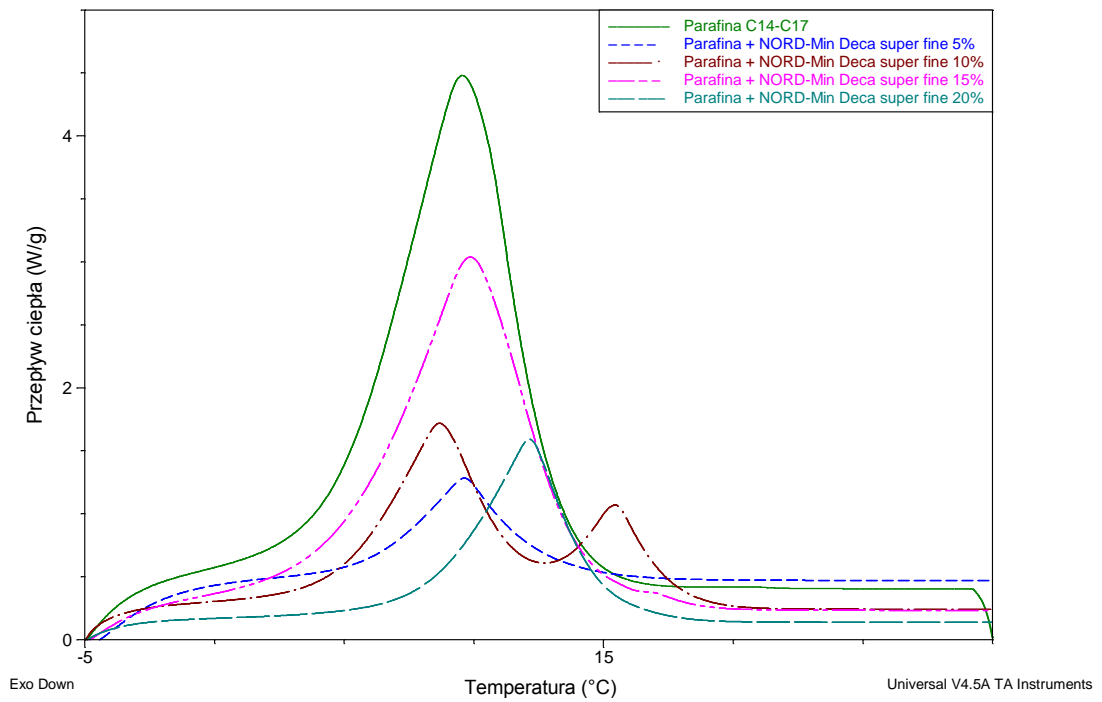
| | |
|---|-----|
| Rys. 56. Porównanie charakterystyk mocy produkowanej dla Układu 3a w różnej temperaturze pracy Modułu 4..... | 100 |
| Rys. 57. Porównanie wpływu temperatury pracy modułu dla danego Układu (0 – 9) na sprawność Modułu 4..... | 100 |
| Rys. 58. Rozkład temperatury dla Modułu 4 dla różnych wartości temperatury jego pracy | 101 |
| Rys. 59. Schemat modeli budynków | 104 |
| Rys. 60. Wygląd skonstruowanych modeli budynków | 105 |
| Rys. 61. Wyniki pomiarów przeprowadzonych na modelach budynków w dniach 16-19.08.2016 | 105 |
| Rys. 62. Przekrój przez izotermiczną butelkę do przechowywania zimnych napojów [119], [120] | 107 |
| Rys. 63. Przekrój przez pojemnik izotermiczny do przechowywania żywności | 108 |
| Rys. 64. Pojemnik, skonstruowany do wstępnych badań możliwości utrzymania obniżonej temperatury napojów..... | 109 |
| Rys. 65. Pojemnik izotermiczny do przechowywania żywności..... | 109 |
| Rys. 66. Prototyp dwuciennej szklanej butelki | 110 |
| Rys. 67. Wizualizacja 2D zaprojektowanych modeli pojemników do przechowywania artykułów spożywczych | 110 |
| Rys. 68. Stanowisko pomiarowe dla różnych wariantów skonstruowanych butelek – eksperyment 2..... | 111 |
| Rys. 69. Stanowisko do porównania czasu utrzymania pożądanej temperatury napoju w zależności od grubości materiału PCM – eksperyment 3..... | 112 |
| Rys. 70. Szereg butelek przygotowanych do przeprowadzenia eksperymentu 4 | 112 |
| Rys. 71. Stanowisko pomiarowe: pojemnik izotermiczny | 112 |
| Rys. 72. Wykres przedstawiający zależność temperatury od czasu próby badawczej i odniesienia – eksperyment 1..... | 113 |
| Rys. 73. Zależność temperatury napoju od czasu dla różnych opcji skonstruowanych butelek dla eksperymentu 2..... | 114 |
| Rys. 74. Porównanie czasu utrzymania pożądanej temperatury napoju w zależności od grubości warstwy PCM | 115 |
| Rys. 75. Zależność temperatury napoju od czasu dla różnych rodzajów PCM i różnej ich grubości dla eksperymentu 4..... | 116 |
| Rys. 76. Zależność temperatury produktu spożywczego od czasu dla pojemnika niemodyfikowanego oraz modyfikowanego PCM | 117 |
| Rys. 77. Ziarna kruszywa A – niemodyfikowanego PCM, B – wysyconego PCM..... | 120 |
| Rys. 78. Schemat stanowiska badawczego nawierzchni asfaltowej bez materiału PCM (ECA) i z materiałem PCM (ECA + PCM)..... | 121 |
| Rys. 79. Wygląd przygotowanego stanowiska do badania nawierzchni asfaltowej | 121 |
| Rys. 80. Wyniki analizy DSC: PCM, ECA, PCM + ECA oraz PCM + ECA + S | 122 |

| | |
|--|-----|
| Rys. 81. Wyniki pomiarów temperatury z dwóch stanowisk badawczych przeprowadzonych w dniach: 08 – 11.07.2014 | 123 |
| Rys. 82. Zbiornik na c.w.u. – schemat stanowiska pomiarowego..... | 125 |
| Rys. 83. Wygląd przygotowanego stanowiska c.w.u. – mała skala | 126 |
| Rys. 84. Wygląd przygotowanego stanowiska c.w.u. przed i po modyfikacji – duża skala | 126 |
| Rys. 85. Zależność czasu od temperatury dla różnych opcji skonstruowanych zbiorników c.w.u. – mała skala | 128 |
| Rys. 86. Zależność temperatury wody w zbiorniku od czasu dla różnych opcji przebadanych układów dla zbiornika na c.w.u. – duża skala | 129 |

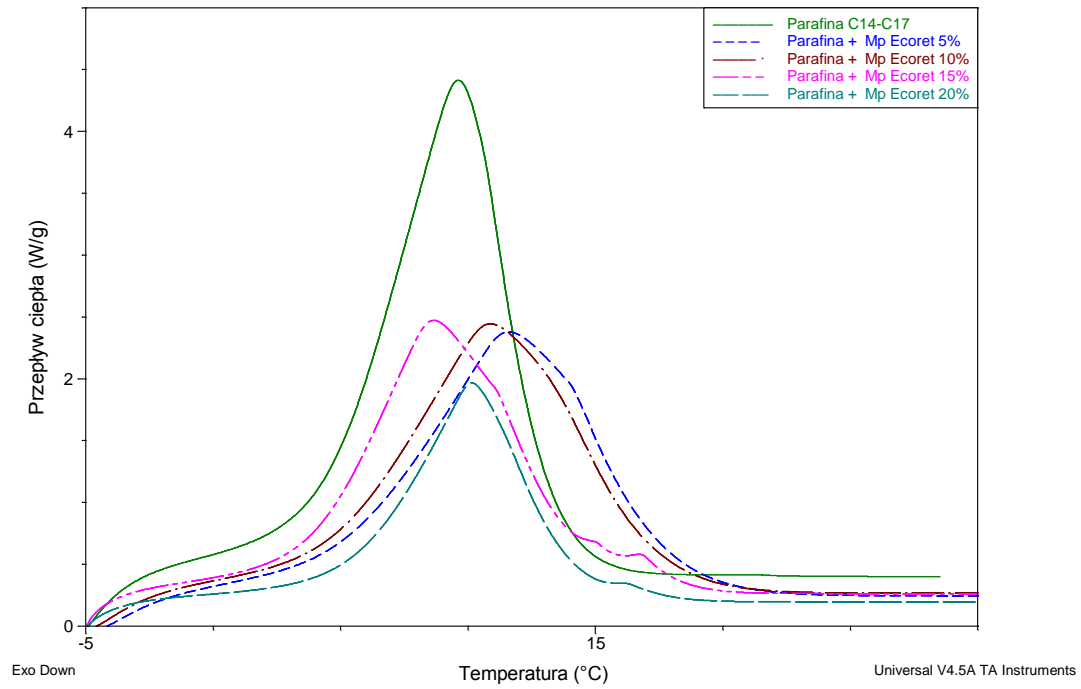
ZAŁĄCZNIKI
ZAŁĄCZNIK A



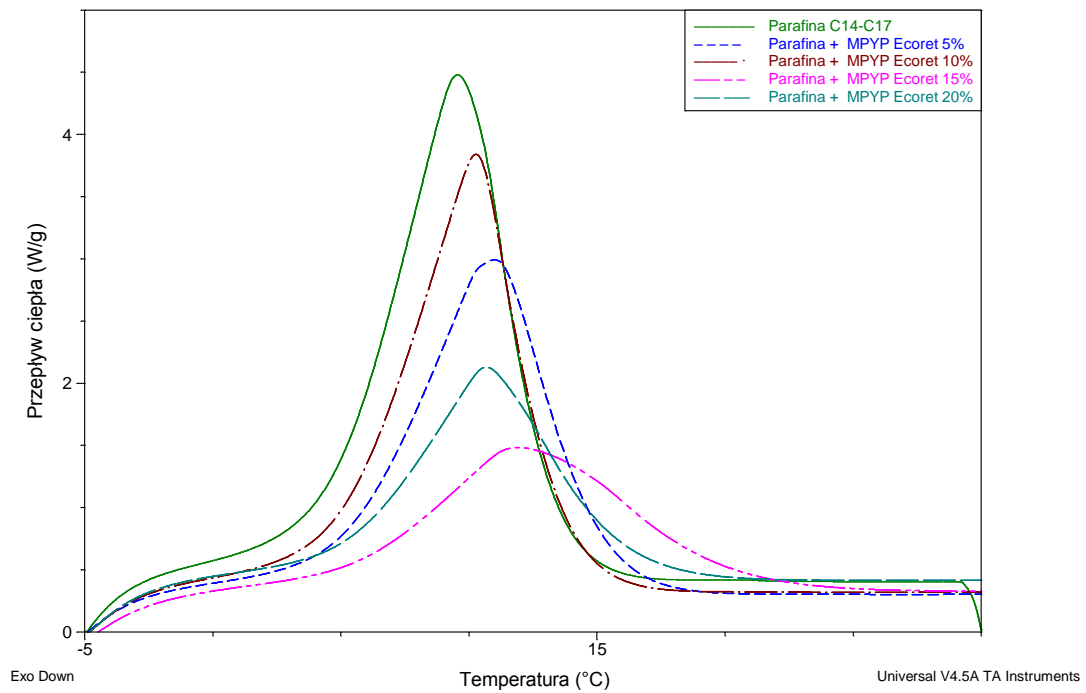
Rysunek 1. Krzywe DSC dla parafiny z dodatkiem Al(OH)₃



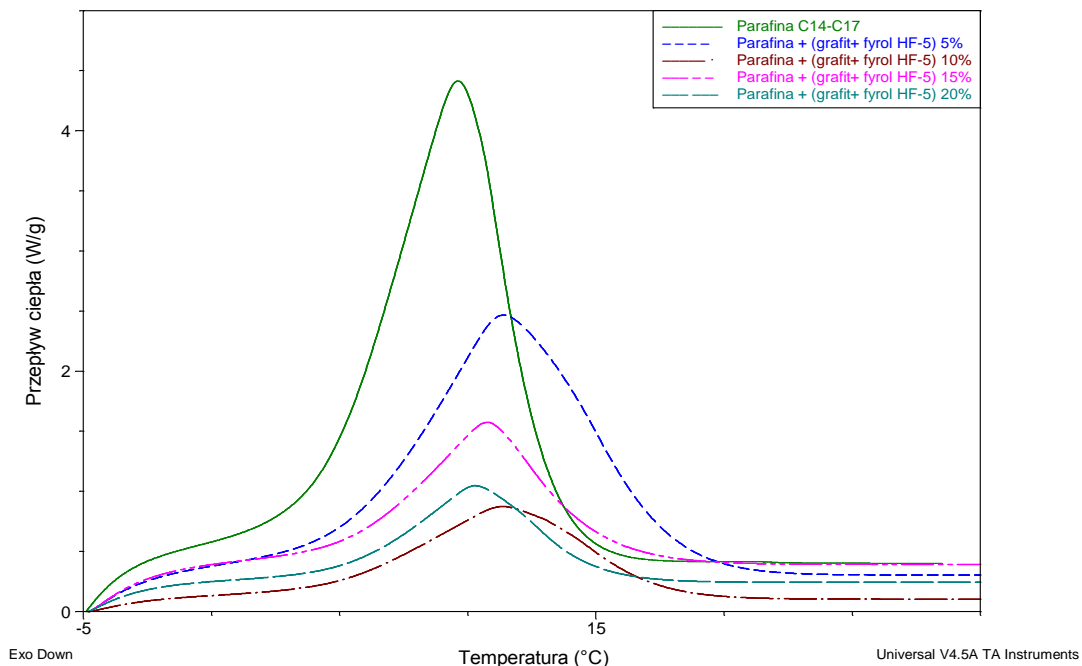
Rysunek 2. Krzywe DSC dla parafiny z dodatkiem NORD-Min Deca super fine



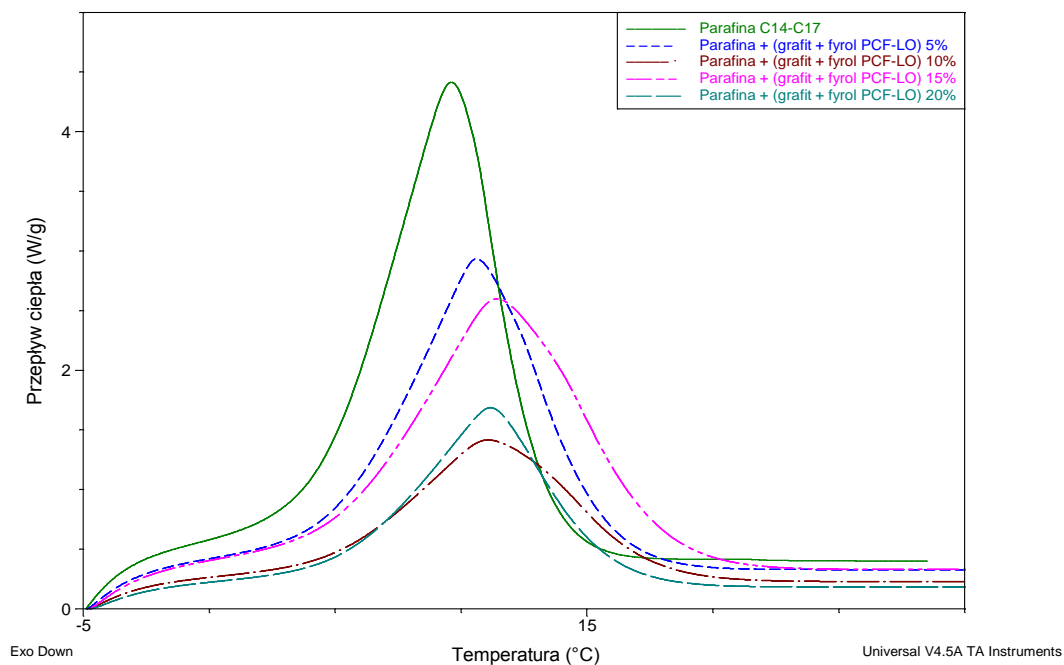
Rysunek 3. Krzywe DSC dla parafiny z dodatkiem MP Ecoret



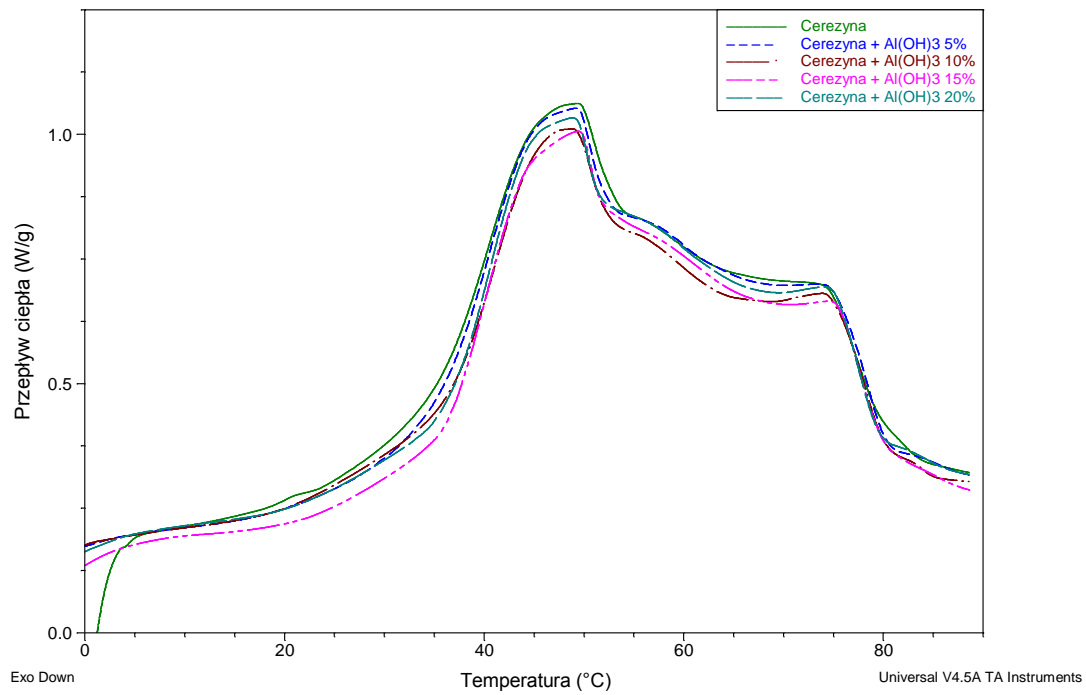
Rysunek 4. Krzywe DSC dla parafiny z dodatkiem MPYP Ecoret



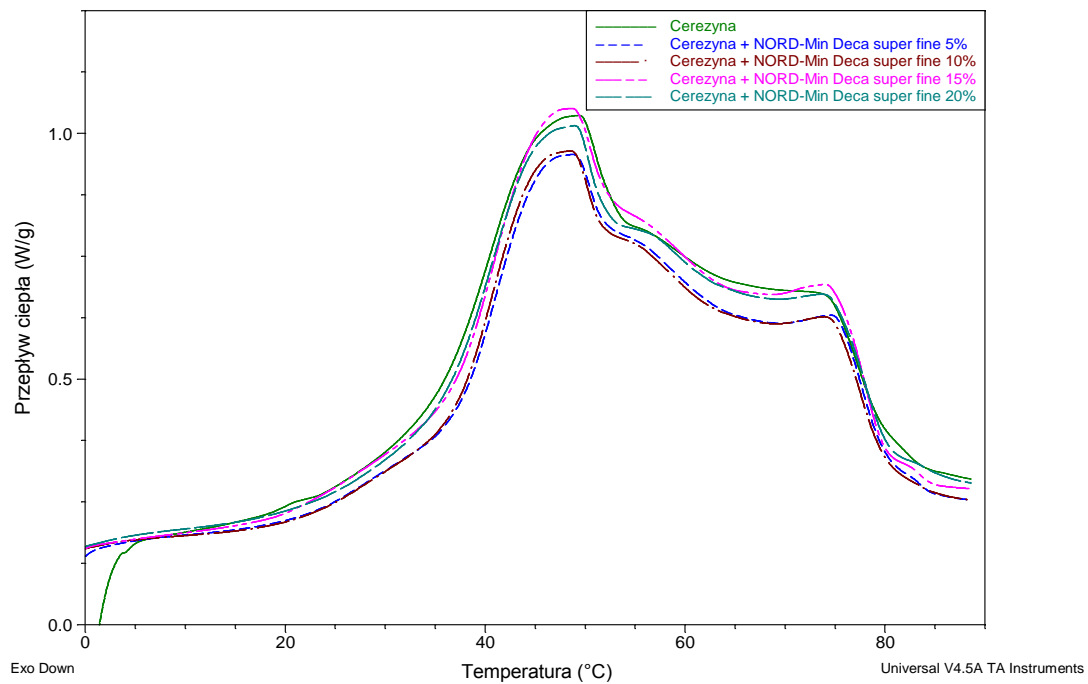
Rysunek 5. Krzywe DSC dla parafiny z dodatkiem: Fyrol Hp-5 + grafit (grafit + fyrol 50%:50%)



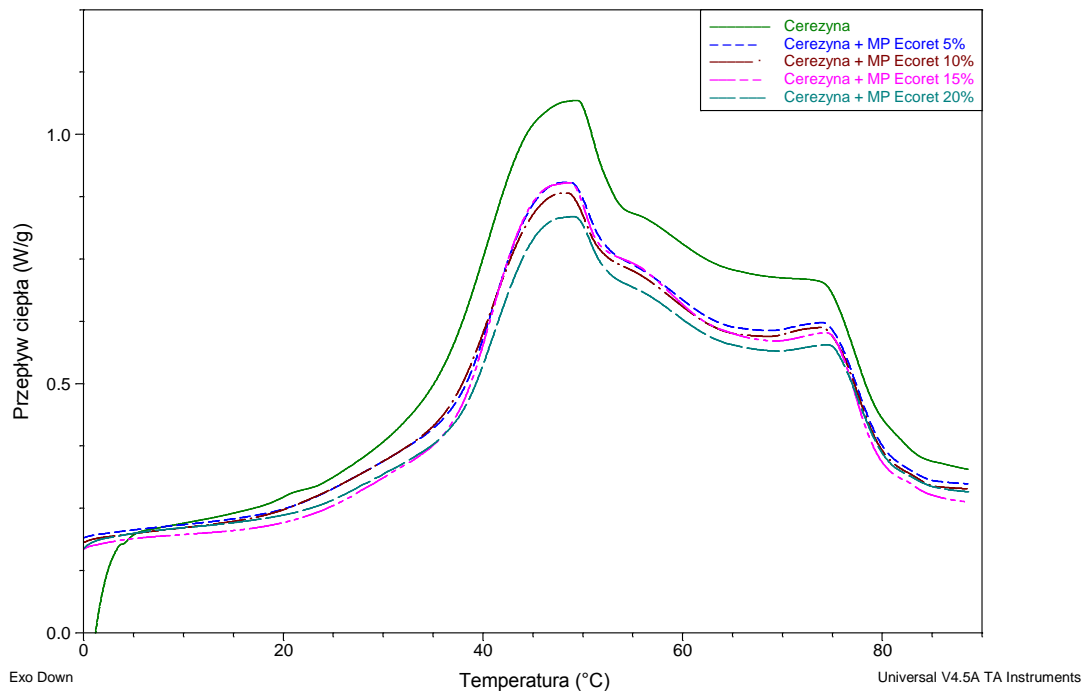
Rysunek 6. Krzywe DSC dla parafiny z dodatkiem: Grafit + fyrol PCF LO 80%:20%



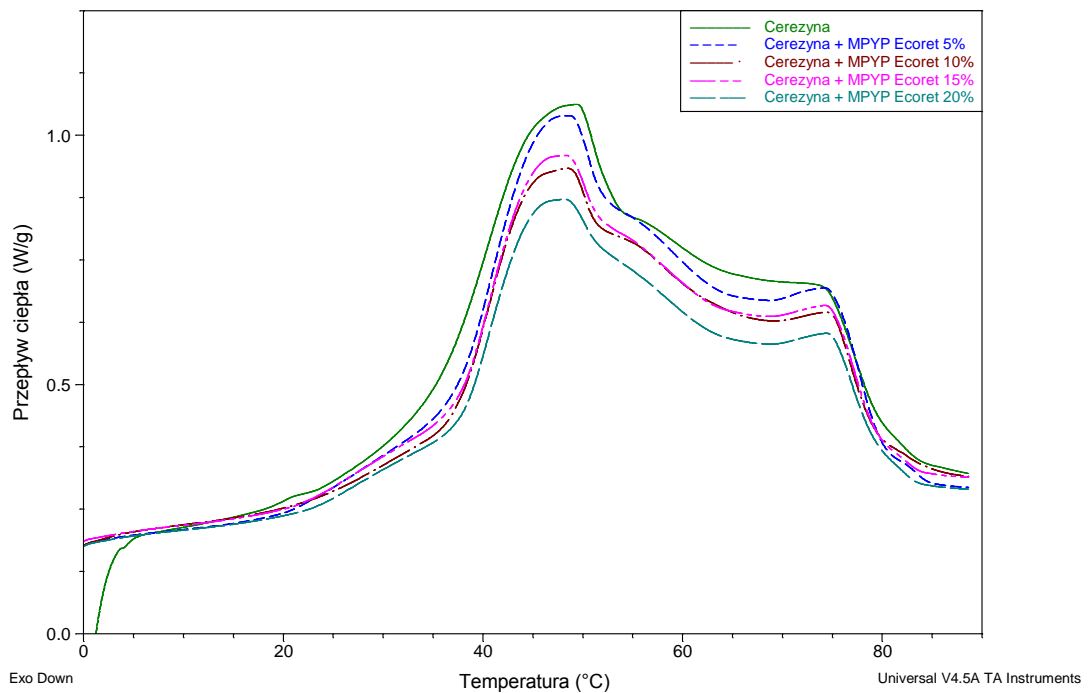
Rysunek 7. Krzywe DSC dla Cerezyne z dodatkiem $Al(OH)_3$



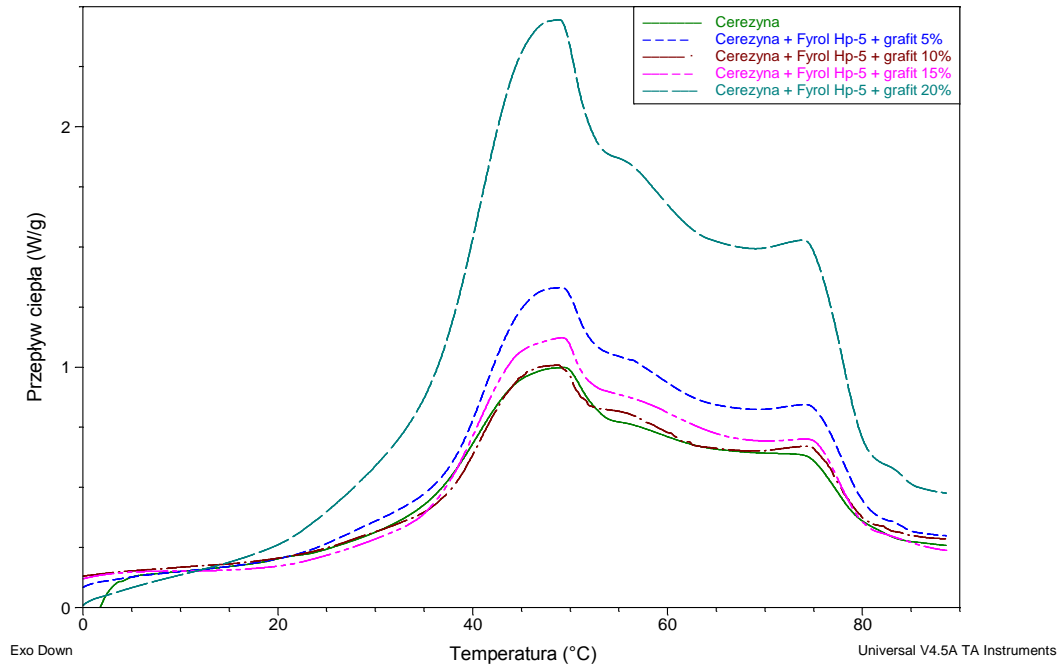
Rysunek 8. Krzywe DSC dla Cerezyne z dodatkiem NORD-Min Deca super fine



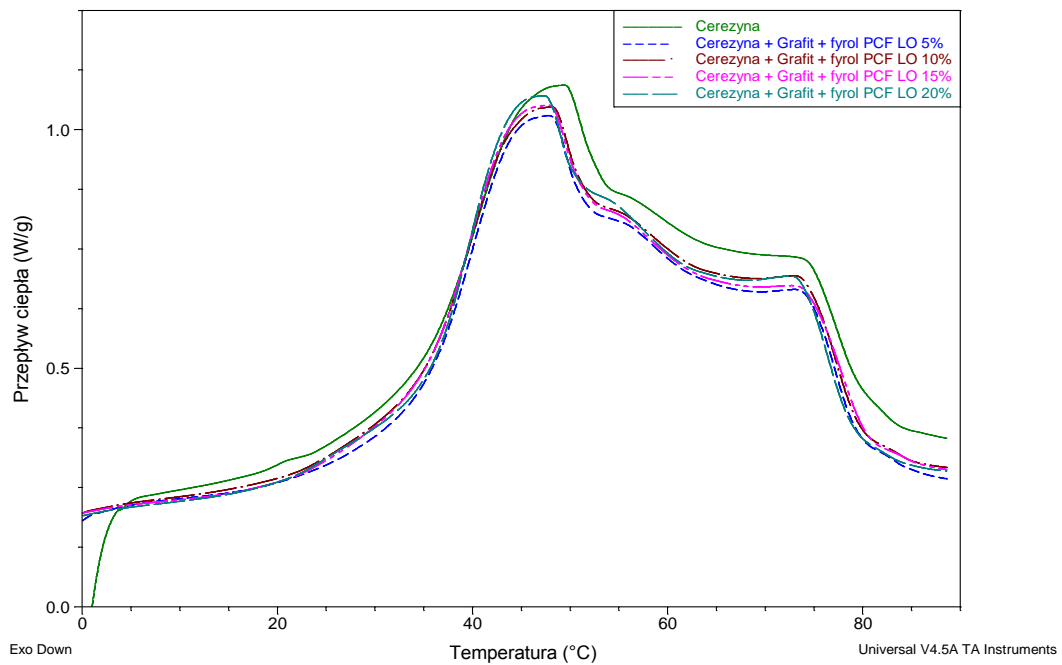
Rysunek 9. Krzywe DSC dla Cerezyne z dodatkiem MP Ecoret



Rysunek 10. Krzywe DSC dla Cerezyne z dodatkiem MPYP Ecoret

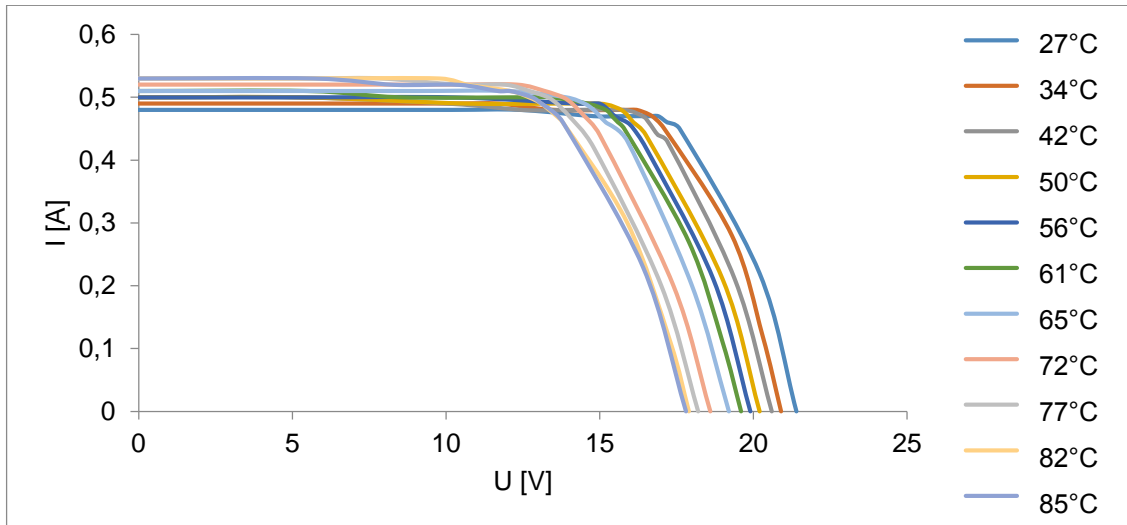


Rysunek 11. Krzywe DSC dla Cerezyne z dodatkiem: Fyrol Hp-5 + grafit 50%:50%

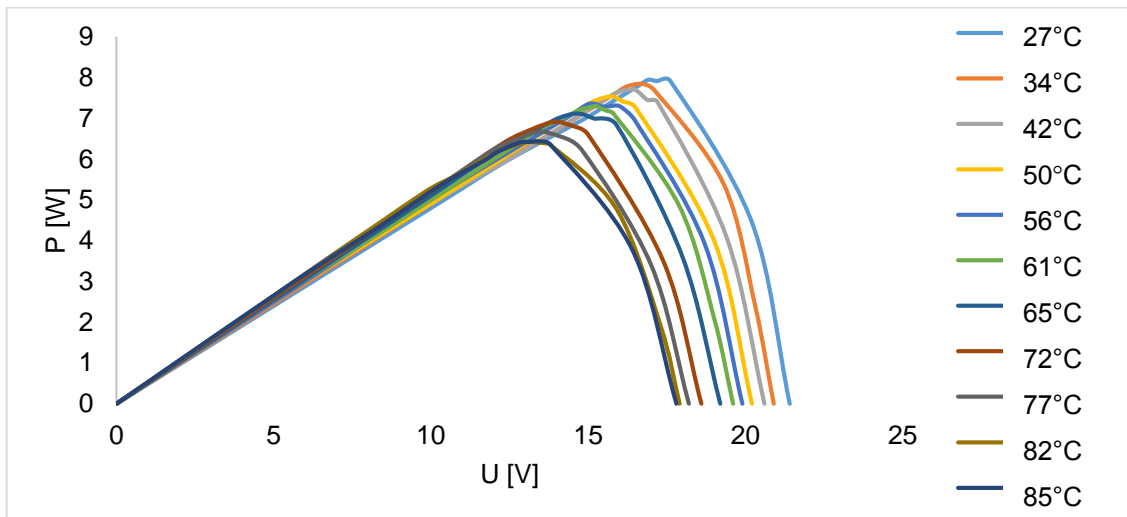


Rysunek 12. Krzywe DSC dla Cerezyne z dodatkiem: Grafit+fyrol PCF LO 80%:20%

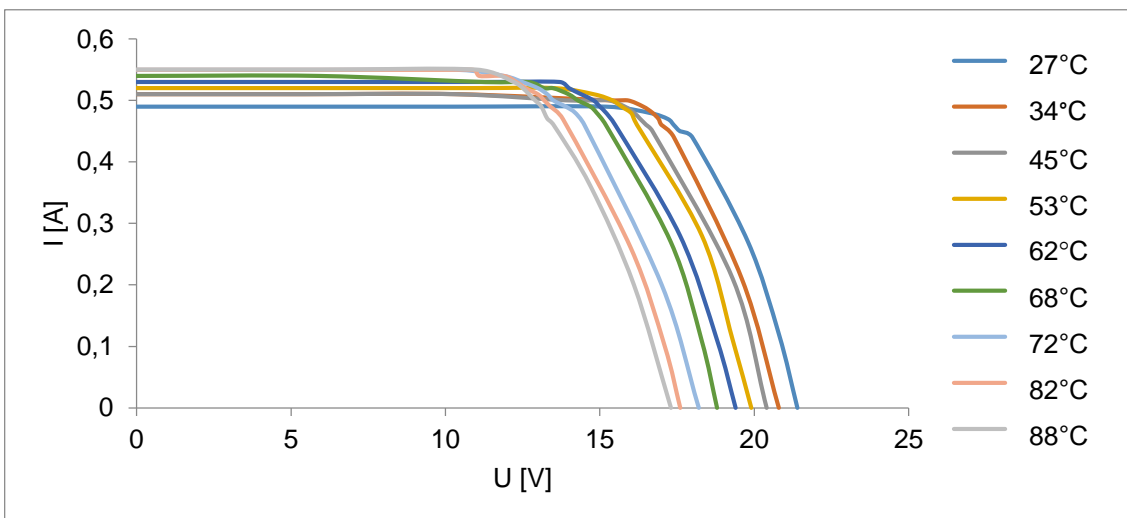
ZAŁĄCZNIK B



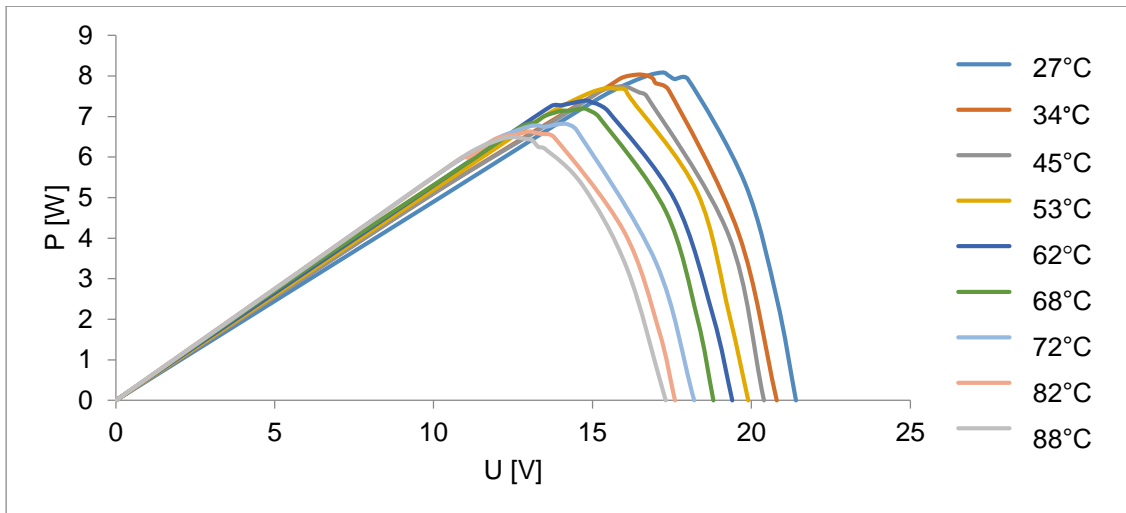
Rysunek 1. Porównanie charakterystyk prądowo-napięciowych Układu 0 dla różnych wartości temperatury pracy Modułu 4



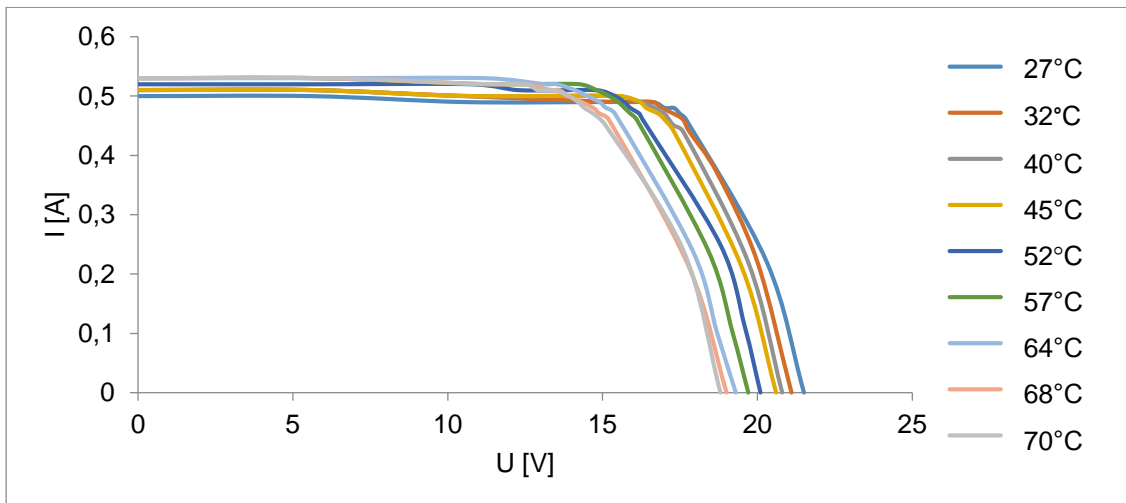
Rysunek 2. Porównanie charakterystyk mocy produkowanej dla Układu 0 dla różnych wartości temperatury pracy Modułu 4



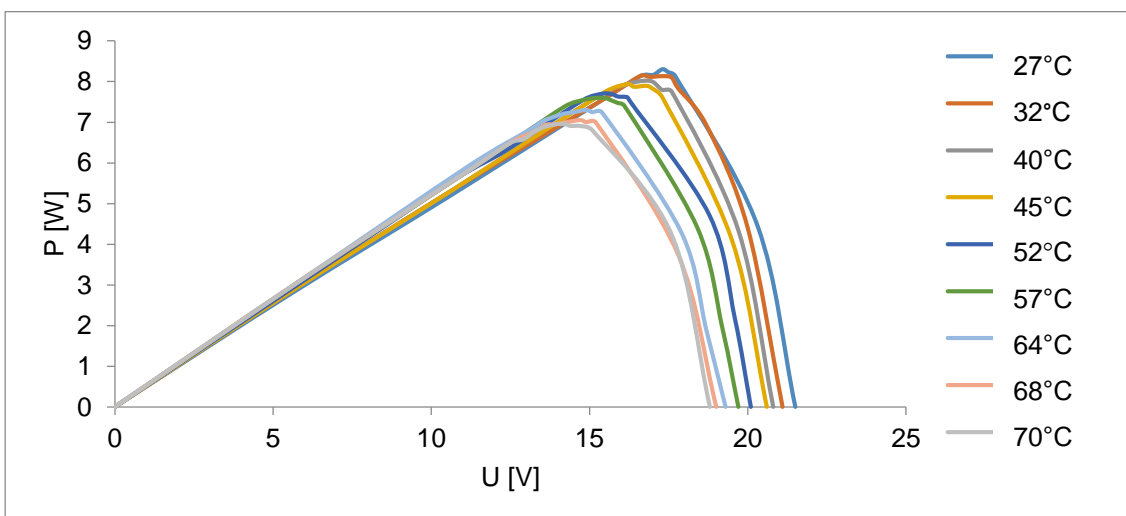
Rysunek 3. Porównanie charakterystyk prądowo-napięciowych Układu 1 dla różnych wartości temperatury pracy Modułu 4



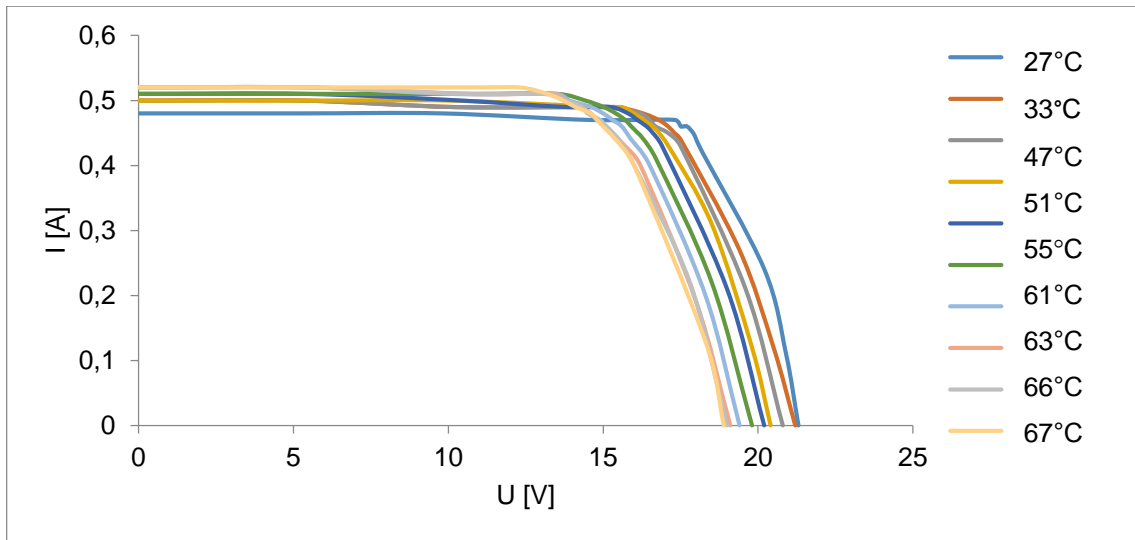
Rysunek 4. Porównanie charakterystyk mocy produkowanej dla Układu 1 dla różnych wartości temperatury pracy Modułu 4



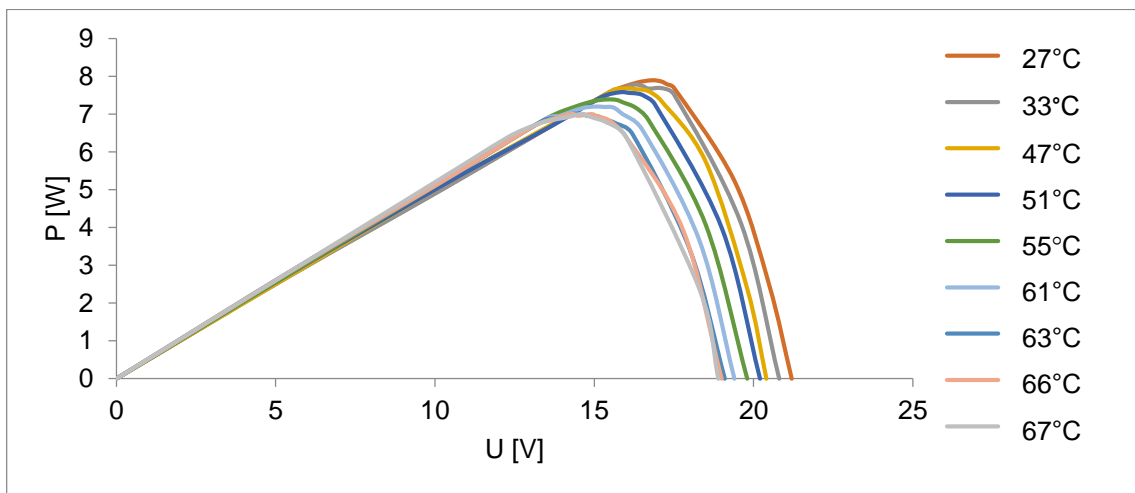
Rysunek 5. Porównanie charakterystyk prądowo-napięciowych Układu 2 dla różnych wartości temperatury pracy Modułu 4



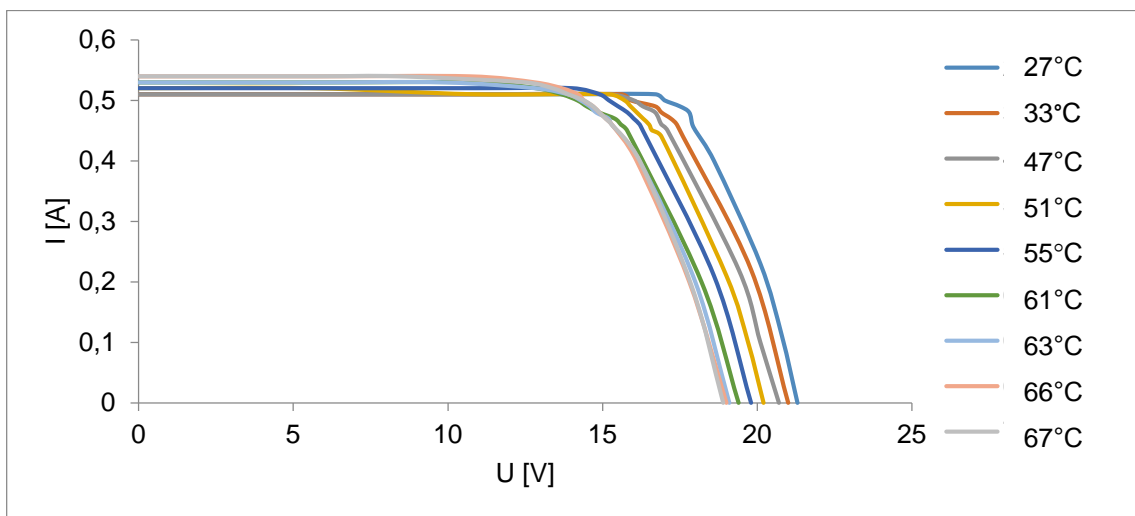
Rysunek 6. Porównanie charakterystyk mocy produkowanej dla Układu 2 dla różnych wartości temperatury pracy Modułu 4



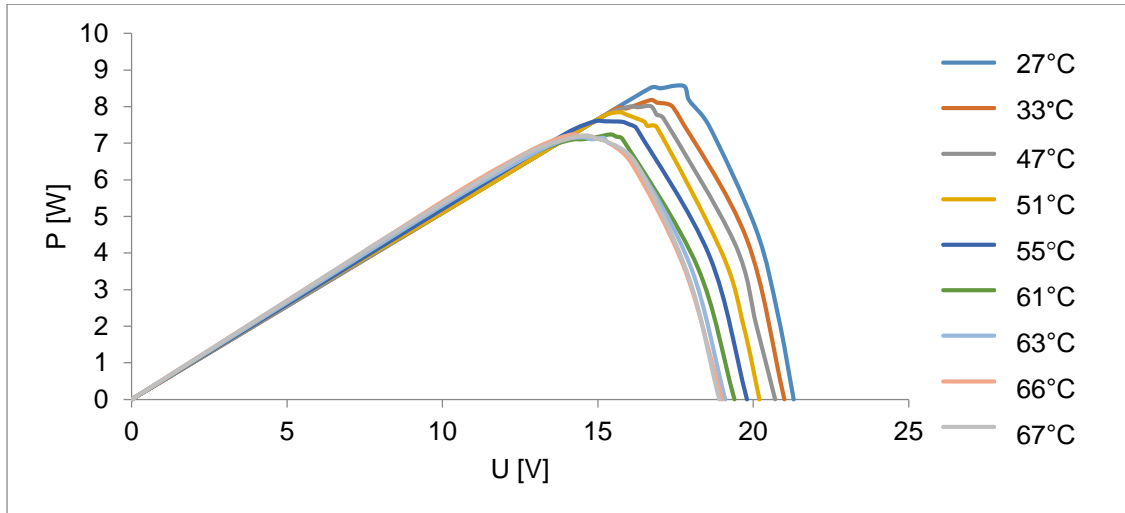
Rysunek 7. Porównanie charakterystyk prądowo-napięciowych Układu 3b. dla różnych wartości temperatury pracy Modułu 4



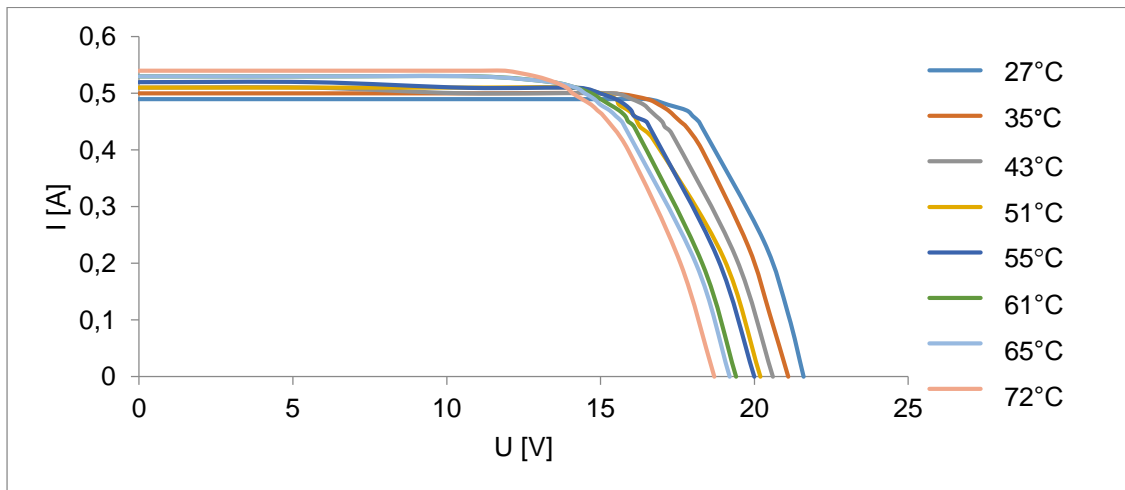
Rysunek 8. Porównanie charakterystyk mocy produkowanej dla Układu 3b dla różnych wartości temperatury pracy Modułu 4



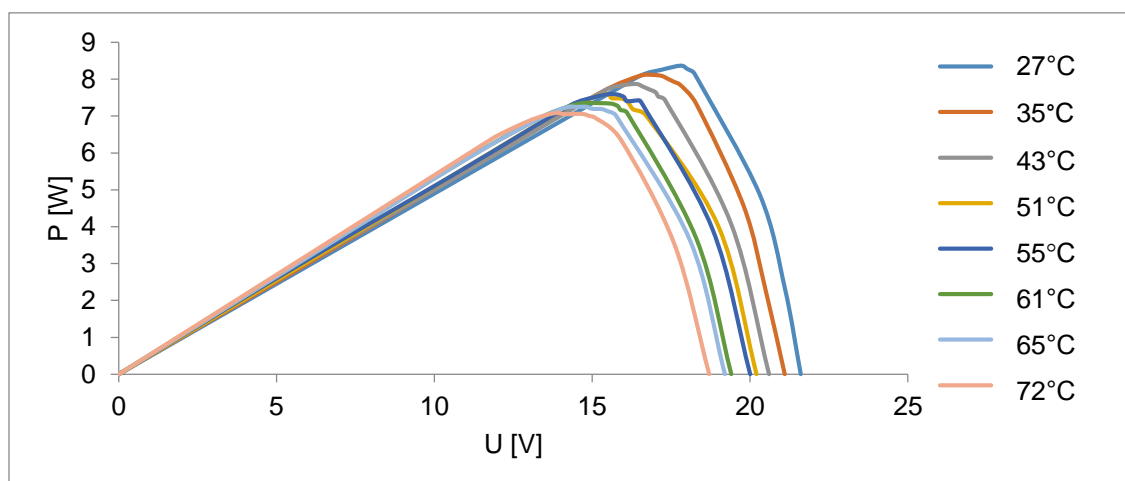
Rysunek 9. Porównanie charakterystyk prądowo-napięciowych Układu 4 dla różnych wartości temperatury pracy Modułu 4



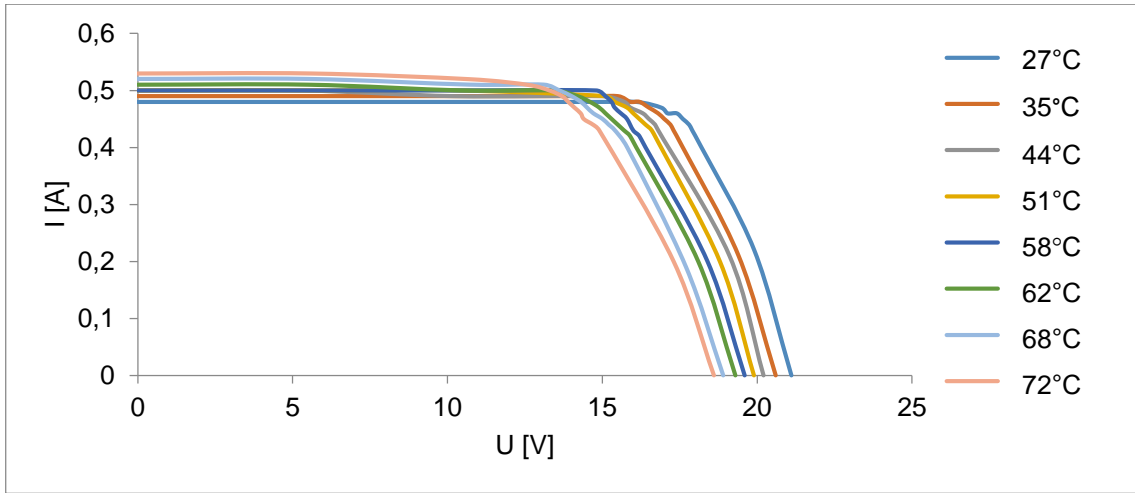
Rysunek 10. Porównanie charakterystyk mocy produkowanej dla Układu 4 dla różnych wartości temperatury pracy Modułu 4



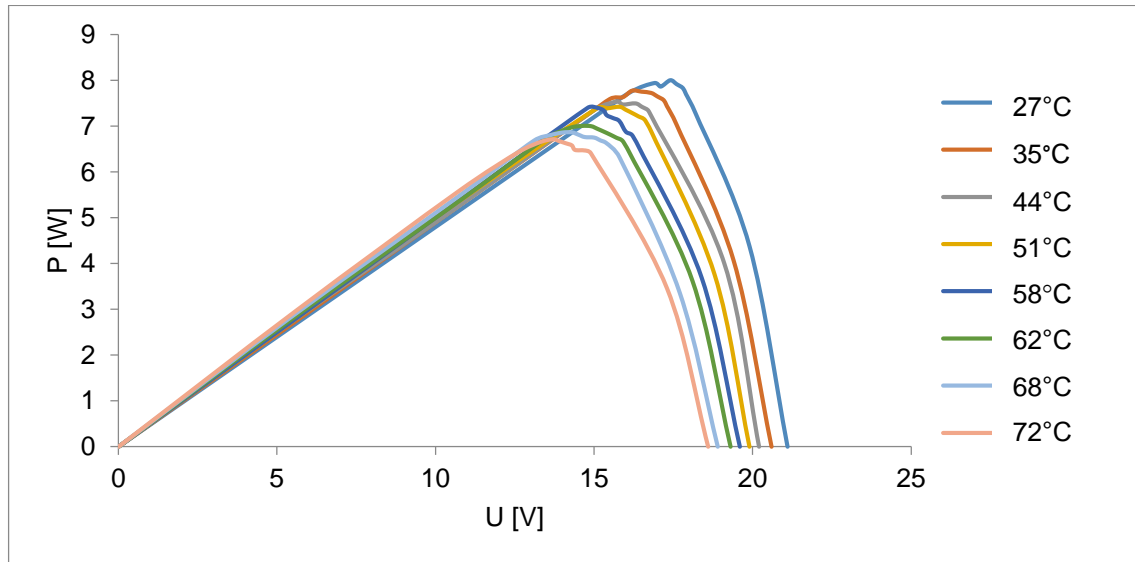
Rysunek 11. Porównanie charakterystyk prądowo-napięciowych Układu 5 dla różnych wartości temperatury pracy Modułu 4



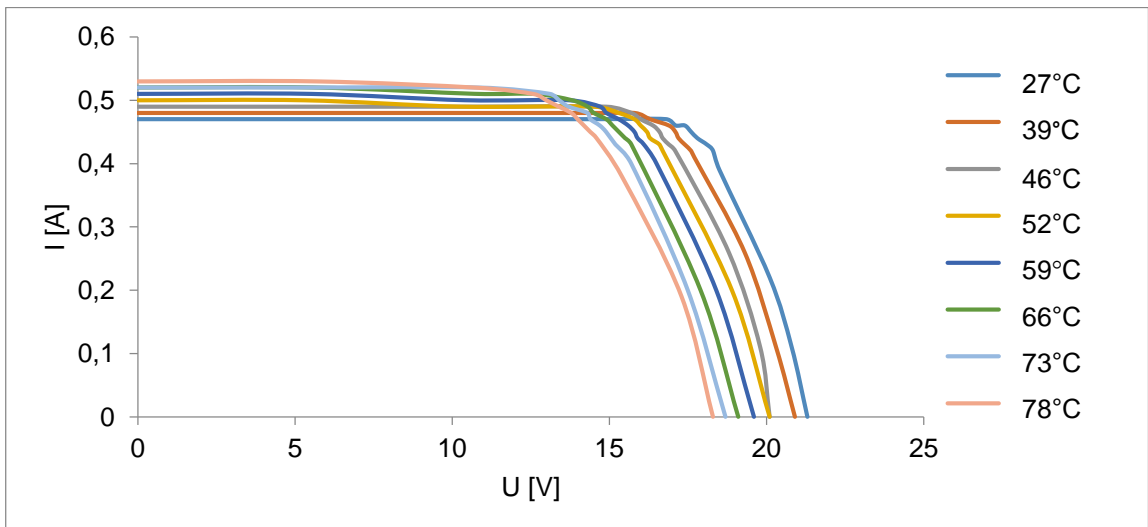
Rysunek 12. Porównanie charakterystyk mocy produkowanej dla Układu 5 dla różnych wartości temperatury pracy Modułu 4



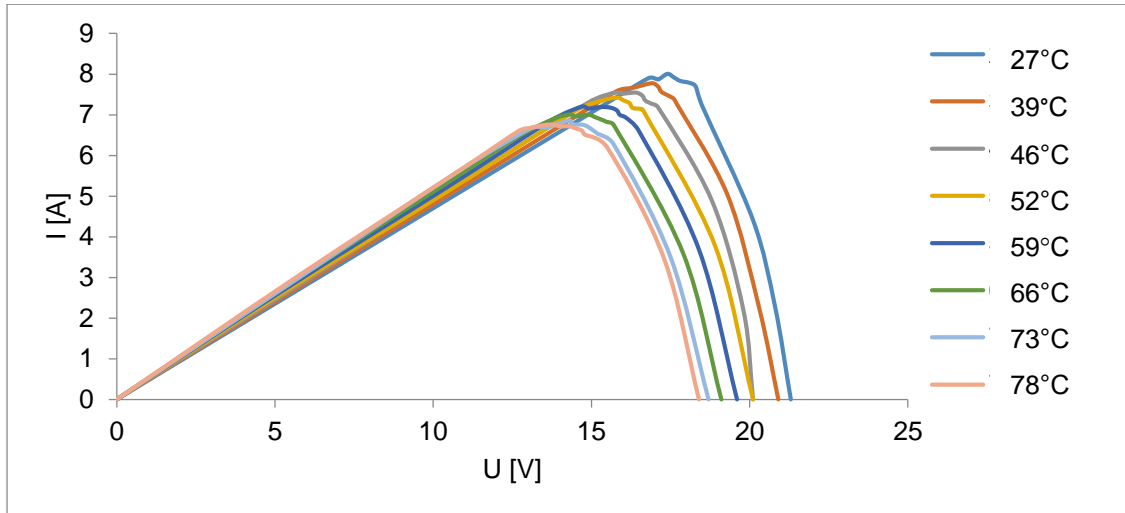
Rysunek 13. Porównanie charakterystyk prądowo-napięciowych Układu 6 dla różnych wartości temperatury pracy Modułu 4



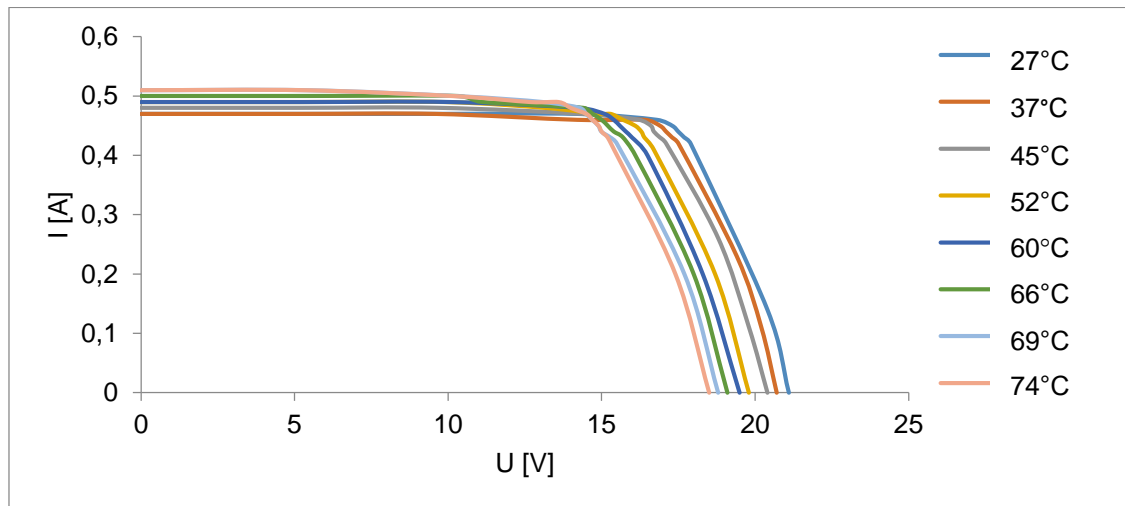
Rysunek 14. Porównanie charakterystyk mocy produkowanej dla Układu 6 dla różnych wartości temperatury pracy Modułu 4



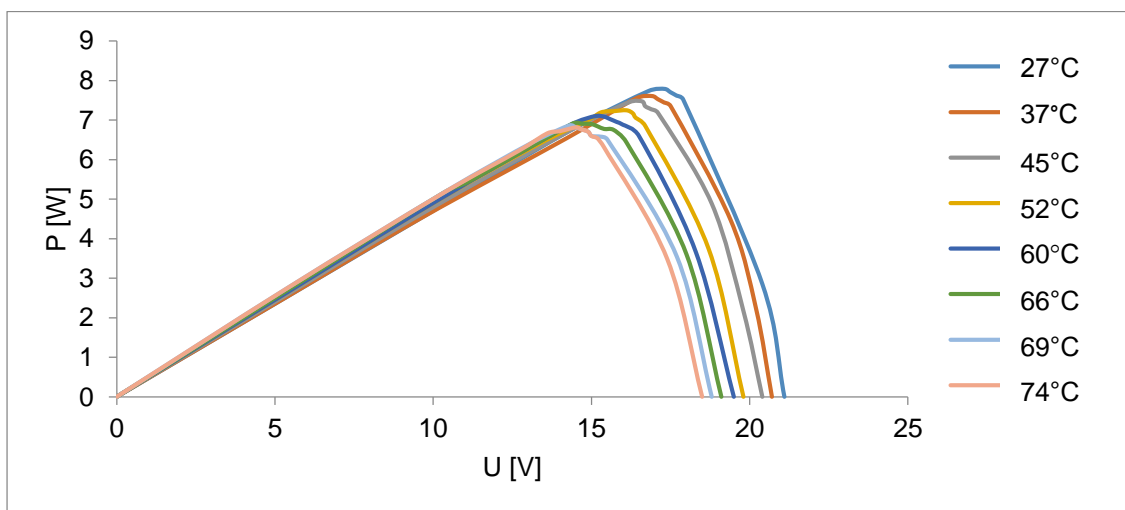
Rysunek 15. Porównanie charakterystyk prądowo-napięciowych Układu 7 dla różnych wartości temperatury pracy Modułu 4



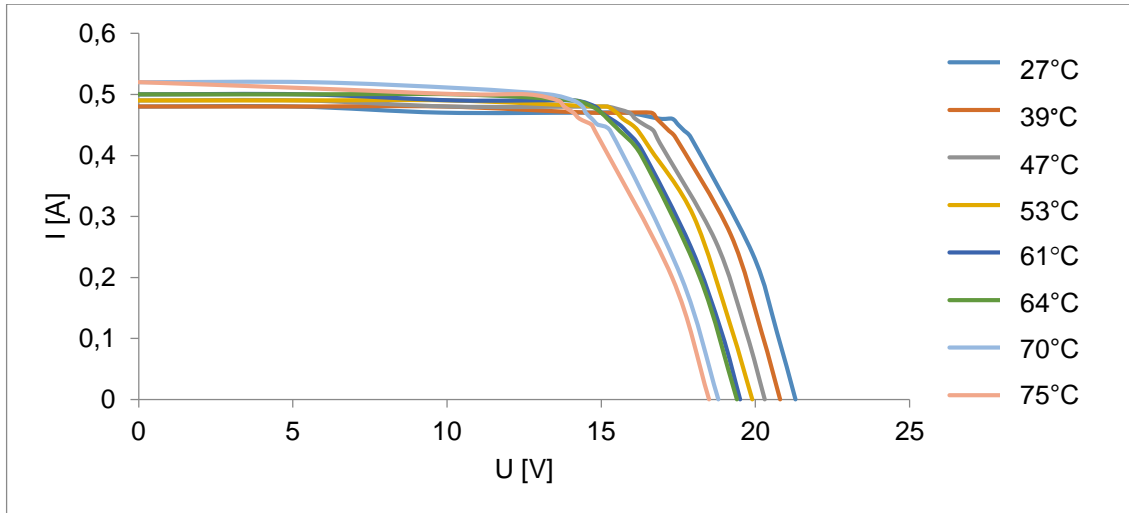
Rysunek 16. Porównanie charakterystyk mocy produkowanej dla Układu 7 dla różnych wartości temperatury pracy Modułu 4



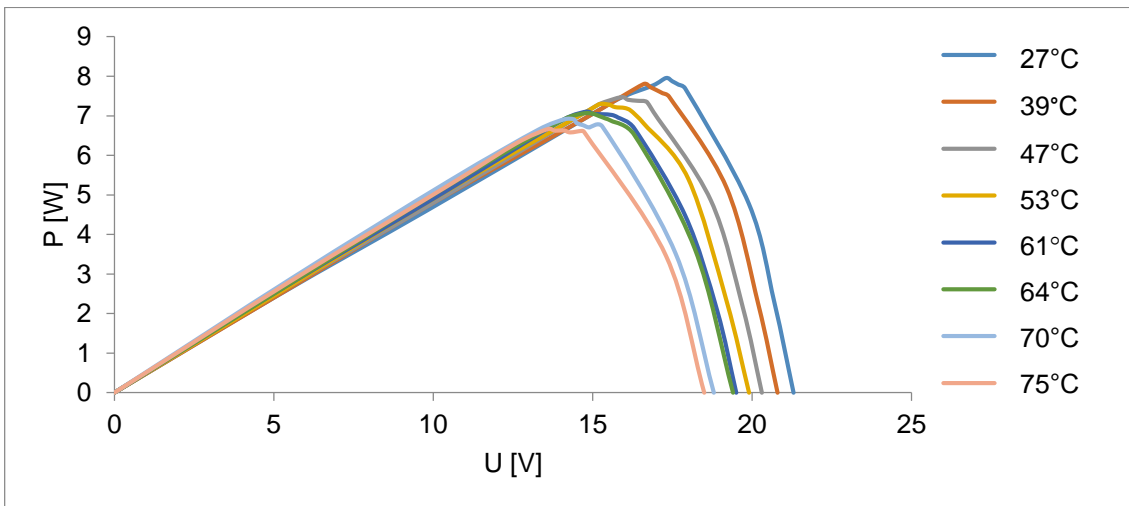
Rysunek 17. Porównanie charakterystyk prądowo-napięciowych Układu 8 dla różnych wartości temperatury pracy Modułu 4



Rysunek 18. Porównanie charakterystyk mocy produkowanej dla Układu 8 dla różnych wartości temperatury pracy Modułu 4

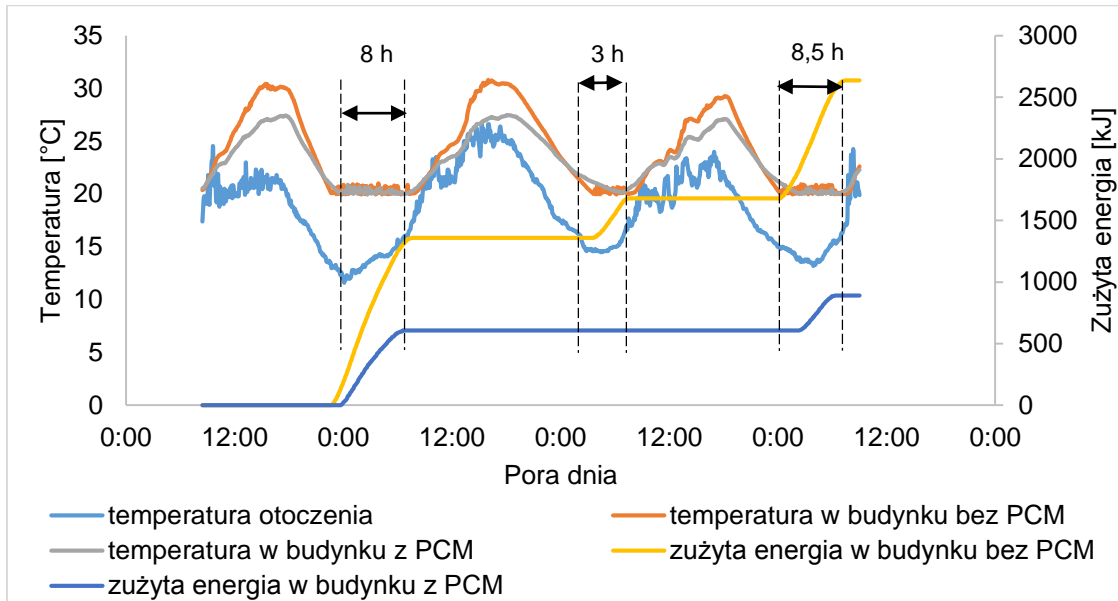


Rysunek 19. Porównanie charakterystyk prądowo-napięciowych Układu 9 dla różnych wartości temperatury pracy Modułu 4

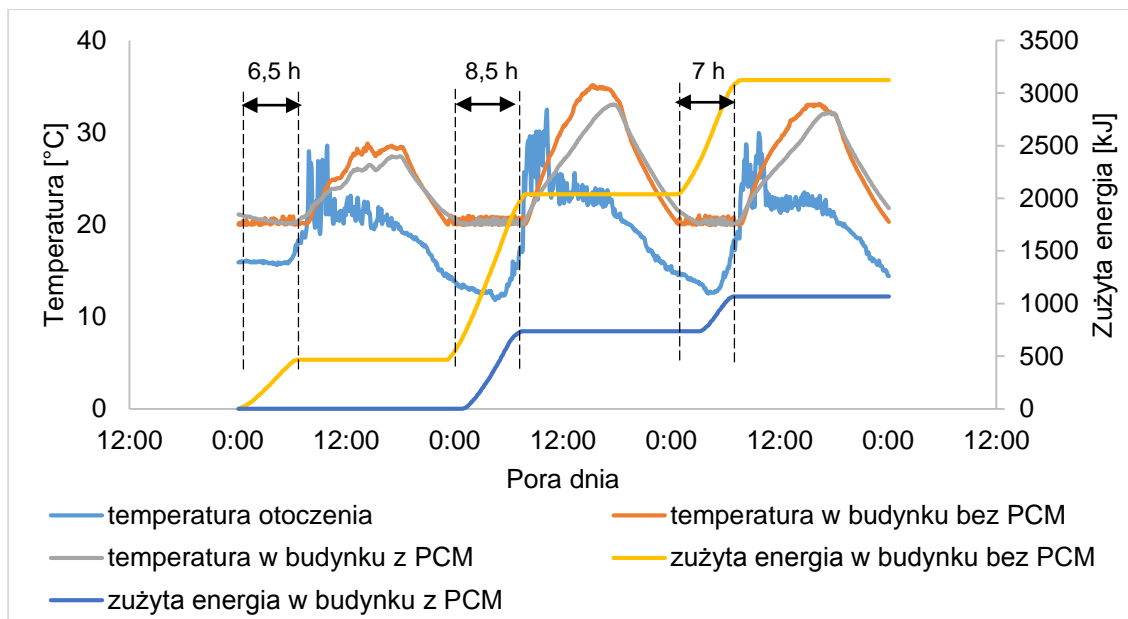


Rysunek 20. Porównanie charakterystyk mocy produkowanej dla Układu 9 dla różnych wartości temperatury pracy Modułu 4

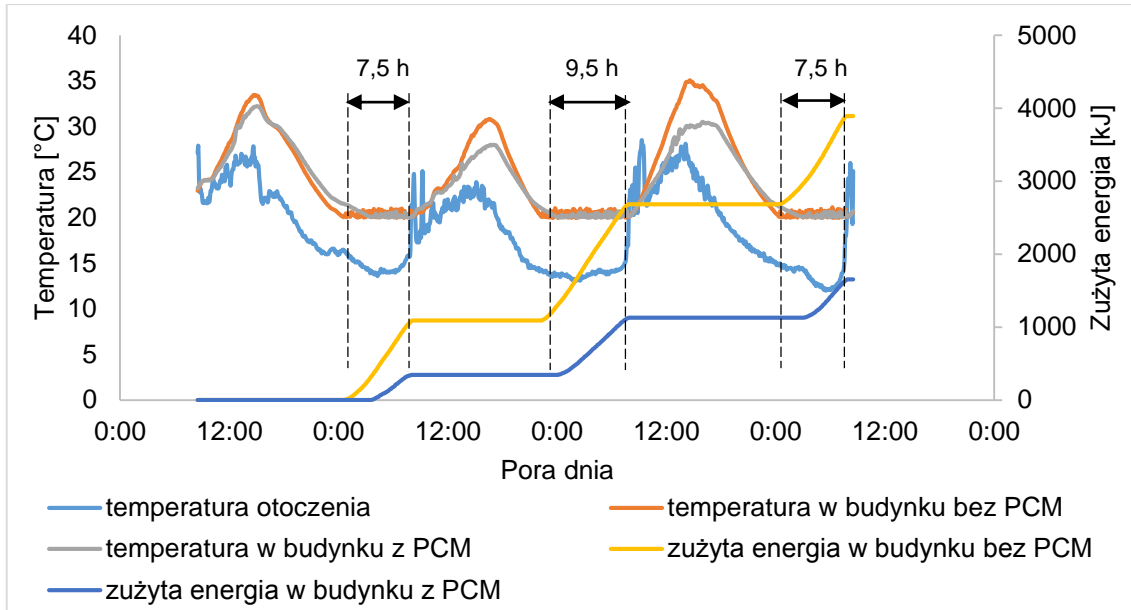
ZAŁĄCZNIK C



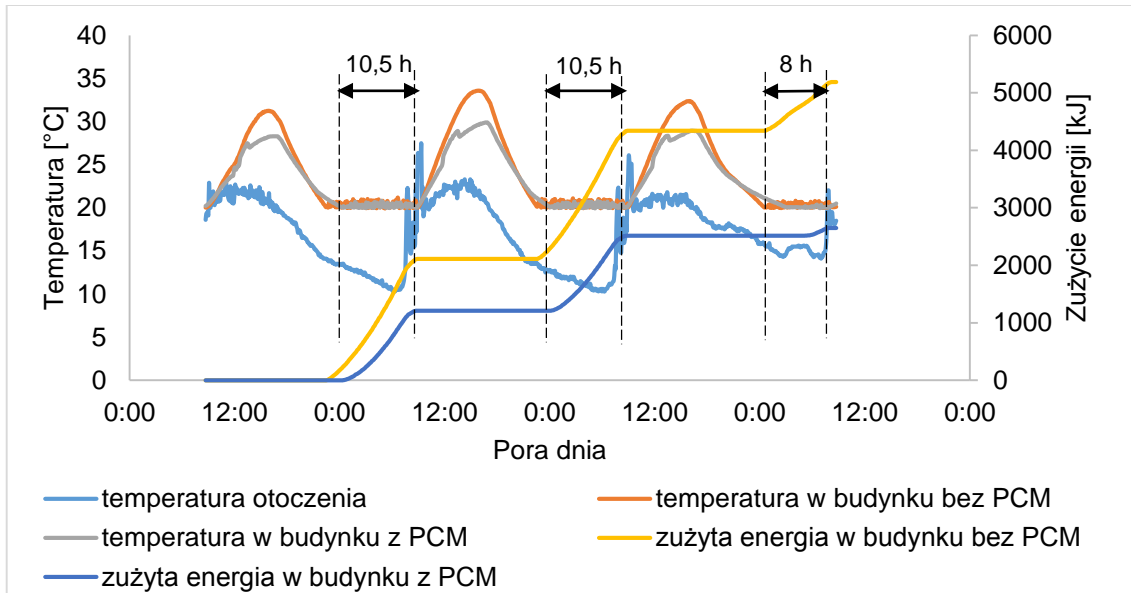
Rysunek 1. Wyniki pomiarów przeprowadzonych w dniach 07-10.07.2016



Rysunek 2. Wyniki pomiarów przeprowadzonych w dniach 19-22.07.2016

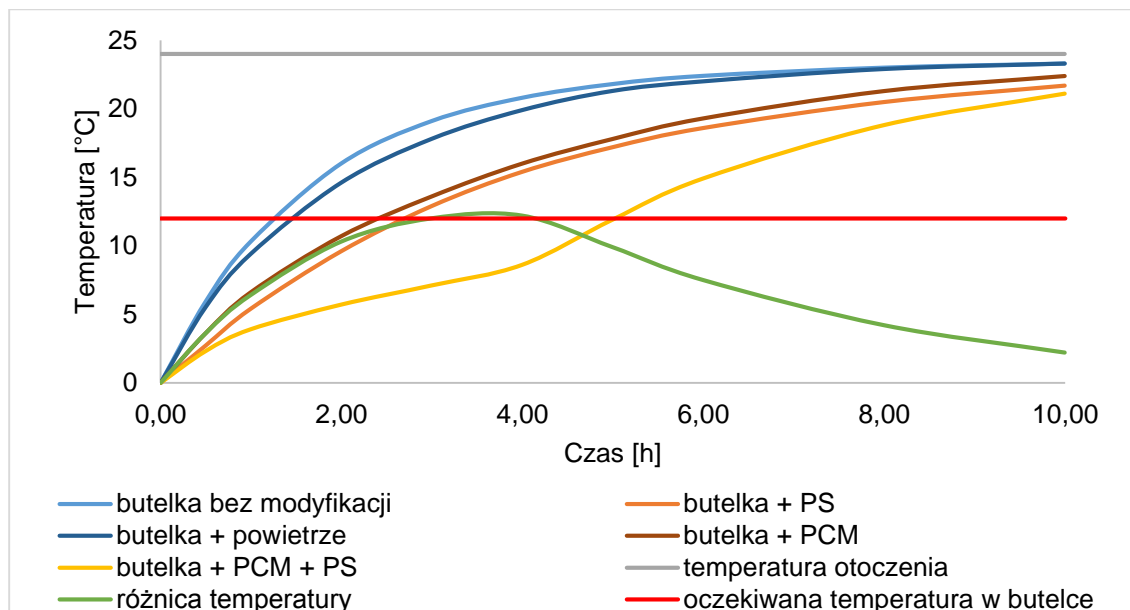


Rysunek 3. Wyniki pomiarów przeprowadzonych w dniach 29.08-01.09.2016



Rysunek 4. Wyniki pomiarów przeprowadzonych w dniach 14-17.09.2016

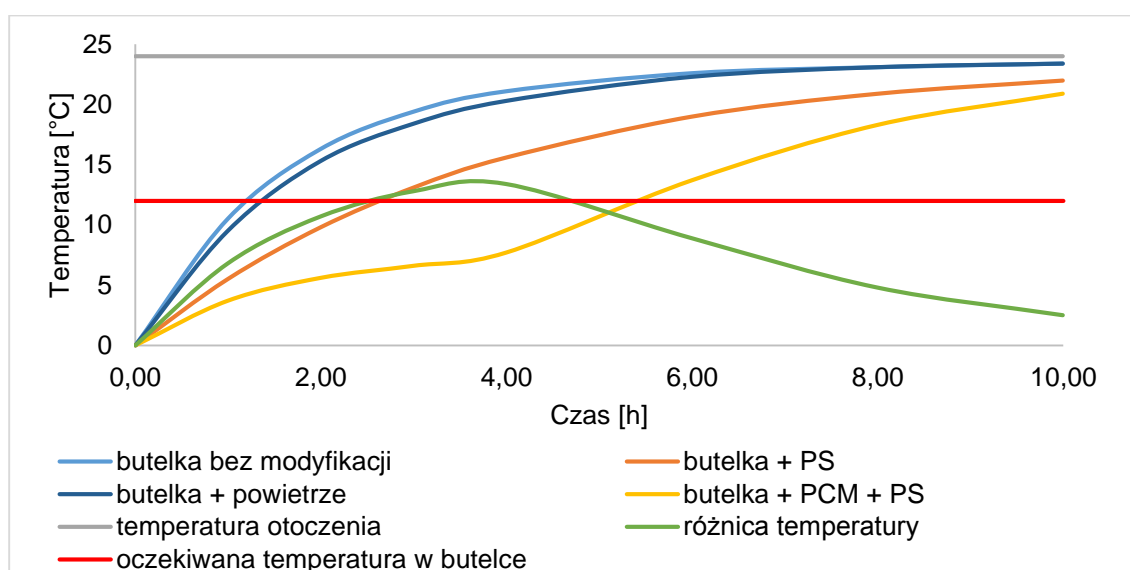
ZAŁĄCZNIK D



Rysunek 1. Zależność temperatury napoju od czasu dla różnych układów skonstruowanych butelek dla eksperymentu 2

Tabela 1. Czas utrzymania odpowiedniej temperatury napoju (12°C) przez różne warianty butelek dla 2 serii pomiarowej

| Rodzaj butelki | czas [h] |
|---|---------------|
| Butelka bez żadnej modyfikacji | 1 h 13 min. |
| Butelka z samą izolacją cieplną PS | 2 h 40,5 min. |
| Butelka z warstwą powietrza między ściankami | 1 h 15,5 min. |
| Butelka modyfikowana samą parafiną | 2 h 22,5 min. |
| Butelka modyfikowana parafiną i z izolacją PS | 5 h |

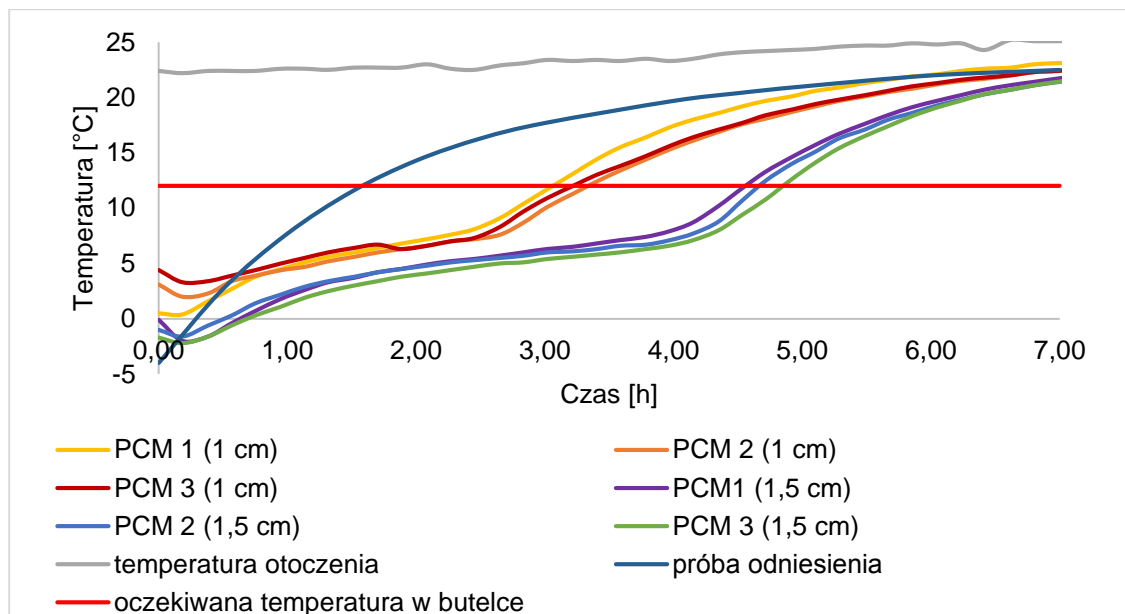


Rysunek 2. Zależność temperatury napoju od czasu dla różnych opcji skonstruowanych butelek - 3 seria pomiarów

Tabela 2. Czas utrzymania odpowiedniej temperatury napoju (12°C) przez różne warianty butelek dla 3 serii pomiarowej

| Rodzaj butelki | czas [h] |
|---|-----------------|
| Butelka bez żadnej modyfikacji | 1 h 11 min. |
| Butelka z samą izolacją cieplną PS | 2 h 37 min. |
| Butelka z warstwą powietrza między ściankami | 1 h 21 min. |
| Butelka modyfikowana parafiną i z izolacją PS | 5 h 28 min. |

ZAŁĄCZNIK E



Rysunek 1. Zależność temperatury napoju od czasu dla różnych rodzajów PCM i różnej ich grubości dla eksperymentu 4 – porównanie

Tabela. 1 Czas utrzymania pożądanej temperatury napoju przez różne materiały zmiennofazowe (PCM) o różnej grubości dla eksperymentu 4 – porównanie

| Butelka | czas [h] |
|---|-------------|
| Butelka z parafiną 1, grubość 1 cm | 3 h |
| Butelka z parafiną 2, grubość 1 cm | 3 h 20 min. |
| Butelka z parafiną 3, grubość 1 cm | 3 h 15 min. |
| Butelka z parafiną 1, grubość 1,5 cm | 4 h 35 min |
| Butelka z parafiną 2, grubość 1,5 cm | 4 h 40 min |
| Butelka z parafiną 3, grubość 1,5 cm | 4 h 50 min |
| Próba odniesienia, butelka bez parafiny | 1 h 40 min. |