

Fazno promjenljivi materijali

Tvari ili smjese tvari visoke latentne topline koje taljenjem ili kristalizacijom mogu primiti ili osloboditi velike količine energije, a temperatura taljenja nalazi im se u području u kojem je ovaj proces iskoristiv pri regulaciji temperature, nazivaju se fazno promjenljivim materijalima (PCM, prema eng. Phase Change Material)

Prof.dr.sc. Stanislav Kurajica,
Fakultet kemijskog inženjerstva i
tehnologije, Sveučilište u Zagrebu

Količina sunčeve energije koja dolazi do površine Zemlje tijekom jedne godine približno je 1.000 puta veća od količine energije koja se u istom razdoblju proizvede izgaranjem fosilnih goriva. Osim što su sve skuplja i neobnovljiva, fosilna goriva izgaranjem proizvode daleko najveći udio stakleničkih plinova, koji efektom globalnog zagrijavanja izazivaju klimatske promjene. Nužnost smanjenja emisije stakleničkih plinova uvažena je i kod nas nedavnim potvrđivanjem Kyotskog protokola i donošenjem niza mjera i propisa vezanih za energetska učinkovitost i obnovljive izvore energije, osobito sunčeve energije. Raspoloživost sunčeve energije ograničena je dnevnim ciklusom i nepredvidljiva zbog vremenskih uvjeta. Zbog toga postoji potreba za prikladnim načinom pohrane energije kojim bi se obilata povremena raspoloživost uskladila s potrebama.

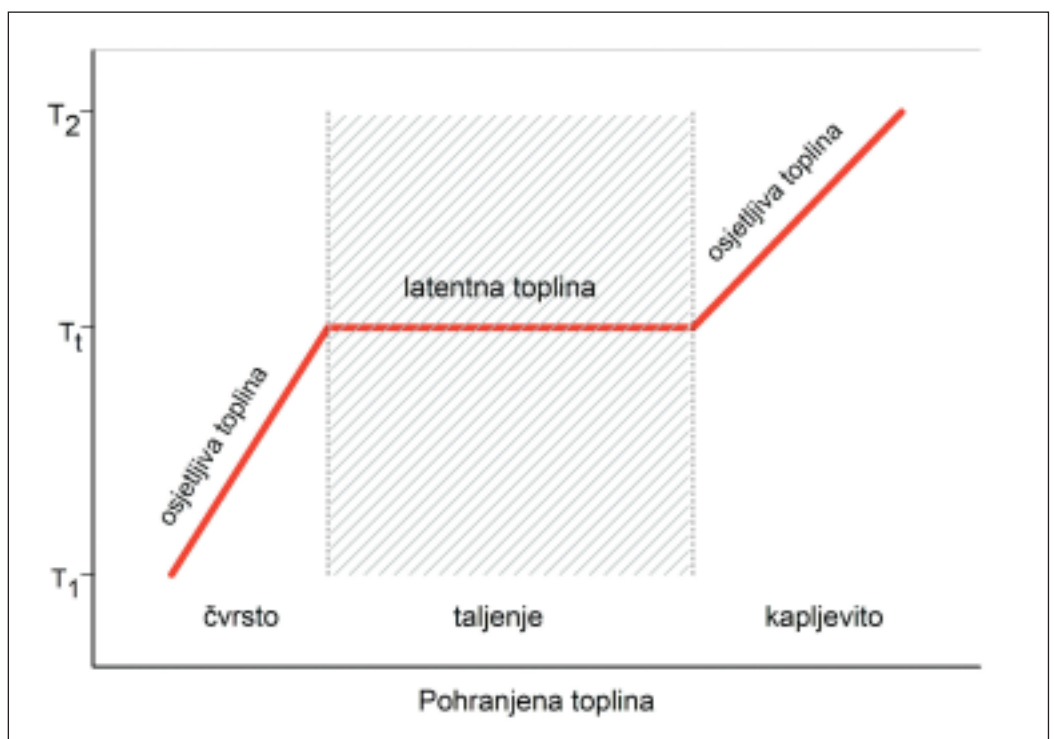
Latentna toplina

Sunčeva energija primarno se koristi za zagrijavanje vode

primjenom solarnih kolektora te pretvaranjem u električnu energiju primjenom solarnih ćelija. Dio sunčeve energije iskoristi se i direktnim zagrijavanjem materijala, odnosno pohranom topline u građevne materijale, poput kamena ili betona. Količina topline pohranjena na ovaj način (tzv. osjetljive topline) ovisi o masi materijala, razlici tem-

perature i specifičnom toplinskom kapacitetu materijala. Budući da su toplinski kapaciteti ovih materijala relativno maleni, a razlike temperature i mase materijala ograničene, ukupni efekt pohrane topline nije značajan. Daleko veći efekt pohrane topline moguće je postići primjenom materijala koji omogućavaju pohranu latentne top-

line, fazno promjenljivih materijala. Naime, čiste kristalne tvari zagrijavanjem prelaze pri određenoj, točno definiranoj temperaturi (temperaturi tališta) u kapljevitost. Proces je povezan s trošenjem značajne količine energije iz okoliša, odnosno primanjem topline. Tijekom ovog procesa ne dolazi do povišenja temperature već samo



■ Ovisnost količine pohranjene toplinske energije u PCM o temperaturi

do promjene agregatnog stanja, a primljena toplina naziva se latentnom toplinom. Pri hlađenju dolazi do suprotnog procesa, materijal pri istoj temperaturi prelazi iz kapljevito u čvrsto agregatno stanje (kristalizira) otpuštajući pri tome latentnu toplinu u okoliš. Tvari ili smjese tvari visoke latentne topline koje taljenjem ili kristalizacijom mogu primiti ili osloboditi velike količine energije, a temperatura taljenja nalazi im se u području u kojem je ovaj proces iskoristiv pri regulaciji temperature, nazivaju se fazno promjenljivim materijalima (PCM, prema eng. Phase Change Material).

Princip djelovanja PCM

Pri temperaturama nižim od tališta fazno promjenljivi materijali ponašaju se poput konvencionalnih, primanjem topline njihova temperatura raste. Kada temperatura okoliša dosegne temperaturu taljenja PCM, dolazi do ta-

ljenja i apsorpcije značajne količine topline bez promjene temperature. Proces traje dok sav materijal ne prijeđe iz čvrstog u kapljevito stanje nakon čega temperatura materijala ponovo počinje rasti. Kada se temperatura okoliša smanji, dolazi do suprotnog procesa, PCM se skrutnjava, kristalizira, oslobađajući pri tome latentnu toplinu. Princip djelovanja fazno promjenljivih materijala ilustriran je slikom.

Ugradnjom PCM u objekte postiže se uravnoteženje dnevnih promjena sobne temperature budući da PCM taljenjem omogućavaju, odnosno odgađaju dnevni porast temperature iznad svoje temperature taljenja te kristalizacijom sprečavaju prekomjeren pad temperature. Na ovaj način smanjuje se potreba za zagrijavanjem i hlađenjem prostora, štedi energija te posredno čuva okoliš. Pojedine studije pokazale su da uštede energije za grijanje i hlađenje primje-

nom PCM, ovisno o klimatskom području iznose od 20 do 40%. PCM su najdjelotvorniji u klimatskim područjima gdje su razlike između dnevne i noćne temperature velike. Jasno je da isti materijal neće biti jednako učinkovit u svim klimatskim područjima. Za hladnija područja u kojima je uloga PCM da spriječi prekomjeren pad temperature u stambenim prostorima preporučuju se materijali s temperaturom taljenja između 18 i 22°C. Za toplija područja, u kojima PCM treba omogućiti prekomjeren porast temperature prikladniji je materijal s temperaturom taljenja između 22 i 26°C.

Primjena

Koncept PCM odavno je poznat, ozbiljan razvojni impuls PCM su dobili u NASA-inim istraživačkim centrima gdje su korišteni pri izradi svemirskih odijela. Upravo partnerstvom NASA-e s različitim gospodar-

skim subjektima došlo je do transfera tehnologije i primjene u proizvodnji odjeće koja omogućava produžen boravak pri niskim ili visokim temperaturama te sportske opreme, posteljine, vreća za spavanje i sličnih proizvoda (Outlast®, Adoptive Comfort®, Termocules®, Klimio®, RCPM™, Texas Cool Vest™ itd). Za ove namjene koriste se materijali s temperaturom taljenja u temperaturnom području ugodnom za ljudski organizam (približno 18 do 27°C).

Materijali koji se tale na nešto nižim temperaturama koriste se pri transportu dobara osjetljivih na povišenu temperaturu (primjerice doze krvi, Packexpo™), dok se materijali s talištem na nešto višim temperaturama rabe kao izmjenjivački fluidi u solarnim kolektorima, u sustavima podnog centralnog grijanja te za zaštitu telekomunikacijskih postrojenja i elektroničke opreme (ThermaFlo™).



GRA PO

Gospodarska 5b, 10255 ZAGREB - STUPNIK
 tel.: 01/ 653 10 77, 653 10 78; fax: 01 653 10 80
 Podružnice: RIJEKA: 091/ 653 10 77; OSIJEK: 091/ 653 11 10

generalni zastupnik i distributer
www.gra-po.hr



RASANT AEBI



Doppstadt



bobcat



NEW HOLLAND

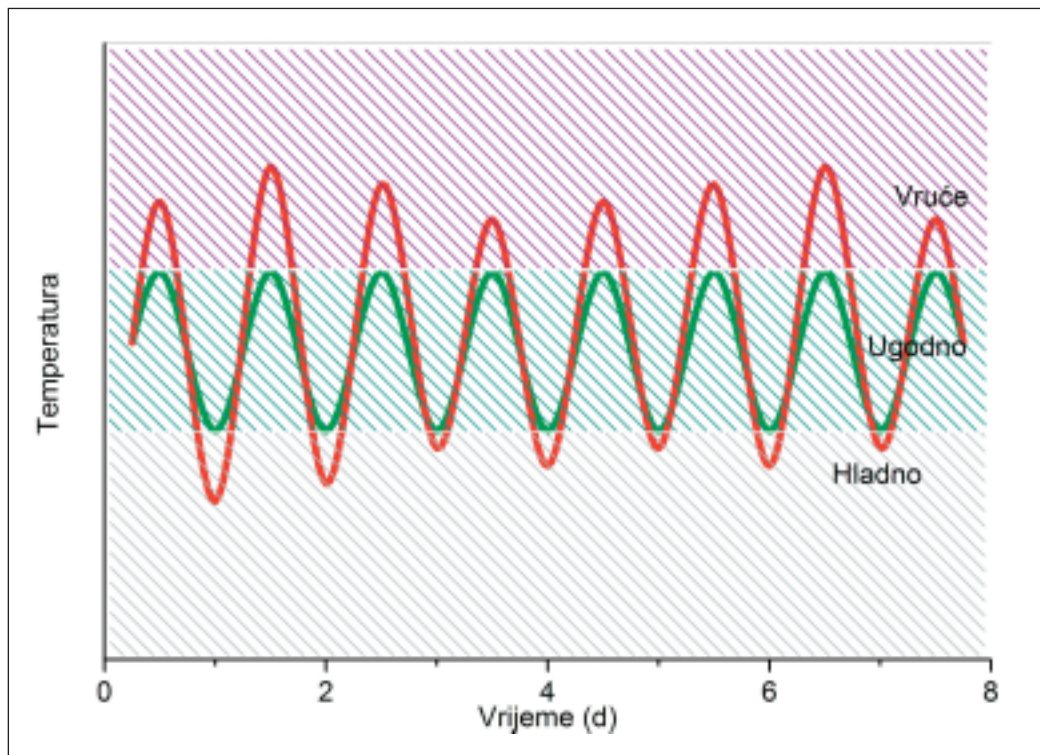
U građevinarstvu se koriste PCM na specijalnim umreženim nosačima poput Rubitherm® (Schueman Sasol), mikro-inkapsulirani PCM materijali, poput Micronal® (BASF) sfera te građevni materijali na bazi mikrokapsula poput SmartBoard™ gips-kartonskih ploča i CelBloc-Plus™ poro-cementnih blokova. Primjena ovih materijala pri izgradnji energetski pasivnih objekata omogućava znatno veću slobodu dizajna, veću toplinsku učinkovitost i dugoročnu uštedu energije.

Vrste PCM

Materijali koji se koriste kao PCM su anorganski: hidrati soli, primjerice Glauberova sol ($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) ili kalcijev klorid heksahidrat ($\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$); organski: masne kiseline poput palmitinske ($\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{COOH}$) ili stearinske ($\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COOH}$), i alkani poput oktadekana ($\text{C}_{18}\text{H}_{38}$) i parafina (smjesa alkana); te eutektičke smjese različitih materijala. Svi ovi PCM mogu pohraniti mnogostruko veću količinu topline po jedinici mase ili volumena od konvencionalnih materijala poput kamena ili betona.

Osim visoke latentne topline i temperature taljenja u određenom području poželjno je da PCM ima veliku gustoću budući da je cilj pohraniti što više topline u što manji volumen. Također, PCM bi morao biti kemijski stabilan, neotrovan i bezopasan po okoliš te naposljetku, iako ne najmanje važno, jeftin.

Najčešće rabljeni organski PCM su parafini čija temperatura taljenja ovisi o broju ugljikovih atoma u lancu. Prednosti organskih PCM su širok raspon temperatura taljenja, neotrovanost, nekoroziivnost, nisu higroskopi, kemijski su stabilni, kompatibilni su s većinom građevnih materijala, imaju visoke latentne topline, tale se kongruentno (nastala talina jednake je sastava kao i čvrsta faza) a pothlađenje im je zanemarivo. Nedostaci su im visoke cijene



■ Usporedba temperature okoliša i sobne temperature u prisutnosti PCM

čistih spojeva (ne i parafina), niska gustoća i slaba toplinska vodljivost (što se može izbjeći primjenom prikladnih nosača). Velike razlike u volumenu čvrste i kapljevite faze mogu izazvati odvajanje materijala od stijenke spremnika pri skrutnjavanju što potom usporava proces prijenosa topline. Zapaljivost se također smatra značajnim nedostatkom organskih PCM iako imaju relativno malen tlak para.

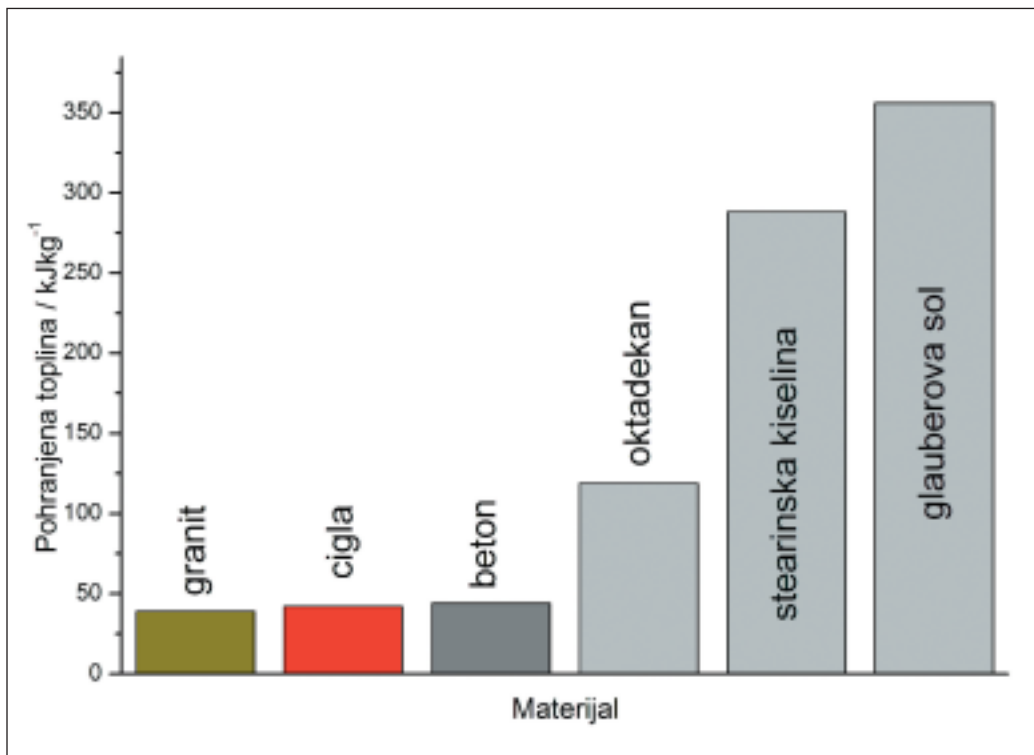
Anorganski PCM su jeftini, imaju više latentne topline i bolju toplinsku vodljivost u usporedbi s organskim te širok raspon temperatura taljenja. Primarni nedostatak im je manja kemijska stabilnost u odnosu na organske pa pri dugoročnim ciklusima zagrijavanja i hlađenja dolazi do degradacije materijala ili gubitka dijela vode (gubitak vode može se izbjeći smještanjem PCM u vodonepropusne spremnike). Do degradacije materijala može doći i ukoliko se PCM tali inkongruentno (djelomično taljenje uz nastanak taline i čvrste faze drugačijeg sastava) pri čemu nastale faze imaju različite gus-

toće. Gušća komponenta pada na dno spremnika čime dolazi do nepovratnog razdvajanja materijala. Ovaj problem rješava se dodatkom sredstava za zgušnjavanje (primjerice atapulgita) koji onemogućavaju ovaj proces. Sljedeći značajan problem koji se javlja kod anorganskih PCM je pothlađivanje, odnosno sniženje temperature početka procesa kristalizacije zbog sporog procesa nukleacije. Pretjerano pothlađivanje može sniziti temperaturu kristalizacije do temperature na koju se materijal u danim uvjetima neće ohladiti čime PCM postaje posve neučinkovit. Problem se rješava heterogenom nukleacijom, odnosno dodatkom prikladnih nukleatora koji olakšavaju, odnosno ubrzavaju proces nukleacije PCM.

Eutektički PCM su smjese dviju ili više kemijskih spojeva, organskih, anorganskih ili organskih i anorganskih, čija smjesa se tali pri nižoj temperaturi od zasebnih komponenti. Osnovni nedostatak ovih PCM je cijena koja je nekoliko puta veća od organskih ili anorganskih PCM.

Inkapsuliranje u mikrosfere

Kako je već spomenuto, najbolji učinak postiže se smještanjem PCM u male spremnike koji moraju biti izrađeni od materijala koji dobro provodi toplinu i otporni su na mehanička naprezanja do kojih dolazi zbog promjena volumena pri faznoj transformaciji. Poželjno je da je spremnik posve nepropustan da ne dođe do isušivanja ili curenja materijala. Najčešće korišten materijal za PCM spremnike su polietilen i polipropilen. Razvojem tehnologije došlo je do znatnog smanjenja spremnika te se danas proizvode mikrokapsule PCM promjera svega nekoliko μm . Prednost mikrokapsula ili mikrosfera je u povoljnom odnosu površina/volumen koji omogućava brz odziv na termičku pobudu. Mikrokapsule je moguće dodati u smjesu pri izradi gips-kartonskih ploča ili pjenobetona bez značajnijih modifikacija u tehnologiji proizvodnje. Ploče se mogu ugrađivati na jednak način kao i klasične bez bojazni da će njihovo rezanje i bušenje izazvati curenje ili degradaciju PCM.



■ Količina pohranjene topline tipičnih građevnih i PCM materijala u temperaturnom području 20-70°C

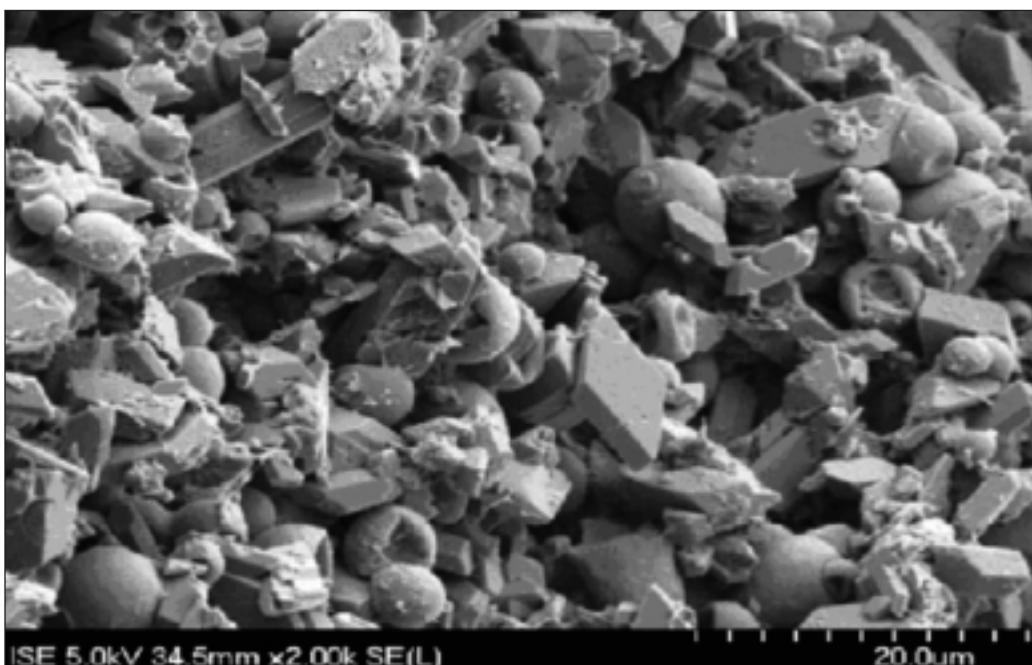
Pogled u budućnost

Brojni članci u znanstvenim časopisima, razvijene tehnologije i materijali i već poprilično sofisticirani proizvodi na tržištu rezultat su intenzivnih znanstvenih istraživanja na ovom području, no posao još nije završen. Neka od područja gdje ima značajnog prostora za poboljšanja su sljedeća:

1. Selekcija i razvoj materijala prikladnih za primjenu kao PCM

Još uvijek postoji značajan broj materijala koji bi mogli biti prikladni za PCM čija primjena u ovom području još nije istražena. Kombinacije materijala mogu dati PCM s boljim fizikalnim i kemijskim svojstvima (određene

temperature taljenja, visoke topline taljenja, dobra toplinska vodljivost, kemijska stabilnost) od postojećih. Ovo je osobito značajno budući da još treba selektirati materijale prikladne za različite primjene, klimatska područja, vrste gradnje itd. Nosače i materijale za inkapsulaciju moguće je značajno unaprijediti



■ SEM mikrograf presjeka PCM gips-kartonske ploče (Y. Zhang et al, Buil. Env. 42 (2007) 2197)

s obzirom na izbor materijala i tehnologiju pripreme kompozitnog materijala, prvenstveno u cilju postizanja boljeg prijenosa topline.

2. Integracija PCM s klasičnim građevnim materijalima

Iako je do prvih koraka pri integraciji već došlo, postojeći proizvodi još su relativno skupi i nedostupni, a posjeduju i određene nedostatke. Paletu ovih proizvoda potrebno je proširiti, proizvode optimirati definiranjem optimalnog udjela PCM, debljine, načina inkapsuliranja, uskladiti proizvode sa sigurnosnim zahtjevima (negorivost, nekoroziivnost) i poboljšati njihova mehanička svojstva. Proces proizvodnje potrebno je pojednostaviti kako bi proizvodi bili jeftiniji i prisutniji na tržištu.

3. Optimalan način uporabe

Još uvijek ne postoje odgovarajuća istraživanja o optimalnoj količini PCM potrebnoj za odgovarajući toplinski učinak s obzirom na vrstu PCM, način inkapsuliranja, kombinaciju s građevnim materijalima, položaj i način ugradnje te tip, namjenu, veličinu, način gradnje i druge karakteristike objekta. Optimiranje ovih parametara, kako empirijski tako i razvojem prikladnih matematičkih modela, omogućit će veću učinkovitost PCM. Primjenu PCM potrebno je kombinirati i integrirati s drugim aktivnim ili pasivnim sustavima korištenja obnovljivih prirodnih resursa poput solarnih kolektora, solarnih ćelija, dizalice topline, prirodne ventilacije i sl. I ovdje je potrebno uložiti značajan trud u usklađivanje i optimiranje djelovanja ovih sustava.

Broj znanstvenih istraživanja na ovom području raste iz godine u godinu. Kvalitetni rezultati koji će uslijediti, sve veća sredstva koja se u ova istraživanja ulažu, sve veći interes industrije i sve prisutnija svijest o potrebi očuvanja okoliša bez sumnje će dovesti do unapređenja tehnologije i široke uporabe fazno promjenljivih materijala. ❄