

MATERIAŁY ZMIENNOFAZOWE (PCM) DO ZASTOSOWAŃ W BUDOWNICTWIE

Maciej JAWORSKI

STRESZCZENIE

W pracy omówiono zagadnienie poprawy efektywności energetycznej budynków przez zwiększenie pojemności cieplnej ich konstrukcji, wykorzystując do tego celu materiały zmienno fazowe PCM. Podano rodzaje materiałów PCM stosowanych w budownictwie, ich istotne właściwości fizyczne, a także wady i zalety. Omówiono też prace badawcze prowadzone w Instytucie Techniki Ciepłej PW w zakresie poprawy właściwości cieplnych materiałów budowlanych – elementów gipsowych lub cementowych – stosując dodatki z materiałów zmienno fazowych.

Wprowadzenie

W krajach EU 37% energii finalnej jest zużywanej w szeroko pojętym sektorze budownictwa, obejmującym zarówno budynki mieszkalne jak i użyteczności publicznej (Perez-Lombard, 2008). W niektórych krajach w budownictwie jest zużywane więcej energii niż w przemyśle lub transporcie (szczególnie w krajach wysoko rozwiniętych, które przedstawiają swoje gospodarki z przemysłu wytwórczego na usługi). Segment ten obejmuje wszelkiego rodzaju potrzeby energetyczne, a więc związane z ogrzewaniem i klimatyzacją, przygotowaniem CWU oraz zasilaniem różnych urządzeń wykorzystywanych w gospodarstwach domowych oraz biurach i urzędach. Jednakże największy udział mają potrzeby związane z utrzymaniem odpowiednich warunków termicznych w pomieszczeniach (ogrzewanie i klimatyzacja) – w zależności od kraju (lokalnych warunków klimatycznych) wynosi on od 40 do ponad 80%, średnio dla UE 68% (ibidem). Liczby te pokazują jak duży potencjał, w kontekście oszczędności zasobów energii, istnieje w tym sektorze gospodarki, a szczególnie w jego części obejmującej ogrzewanie i klimatyzację pomieszczeń.

Zużycie energii na utrzymanie w pomieszczeniach warunków spełniających wymagania komfortu cieplnego zależy przede wszystkim od:

- lokalnych warunków klimatycznych (temperatury otoczenia, szybkości wiatru, nasłonecznienia, itp.),
- struktury budynku i właściwości termofizycznych materiałów konstrukcyjnych (grubości ścian, rodzaju izolacji cieplnych, powierzchni okien),
- źródeł ciepła (oświetlenia, urządzeń elektrycznych, liczby osób przebywających w pomieszczeniach),
- krotności wymiany powietrza (wentylacji),
- rodzaju instalacji ogrzewania/klimatyzacji.

Wymiana ciepła między budynkiem a otoczeniem zależy przede wszystkim od oporu cieplnego przegród budowlanych. Niska przewodność cieplna materiałów budowlanych ma podstawowe znaczenie w ustalonych warunkach termicznych. W środowisku naturalnym występują jednak ciągłe zmiany oddziaływań cieplnych – cykliczne zmiany temperatury, nasłonecznienia, a także zmiany źródeł ciepła wewnątrz pomieszczeń. Z tego względu istotne znacznie dla stanu termicznego w budynkach ma także ich pojemność (bezwładność) cieplna (Alawadhi, 2008). Jako miarę jakości przegród budowlanych proponuje się stosować wskaźnik bezwładności cieplnej (ang. *index of thermal inertia*), będący iloczynem oporu cieplnego oraz współczynnika bezwładności cieplnej (*heat storage coefficient*)

$$S = \sqrt{\frac{2\pi}{\tau} \lambda \rho c} \quad (1)$$

gdzie t jest okresem oscylacji zaburzeń cieplnych, τ – przewodnością cieplną, λ – gęstością, ρ – ciepłem właściwym. Współczynnik bezwładności cieplnej jest miarą tłumienia zaburzeń cieplnych (fal temperaturowych) wnikających przez przegrody z otoczenia do wnętrza budynku. Wartość tego współczynnika dla elementów budowlanych zawierających materiały zmienno fazowe, przy dobowym cyklu akumulacji ciepła, jest ok. czterokrotnie większa niż dla betonu i gipsu (Chen, 2008).

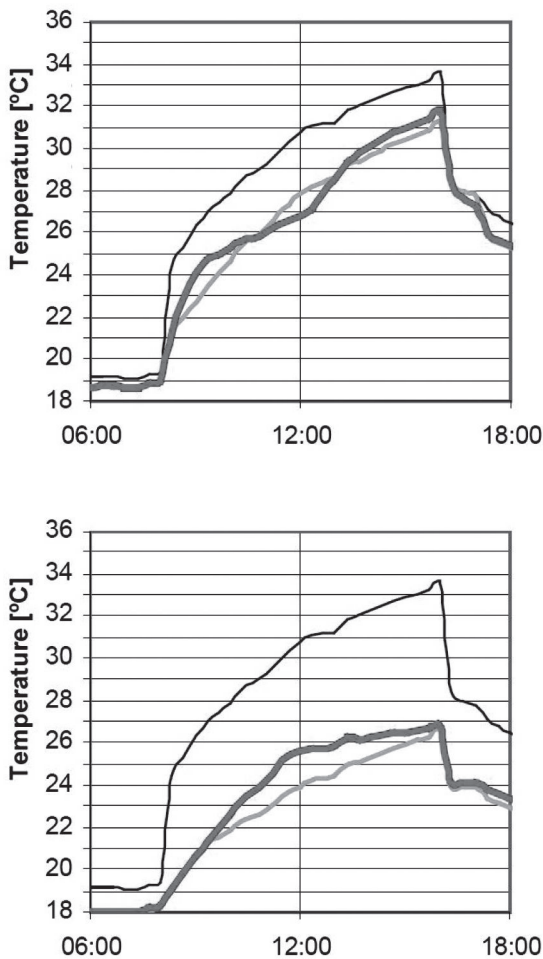
Zwiększenie pojemności cieplnej budynku można uzyskać przez zwiększenie masy jego konstrukcji, bądź też przez zastosowanie materiałów o dużej pojemności cieplnej. W tym drugim podejściu wykorzystuje się materiały zmienno fazowe (PCM, *phase change materials*), których duża pojemność cieplna związana jest z przemianą fazową ciała stałe-ciecz. W materiałach tych można gromadzić energię z okresowo działających źródeł odnawialnych (np. promieniowanie słoneczne), energię pozyskiwaną przy użyciu pomp ciepła zasilanych tanią, nocną energią elektryczną, mogą też absorbować energię wydzielaną w pomieszczeniach biurowych w czasie pracy nie dopuszczając do nadmiernego wzrostu temperatury w pomieszczeniach.

Przykładem efektywności materiałów PCM w stabilizowaniu temperatury w pomieszczeniach biurowych jest wykres zmian temperatury pokazany na rysunku 1 (Hed, 2005). Linia niebieska oznaczona obrazuje zmiany temperatury w czasie dnia pracy w pomieszczeniu bez żadnych urządzeń klimatyzacyjnych. Linie czerwona i zielona oznaczają zmiany temperatury w tym samym pomieszczeniu po umieszczeniu w nim zasobników z materiałami PCM – zasobniki były umieszczone w przestrzeni nad sufitem podwieszanym. Badano wpływ materiałów różniących się charakterystyką topnienia: jeden materiał topił się w szerokim zakresie

Maciej JAWORSKI

Instytut Techniki Ciepłej, Politechnika Warszawska, Warszawa

temperatury, od 18 do 32°C (linia zielona) zmiana oznaczenia, drugi w zakresie od 24 do 26°C (linia czerwona) zmiana oznaczenia. Pojemność cieplna materiałów była podobna, ilość na jednostkę powierzchni pomieszczenia 2,5 oraz 10 kg/m². Widać bardzo wyraźne obniżenie maksymalnej temperatury w pomieszczeniu.



Rys. 1. Zmiany temperatury w pomieszczeniu biurowym w ciągu dnia roboczego przed i po zastosowaniu zasobnika ciepła z materiałem PCM; po lewej stronie 2,5 kg PCM/m², po prawej 10 kg PCM/m²

RODZAJE MATERIAŁÓW ZMIENNOFAZOWYCH WYKORZYSTYWANYCH W BUDOWNICTWIE

Lista materiałów PCM, które zostały przebadane pod kątem zastosowań w układach akumulacji ciepła, obejmuje kilkadziesiąt pozycji (Mehling, 2008, Zalba, 2003), dla zakresu temperatury od ok. -30°C do prawie 1000°C. Najczęściej stosuje się podział tych materiałów na organiczne i nieorganiczne, ze względu na charakterystyczne właściwości występujące w tych grupach.

Do grupy materiałów organicznych zalicza się węglowodory (parafiny) i ich pochodne, kwasy tłuszczowe. Do zalet materiałów z tej grupy należy zaliczyć przede wszystkim stabilność w wielu cyklach topnienia-zestalania oraz brak przechłodzeń przy zestalaniu. Substancje czyste i jednorodne mają bardzo duże ciepło przemiany fazowej (rzędu 250 kJ/kg) i topią się w wąskim zakresie temperatury, mieszaniny natomiast mają znacznie mniejsze ciepło topnienia – rzędu stu kilkudziesięciu

kJ/kg. Poważną wadą substancji organicznych jest ich mała przewodność cieplna (0,15–0,3 W/(m×K)) oraz duże zmiany objętości w procesie topnienia. Są też substancjami palnymi.

Substancje nieorganiczne to przede wszystkim sole, ich hydraty oraz mieszaniny eutektyczne. Charakteryzują się one bardzo wysokim ciepłem topnienia oraz wąskim zakresem temperatury przemiany fazowej. Mają wyższe (w stosunku do organicznych) przewodności cieplne, są również niepalne. Mają jednak dwie poważne wady – przy zestalaniu występują często kilkunastostopniowe przechłodzenia, jak również są niestabilne w procesach zmian fazowych (ulegają segregacji). Wady te są usuwane przez zastosowanie specjalnych dodatków. Obserwuje się też korozyjne działanie tego typu substancji na materiały budowlane i metale, co wymaga stosowania specjalnych zasobników

Najważniejsze właściwości materiałów PCM to pojemność cieplna (ciepło przemiany fazowej i ciepło właściwe) oraz temperatura przemiany fazowej. Materiały, które są składnikiem elementów ścian, stropów, jak również są wypełnieniem zasobników ciepła w ciągach wentylacyjnych, powinny mieć temperaturę przemiany fazowej w zakresie temperatury komfortu cieplnego. Dokładniejsze analizy teoretyczne transportu ciepła w pomieszczeniach, których ściany zawierają PCM wskazują, że temperatura przemiany fazowej powinna być o 1 do 3 stopni powyżej średniej temperatury w pomieszczeniu. Natomiast w przypadku zastosować w podłogach podgrzewanych rozważa się materiały zmiennofazowe o temperaturach topnienia nawet powyżej 60°C.

Ponieważ istnieje stosunkowo niewiele jednorodnych substancji o temperaturze przemiany fazowej w zakresie 18–28°C, dlatego stosuje się mieszaniny różnych (ale podobnych chemicznie substancji) aby uzyskać materiał o wymaganej temperaturze topnienia. Jak wcześniej wspomniano, dodatki innych substancji mają też za zadanie stabilizację właściwości fizycznych, są też zarodkami nukleacji przy zestalaniu.

W tablicach 1 i 2 przedstawiono wybrane materiały PCM z różnych grup, które mogą być wykorzystywane do zwiększania pojemności cieplnej elementów budowlanych. Natomiast w tablicy 3 zamieszczono informacje o wyrobach handlowych, które produkowane są w postaci ułatwiającej zastosowania w budownictwie, np. mikrogranulatu, granulatu lub zasobników o odpowiednim kształcie i wielkości (np. kule, torebki).

Tablica 1. Materiały zmiennofazowe, nieorganiczne, o właściwościach cieplnych pozwalających na zastosowania w budownictwie

Material	T_b , °C	C_f , kJ/kg
KF·4H ₂ O	18,5	231
Mn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	25,8	126
CaCl ₂ ·6H ₂ O	29–30	171–190
LiNO ₃ ·3H ₂ O	30	196
Na ₂ SO ₄ ·10H ₂ O	32	254
Na ₂ HPO ₄ ·12H ₂ O	35–44	280
Na ₂ S ₂ O ₃ ·5H ₂ O	48–55	187–209
Na(CH ₃ COO)·3H ₂ O Na ₂ HPO ₄ ·7H ₂ O (nukl)	58	226–264
CaCl ₂ (48%) + H ₂ O (47,3%) + NaCl (4,3%) + KCl (0,4%)	27	188
MgNO ₃ ·6H ₂ O (58,7%) + MgCl ₂ ·6H ₂ O (41,3%)	58-59	132

Tablica 2. Organiczne materiały zmiennofazowe

Material	T_f , °C	C_f , kJ/kg
Ester kwasu stearynowego i butanolu; $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COO}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$	18-23	140
Dodecanol; $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{OH}$	17-23	189
Kwas kaprynowy (82%) + Kwas laurynowy (18%)	19,1–20,5	147
Kwas kaprynowy (61,5%) + Kwas laurynowy (38,5%)	19,1	132
Kwas kaprynowy (45%) + Kwas laurynowy (55%)	21	143
Kwas kaprynowy (76,5%) + Kwas laurynowy (23,5%)	22	171
Kwas kaprynowy (73,5%) + Kwas mirystynowy (26,5%)	21,4	152
Polimer glikolu etylenowego, PEG600	22	127

Tablica 3. Materiały zmiennofazowe – produkty handlowe do zastosowań w budownictwie

Nazwa handlowa	T_f , °C	C_f , kJ/kg	Rodzaj materiału	Producent
RT 20	22	130	Parafina	Rubitherm
RT 27	28	179		
RT 31	31	168		
SP 22 A4	22	165	Eutektyka	Rubitherm
SP 25 A8	25	180		
ClimSel C22	22	144	Hydrat soli	Climator
ClimSel C24	24	108		
ClimSel C26	28	126		
ClimSel C28	32	195		
STL 27	27	213	Hydrat soli	Mitsubishi
S 27	27	207	Hydrat soli	Cristopia
HS 22	22	190	Materiał nieorganiczny	Plus Polimer, Indie
HS 24	24	155		
HS 29	29	205		

POMIARY WŁAŚCIWOŚCI FIZYCZNYCH MATERIAŁÓW ZMIENNOFAZOWYCH PCM

Producenci podają wartości podstawowych parametrów fizycznych materiałów PCM, jednakże często są to wartości orientacyjne, lub też podawany jest tylko zakres możliwych wartości (dotyczy to szczególnie ciepła przemiany fazowej, a więc wartości o decydującym znaczeniu przy obliczeniach cieplnych projektowanych konstrukcji). Wynika to z faktu, że nie są to substancje o wysokiej czystości, ale również z postaci, w jakiej są produkowane. Na rys. 2 pokazano mikrogranulat firmy BASF, który jest stosowany m.in. jako dodatek do zapraw gipsowych. Widoczne na zdjęciu kuleczki mają średnice w szerokim zakresie – od kilkudziesięciu do ok. 500 µm. W polimerowej otoczce znajduje się organiczny (parafina) materiał zmiennofazowy. Ponieważ rozmiary mikrokapulek znacznie się różnią, koncentracja materiału PCM także jest nieokreślona, a tym samym efektywną pojemność cieplną można szacować z pewnym przybliżeniem.

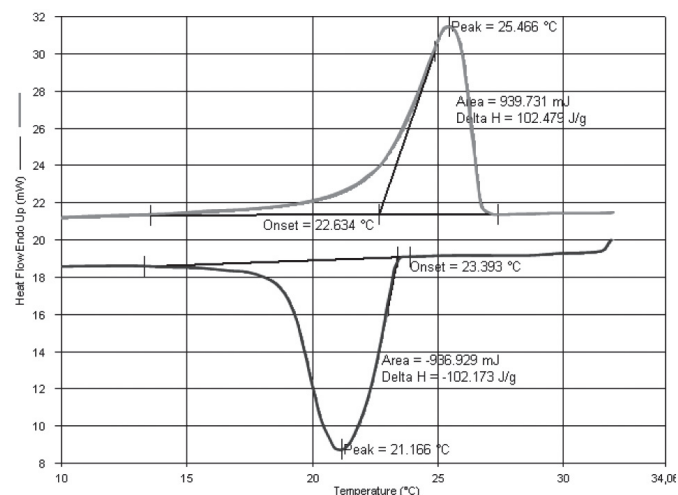
Wymienione wyżej czynniki powodują, że przy projektowaniu układów lub elementów z materiałami zmiennofazowymi, konieczne jest wykonywanie dokładnych pomiarów właściwości cieplnych używanego surowca. W ITC PW wykonuje się pomiary:

- temperatury i ciepła przemian fazowych oraz ciepła właściwego w fazie stałej i ciekłej dla małych próbek substancji, przy użyciu kalorymetru skaningowego DSC,
- temperatury przemiany fazowej i zmian entalpii dla próbek o masie rzędu kilkudziesięciu gramów, stosując prostą analizę termiczną (TA),
- przechłódzeń w procesie zestalania (techniką *T-history method*),
- stabilności substancji w wielu cyklach topnienie-zestalanie.



Rys. 2. Mikrogranulki PCM, w pojemniku do badań kalorymetrycznych (DSC), średnica pojemnika 6,8 mm

Na rysunku 3 pokazano przykładowe wyniki pomiarów kalorymetrycznych (DSC) mikrogranulatu firmy BASF (*Micronal 5008X*). Na rysunku zestawiono krzywe DSC uzyskane przy ogrzewaniu i chłodzeniu próbki (wykresy obrazują zmiany strumienia ciepła doprowadzonego do próbki w funkcji temperatury, przy stałej szybkości zmian temperatury). Z przebiegu tych krzywych można wyznaczyć temperaturę przemiany fazowej (na rys. *Onset*) oraz ciepło przemiany fazowej (*Delta H*). Z pomiarów tych można także uzyskać informacje na temat ewentualnych przechłódzeń podczas zestalania materiału – w przypadku tego materiału (jest to parafina) praktycznie nie zaobserwowano przechłódzenia; wartości *Onset* dla ogrzewania i chłodzenia mieszczą się w granicach błęd pomiarowego.

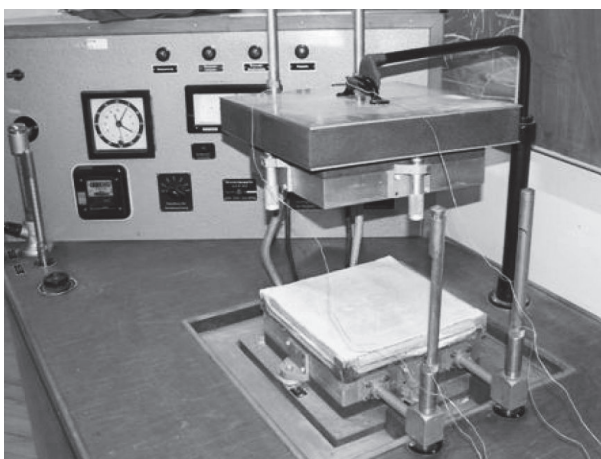


Rys. 3. Krzywe DSC dla ogrzewania (czerwona) i chłodzenia (niebieska) próbki Micronal-u 5008X (BASF)

Zmierzone wartości ciepła przemiany fazowej (ok. 102 kJ/kg) były nieco niższe od danych producenta (110 kJ/kg). Dokładność kalorymetru w pomiarach wartości kalorycznych jest na poziomie $\pm 1\%$, dokładność pomiaru temperatury $\pm 0,1^\circ\text{C}$.

W trakcie badań elementów budowlanych zawierających materiał zmiennofazowy (realizowanych we współpracy z IPPT

PAN), mierzono także przewodność cieplną wykonywanych próbek. Pomiary przeprowadzano na aparacie płytowym Bock'a.



Rys. 4. Płyta gipsowa z dodatkiem mikrokapsułkowanego PCM (Micronal, BASF) w aparacie płytowym do pomiaru przewodności cieplnej

Kompozyty gipsowe (także cementowe) po dodaniu materiału zmiennofazowego zmniejszają wyraźnie przewodność cieplną. Choć dla materiałów budowlanych zmiana taka wydaje się być korzystna, to jednak w tym przypadku jest to poważna wada. Element budowlany z materiałem PCM pełni przede wszystkim funkcję wymiennika ciepła, który powinien efektywnie gromadzić ciepło, jak też w miarę szybko je oddawać do otoczenia, co wymaga dużej przewodności cieplnej.

Przykładowo kompozyt wykonany z zaprawy gipsowej z mikrogranulkami Micronal o składzie masowym 50/50 (suchej masy składników, przed dodaniem wody) ma przewodność cieplną $0,33 \text{ W}/(\text{m}\times\text{K})$. (Pomiar na próbce o grubości

$35,8 \text{ mm}$, w średniej temperaturze 20°C , poniżej temperatury topnienia.) Wynik ten wskazuje na znaczący spadek przewodności cieplnej w stosunku do czystej zaprawy gipsowej, dla której $\lambda = 0,51 \text{ W}/(\text{m}\times\text{K})$.

Pomiary przewodności cieplnej są bardzo czasochłonne. Przewiduje się przeprowadzenie szeregu pomiarów dla różnych koncentracji materiału PCM, jak i w różnych temperaturach, zarówno poniżej, jak i powyżej temperatury przemiany fazowej. Badania te, poza danymi ilościowymi, dostarczą również informacji niezbędnych do weryfikacji modeli matematycznych przewodności cieplnej kompozytów z substancjami zmiennofazowymi.

Program eksperymentalny obejmuje też badania elementów budowlanych z materiałami PCM w zmiennych warunkach obciążeń cieplnych.

LITERATURA CYTOWANA

- Alawadhi E.M., 2008, *Thermal analysis of a building brick containing phase change material*, Energy and Buildings, vol. 40, pp. 351–357.
- Chen Ch., Guo H., Liu Y., Yue H., Wang Ch., 2008, *A new kind of phase change material (PCM) for energy-storing wallboard*, Energy and Buildings 40, pp. 882–890
- Hed G., 2005, *Service life estimations in the design of a PCM based night cooling system*, Doctoral Thesis, University of Gävle, Sweden.
- Mehling H., Cabeza L.F., 2008, *Heat and cold storage with PCM. An up to date introduction into basics and applications*, Springer.
- Pérez-Lombard L., Ortiz J., Pout Ch., 2008, *A review on buildings energy consumption information*, Energy and Buildings, vol. 40, pp. 394–398.
- Zalba B., Martyn J.M., Cabeza L.F., Mehling H., 2003, *Review on thermal energy storage with phase change: materials, heat transfer analysis and applications*, Applied Thermal Engineering, vol. 23, No 25, pp. 251–283.