

Gemsave



Naam:	J.J. Verwer
Bedrijf:	Gems Metaalwerken B.V.
Stageperiode:	15 april t/m 9 september 2002

Gemsave

Naam:	J.J. Verwer
Datum:	9 september 2002
Bedrijf:	Gems metaalwerken B.V.
Bedrijfsbegeleider:	Ir. J.W. Emsbroek
Schoolbegeleider:	Ir. J. Ouwehand

Voorwoord

Als onderdeel van mijn studie Technische Natuurkunde met als specialisatie Duurzame Energie moet ik een stage lopen van tenminste 19 weken. Ik heb deze stage uitgevierd bij Gems metaalwerken B.V. te Vorden. Een bedrijf gelegen in de achterhoek met hele gezellige werknemers. Het bedrijf is voortgekomen uit Emsbroek Installatietechniek en werkt daar nog steeds nauw mee samen. Gems Metaalwerken maakt opslag tanken (staal en roestvrij staal), drukvaten en warmtewisselaars. Het bedrijf is gespecialiseerd in de chemische opslag. Gems metaalwerken richt zich op de Nederlandse- en Duitse markt.

Bij het uitvoeren van mijn stage heb ik van vele personen hulp gekregen en wil die mensen bedanken.

Allereerst wil ik W. Emsbroek bedanken. Hij was een goede stagebegeleider en een fijne man om mee te werken.

Verder wil ik de leraren L. Koens, J. Ouwehand, M. Kooijman en de heer L.D.Vissers bedanken. Met name de heer L. Koens voor de hulp bij het uitvoeren van de proef en de heren L.D.Vissers en M. Kooijman voor de hulp bij het in beeld brengen van het materiaal d.m.v. de microscoop.

Verder gaat mijn dank uit naar de school en de firma Paramelt voor het beschikbaar stellen van de materialen voor de proef.

Tot slot wil ik J. van Kranenburg van de firma Polycomp bedanken voor de beschikbaarstelling van tijd en kennis.

Inhoudsopgave.

Voorwoord	ii
1 Inleiding.....	1
1.1 Het Idee.....	1
1.2 Het Doel.....	1
2 Analyse deelproblemen	2
3 Conclusie	3
4 Het materiaal.....	4
4.1 Zout-Hydraten.....	5
4.2 Paraffine.....	5
4.3 Organische niet-paraffine.....	7
4.4 Keuze materiaal	7
5 verpakking	8
5.1 Capsules.....	10
5.2 Vormbehoudend.....	10
6 Snelheid faseovergang.....	11
7 Prijs.....	12
7.1 Economische grens	12
7.2 Proef.....	13
7.3 Rubitherm	13
7.4 Vulgraad.....	13
Literatuurlijst.....	a
Bijlage 1: Rekenvoorbeeld berekening tijd.....	b
Bijlage 2: Overzicht van verschillende paraffine.....	c

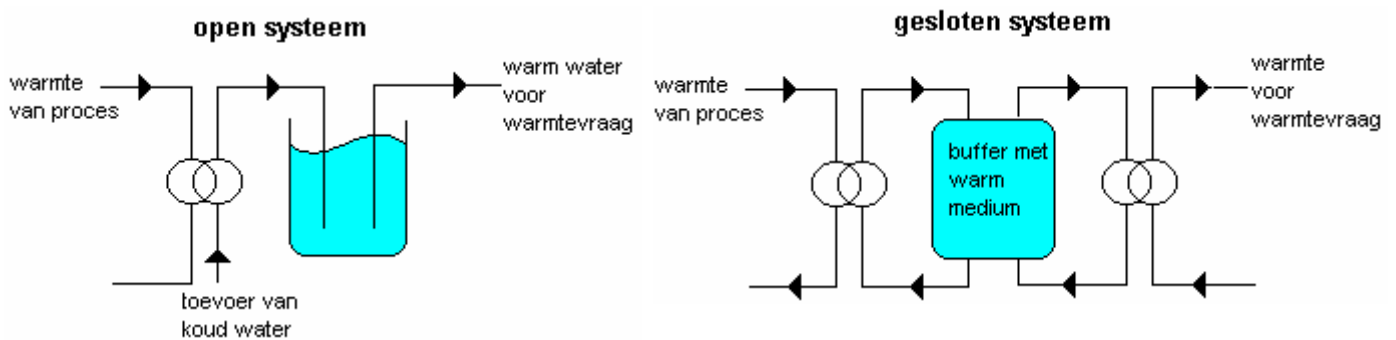
1 Inleiding

1.1 Het Idee

Er zijn talloze processen waarbij thermische energie een (soms lastig) bijproduct is. De warmte, die kan worden onttrokken aan dergelijke processtromen, kan veelal niet direct worden gebruikt daar vraag en aanbod niet synchroon lopen. Tijdelijk opslaan van de energie is aan de orde.

Soms is er een mogelijkheid de warme of koude stroom op te slaan, voor de afkoeling respectievelijk verwarming. Dit gebeurt dan in een atmosferische tank en we noemen dit dan ook wel een "open systeem". Bij een open systeem vult men een vat bijvoorbeeld met water wat verwarmd is met de warmte dat van het proces afkomt. De warmte van het proces wordt met behulp van een warmtewisselaar overgedragen aan het water. Bij een warmtevraag wordt direct het water uit het vat gebruikt.

Als men de warme of de koude stroom niet kan opslaan in een open wordt er gebruik gemaakt van een gesloten systeem. De warmte dat van het proces af komt verwarmd een tank met water via een warmtewisselaar. Als er nu een warmtevraag is stroomt het warme water langs een andere warmtewisselaar en geeft de warmte over aan een ander medium



Figuur 1: open en gesloten systeem warmtebuffer

Door gebruik te maken van stoffen met een vaste smelt- of verdampingstemperatuur is er in per volume-eenheid veel warmte op te slaan door deze stoffen te laten smelten dan wel verdampen. De energie wordt dan in een latente vorm opgeslagen en niet of nauwelijks in een voelbare vorm.

1.2 Het Doel

Het doel is het onderzoeken van een geschikte methode om de energie latent op te slaan voor een periode tot circa 100 uur. Omdat elke klant een ander proces heeft moet het toepasbaar zijn bij verschillende in- en uitgaande temperaturen. Deze methode moet ook rendabel zijn en niet veel duurder als de bestaande methode.

De stoffen moet geen gevaar opleveren voor de omgeving in de ruimste zin van het woord, dus veilig voor mens en milieu en moeten absoluut hergebruikt kunnen worden.

Het geheel mag niet veel duurder zijn dan de watertank, omdat het anders niet economisch aantrekkelijk is. Gezien het transport moet het mogelijk zijn om de tank eenvoudig ter plaatse te kunnen vullen.

2 Analyse deelproblemen

Het onderzoek is opgebouwd uit een aantal aspecten. Bij opslag van latente energie wordt er gebruik gemaakt van een fase verandering. In dit onderzoek zijn de volgende aspecten van dit proces behandeld.

- Welke stoffen zijn er te gebruiken?
- Welk proces is het meest geschikt?
- Hoe snel smelt de stof?
- Wat is de maximale vulgraad?
- Wat is het rendement?
- Hoe ligt de kostprijs van de buffer?

Al deze vragen zijn onderzocht in de stage en worden besproken in het verdere verslag. Er zijn bepaalde onderwerpen in het verslag aangegeven waar verder onderzoek voor nodig is. Door de beperkte duur van de stage was het niet mogelijk om deze verdere onderzoeken uit te voeren.

3 Conclusie

Het toepassen van opslag van energie doormiddel van latente energie is helemaal niet zo winstgevend als het zo op het eerste oog lijkt. Dit komt met name doordat er **nog** geen geschikt materiaal op de markt is wat de energie goed kan opslaan en te verkrijgen is in verschillende smeltemperatures. De stof moet ook in grote **hoeveelheden** kunnen worden gemaakt.

In eerste instantie leek paraffine een geschikt materiaal om de energie latent in op te slaan. Het voldoet geheel aan de gestelde eisen en is in meerdere soorten te verkrijgen met alle verschillende smeltpunten. Doormiddel van een nieuwe techniek kan de paraffine in vorm wordt gehouden, zodat er geen (dure) verpakking nodig is. Maar ondanks de verschillende voordelen blijkt na onderzoek en proeven de geschiktheid erg tegen te vallen. Dit heeft vooral te maken met het feit dat de paraffine weinig voelbare energie kan opslaan. De soortelijk warmte is de helft van die van water. Als de het temperatuurverschil van de buffer te ruim om het smeltpunt ligt wordt de winst, die behaald is door energie latent op te slaan, tenietgedaan door de verliezen die optreden bij de voelbare opslag. Bij een temperatuurverschil van de buffer van 42 graden is er een technisch break-evenpoint. Dat wil zeggen dat dan het systeem met de paraffine evenveel energie opslaat als dat het systeem met alleen water zou doen.

Het economische break-evenpoint ligt lager. Bij een temperatuurverschil van de buffer van minder dan 3,4°C is het nieuwe systeem goedkoper als een systeem met alleen water bij dezelfde opslagcapaciteit.

Er zijn ook nog andere materialen onderzocht, zoals zout-hydraten en vette zuren.

De vette zuren bleken al vrij snel niet geschikt te zijn voor dit proces. Ze hebben dezelfde eigenschappen als paraffine en ook dezelfde nadelen. Ze zijn 3 keer zo duur als paraffine en dus op economische gronden niet geschikt. De zouthydraten zijn in meerdere opzichten beter als de paraffine. Ze kunnen meer energie latent opslaan, hebben een hogere warmtegeleiding en zijn goedkoper. Toch worden de zouthydraten niet toegepast omdat er een groot nadeel aan zit. De zouthydraten vallen uiteen na meerdere cycli. Er ontstaat een vast deel en een vloeibaar deel. Het vaste deel is zwaarder en zakt naar de bodem. Dit proces is niet omkeerbaar. De zouthydraten moeten dan dus vaak vervangen. Dit is economisch en praktisch niet haalbaar. Er is wel een techniek om het uiteenvallen tegengaat. Deze techniek is nieuw en er kan dan ook nog niet op grote schaal worden toegepast.

In de toekomst zou hier zeker verder onderzoek naar kunnen worden gedaan.

Een andere techniek waar ook verder onderzoek kan worden gedaan in de toekomst is een rubber wat niet smelt, maar veranderd van structuur. De rubber veranderd van configuratie van de atomen. Hierbij bij de vaste vorm behouden en wordt er veel energie opgenomen of afgegeven. Er is nog niet veel over deze rubbers bekend en er zijn er ook nog niet veel van.

4 Het materiaal

Energie kan op twee manieren worden opgeslagen. Het kan in de vorm van voelbare warmteopslag, waarbij de energie wordt opgeslagen met een stijgende temperatuur van het opslagmedium (zoals water en steen). Het kan ook worden opgeslagen door middel van latente warmteopslag, waarbij de energie wordt opgeslagen met een verandering van de fysische staat van het materiaal van het opslagmedium. Bij de opslag door middel van latente energie wordt er gebruik gemaakt van materialen die van fase veranderen bij een toenemende temperatuur. Deze materialen worden Phase Change Material (PCM) genoemd. Er zijn verschillende soorten PCM stoffen met allemaal een ander smeltpunt.

De PCM's verschillen ook in soort faseovergang. Zo zijn er drie verschillende faseovergangen denkbaar.

- 1) Vloeibaar – Gas
- 2) Vast – Vast
- 3) Vast – Vloeibaar

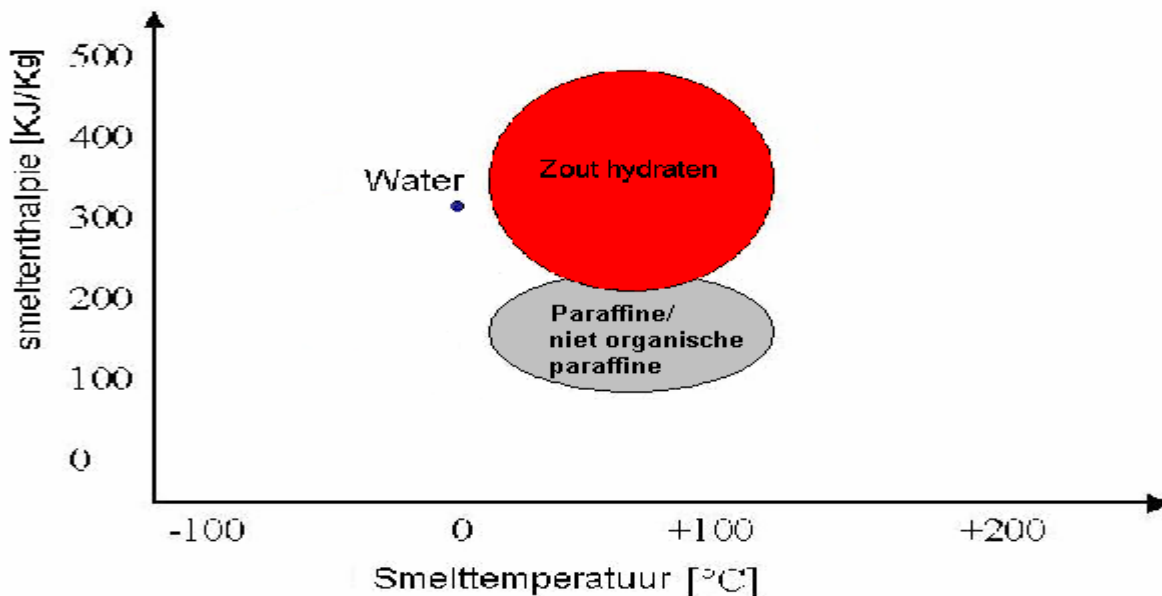
Ad 1) De verandering van vloeibaar naar een gas is om praktische redenen niet aan de orde in dit onderzoek. De volumeverandering tijdens de transitie is veel te groot en daardoor ook de druk in het systeem.

Ad 2) Bij de verandering van een vaste toestand naar een vaste toestand is het de structuur die verandert. De stof heeft twee stabiele kristallijne structuren en kan omkeerbaar transformeren tussen deze structuren door verwarming of door koeling. Bij een toenemende temperatuur verandert de configuratie van de structuur van de stof. Als de temperatuur weer lager wordt zal de stof de oude structuur configuratie aannemen.

Voor praktisch gebruik zijn er twee grote problemen. Allereerst moet elke polymeerketen dezelfde grootte en structuur hebben. Dit moet gebeuren met precisie polymerisatie. Ten tweede moet de productiviteit hoog genoeg zijn voor commerciële productie. Tot nu toe heeft men het eerste probleem weten te overwinnen. Het probleem van de hoge productie is nog niet opgelost. De toepassing van deze stof zou dan ook in een later stadium verder onderzocht kunnen worden.

Ad 3) De vloeibaar-vast overgang heeft een geringe volumeverandering. Ook kan er gekozen worden uit vele verschillende smeltemperatures. Er zijn verschillende stoffen met een vast – vloeibaar overgang. Ze zijn te verdelen in 3 hoofdgroepen.

- Zout Hydraten
- Paraffine
- Organische niet-paraffine



Grafiek 1: Smeltemperatuur PCM.

De drie verschillende stoffen hebben voor- en nadelen. Deze voor- en nadelen zijn onderzocht en afgewogen.

4.1 Zout-Hydraten

De voordelen van zout-hydraten zijn dat ze weinig kosten in vergelijking met de organische stoffen, ze hebben een hoge latente warmteopslag per massa- en volume eenheid. Ze hebben een hoge thermische geleidbaarheid in vergelijking met de organische stoffen. En ze hebben een breed bereik van smeltemperatures van 7 tot 117 °C.

De nadelen zijn dat er een verlies van water kan optreden wanneer de zout hydraten worden blootgesteld aan een lange termijn van cycli. Er ontstaat namelijk waterdamp dat tijdens de cycli ontsnapt. Dit kan worden voorkomen door gebruik te maken van een luchtdichte verpakking.

Er zijn ook problemen met zout hydraten op het gebied van corrosie. Als de tank van een materiaal gemaakt is wat gevoelig is voor corrosie dan zou het aanwezige zout het roesten van de tank kunnen bevorderen. Een ander groot probleem met zout hydraten is dat ze uit elkaar vallen met de tijd door een proces dat bekend staat als segregatie oftewel ontleding. Bij dit proces smelt de PCM inconsequent en produceert twee afzonderlijke delen, een vloeibare en een vaste fase. Deze verschillende fasen hebben verschillende dichtheden met als gevolg dat de zwaardere vaste fase naar de bodem zinkt. Dit proces is niet-omkeerbaar. Vele zouten hebben deze zwakte. Pogingen om dit te voorkomen door stoffen toe te voegen die de viscositeit verhogen zijn wisselend van succes. In vele gevallen vertraagt het alleen het proces van de segregatie. In een verder onderzoek kan er onderzocht worden naar een methode om dit te voorkomen

4.2 Paraffine

De paraffine's worden gezien als geschikt opslag materiaal. Ze hebben een hoge smelt enthalpie, verwaarloosbare superkoeling, chemisch inert en stabiel, recyclebaar en vrij verkrijgbaar tegen een redelijke prijs. Er zijn echter ook minder geschikte eigenschappen. De warmtegeleiding van de paraffine is laag en tijdens de faseverandering is er een volumeverandering van 10%.

De paraffine heeft de formule C_nH_{2n+2} . Het smeltpunt hangt af van de waarde voor n. Hoe hoger de waarde voor n hoe hoger het smeltpunt zal liggen. Het smeltpunt neemt toe met stappen van ongeveer 3 graden Celsius bij een toename van n met 1. Zie de bijlage voor een overzicht van de paraffine.

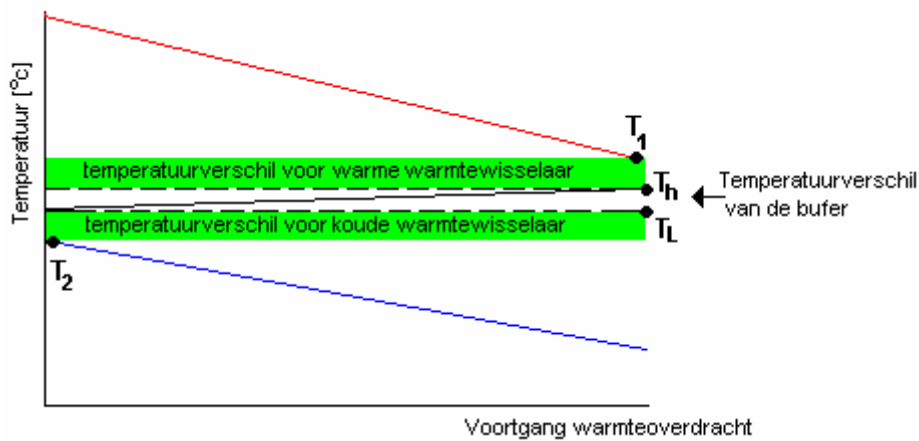
		Dichtheid [kg/m ³]	Specifieke warmtecapaciteit [KJ/kg.k]	Smeltempthalpie [KJ/kg]	Warmtegeleiding coëfficiënt [W/(m.k)]
Water		998	4.18	335	0.60
Paraffine (technische graad)		850	2.10	180	0.18
Zouthydraat (CH ₃ COONa.3H ₂ O)	Vloeibaar	1280	3.68	206	0.57
	Vast	1450	2.11		

Tabel 1: vergelijking PCM met water

De winst van het gebruik van paraffine moet worden gehaald uit de opslag van latente energie. De smeltempthalpie van paraffine ligt tussen de 180 en de 230 KJ/kg. Dit is erg hoog voor organische materialen. De specifieke warmtecapaciteit van paraffine is ongeveer 2,1 KJ/kg.K. Dit is lager dan dat van water welke een specifieke warmtecapaciteit heeft van 4,2 KJ/kg.K.

Bij de toevoeging van paraffine zal er veel minder voelbare energie opgeslagen kunnen worden door de lagere specifieke warmtecapaciteit van de paraffine. Maar ook doordat de paraffine een veel lagere dichtheid heeft dan water. Op de plaats van een kilo water kan maar 0,85 kilo paraffine. Deze twee effecten zorgen voor een verlies in opslagmogelijkheid van de voelbare energie ten opzichte van water.

Er moet dus zo min mogelijk energie voelbaar worden opgeslagen. De temperaturen onder en boven het smeltpunt mogen niet te veel afwijken van het smeltpunt. Alleen als het temperatuursverschil van de buffer niet te groot is kan het systeem winst boeken.



Figuur 2: Temperatuurverloop van systeem

De paraffine moet minstens dezelfde hoeveelheid warmte kunnen opslaan als water anders is het niet zinvol om paraffine toe te passen. Om dit te bereiken mag het temperatuurverschil van de buffer niet te groot zijn. Om het minimum temperatuurverschil te berekenen moet gelden:

$$Q_p \geq Q_w$$

$$Q_p = m * (Cp_{\text{paraffine}} * (T_h - T_L) + R)$$

$$Q_w = m * Cp_{\text{water}} * (T_h - T_L)$$

		Water	Paraffine (vormbehoudend)
M	Massa van 1 m ³ [KJ/kg.k]	1000	850
R	Smeltwarmte [KJ/kg]	n.v.t.	121
Cp	Soortelijke warmte [kg]	4.2	2.1
(T _h - T _L)	temperatuurverschil van de buffer [k]		

Tabel 2: gegevens water en paraffine

Invullen geeft: $m * (Cp_{\text{paraffine}} * (T_h - T_L) + R) \geq m * Cp_{\text{water}} * (T_h - T_L)$

$$850 * (2.1 * (T_h - T_L) + 121) \geq 1000 * 4.18 * (T_h - T_L)$$

$$(T_h - T_L) \leq 42 \text{ } ^\circ\text{C}$$

Indien het verschil tussen de hoogste en de laagste temperatuur van de buffer groter wordt dan 42 graden Celsius, is een gewoon watergevulde buffer kleiner en veel goedkoper.

Het verschil tussen de minimumtemperatuur van de warme kant T₁ en de maximumtemperatuur aan de koude kant T₂ is groter. De warmtewisselaars hebben namelijk een temperatuurverschil nodig om de warmte af te geven. Tussen T₁ en T₂ moet maximaal een verschil zitten van het temperatuurverschil van de buffer met daarbij de temperatuurverschillen die de warmtewisselaar nodig hebben. Hierdoor worden de mogelijkheden om de warme processtroom af te koelen tot lage temperaturen, of de koude processtromen op te warmen tot hoge temperaturen kleiner, waardoor er minder warmte terug gewonnen kan worden.

De warmtegeleidingcoëfficiënt van paraffine is ongeveer 0,18 W/(m.k). De lage warmtegeleiding wordt ook nog eens versterkt doordat het reeds gesmolten of gestolde materiaal een barrière vormt tussen het warmtemedium en de paraffine. Dit probleem kan echter worden opgelost door de deeltjes klein te maken of door een goed geleidende stof aan de paraffine toe te voegen.

Er wordt in de berekeningen gerekend met een technische graad paraffine. Dit heeft alles te maken met de prijs. Zuivere paraffine is veel duurder dan de technische graad paraffine. Het verschil tussen de soorten is dat de technische paraffine een mix is van een paar soorten paraffine. Het heeft niet een vaste smeltpunt maar een smelttraject. Het traject is echter niet zo groot en op die manier goed toepasbaar voor dit proces.

4.3 Organische niet-paraffine

De niet-paraffine bestaan uit een wijde variatie van vette zuren, esters, alcoholen en glycolen. Vette zuren zijn geschikt voor warmte doeleinden. Ze hebben ongeveer dezelfde eigenschappen als paraffine. Dus ook de nadelen van de paraffine. Daarbij komt nog dat de vette zuren ongeveer drie keer zo duur zijn als de paraffine. Deze stof zal niet verder worden onderzocht in dit onderzoek gezien de nadelen en de veel hogere prijs.

4.4 Keuze materiaal

Alle stoffen die mogelijk te gebruiken zijn hebben wel bepaalde nadelen.

- De zout hydraat heeft een beperkte levensduur. Na meerdere keren overgegaan te zijn van vast naar vloeibaar valt het zouthydraat uiteen in een vaste en een vloeibare fase. Dit proces is niet-omkeerbaar dus de zouthydraten moeten regelmatig vervangen worden. De vaste zouthydraat is zwaarder dan de vloeibare en zakt naar de bodem waar het ophoopt. Het buffervat zal hierdoor verstopten dus moeten de zouthydraten worden verpakt. Een ander nadeel is het superkoeling effect.
- De organische vetzuren zijn wel geschikt voor de toepassing maar vallen af vanwege de kosten. De vetzuren zijn drie keer zo duur als de paraffine en hebben nagenoeg dezelfde eigenschappen.
- De paraffine is bij een groot temperatuurverschil niet rendabel genoeg door de verliezen die optreden bij de opslag van energie in het voelbare gedeelte

De zouthydraten zijn zoals de techniek er nu voor staat niet geschikt voor toepassing. Het is geen optie om het systeem geheel te voorzien van nieuwe zouthydraten als de oude uiteen zijn gevallen. Bovendien is de capsule verpakking, die dan nodig is, erg duur.

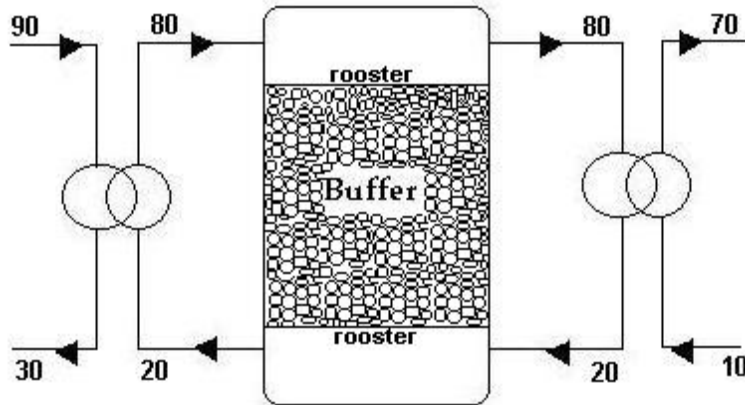
De organische vetzuren valt ook af. Ze hebben dezelfde eigenschappen als paraffine dus ook dezelfde nadelen.

Daarbij komt nog dat de kosten van de organische vetzuren drie keer zo duur zijn als de paraffine.

Paraffine is toe te passen echter om het systeem rendabel te maken is het van belang om het temperatuurverschil van de buffer niet te groot te maken. Er moet zo veel mogelijk gebruik worden gemaakt van latente opslag en zo min mogelijk van voelbare opslag.

5 verpakking

Om te voorkomen dat de stoffen zich met het water vermengen moet de stof worden verpakt. De stof moet in de buffer blijven en niet worden meegevoerd langs de warmtewisselaars. Dit wordt gedaan door de deeltjes tussen twee roosters in te sluiten in het buffervat. Als warmteoverdracht medium wordt water gebruikt. Het water stroomt langs de warmtewisselaar. Het water neemt daar warmte op of staat warmte af en stroomt vervolgens tussen de deeltjes door en staat warmte aan de deeltjes af of neemt warmte van de deeltjes op.

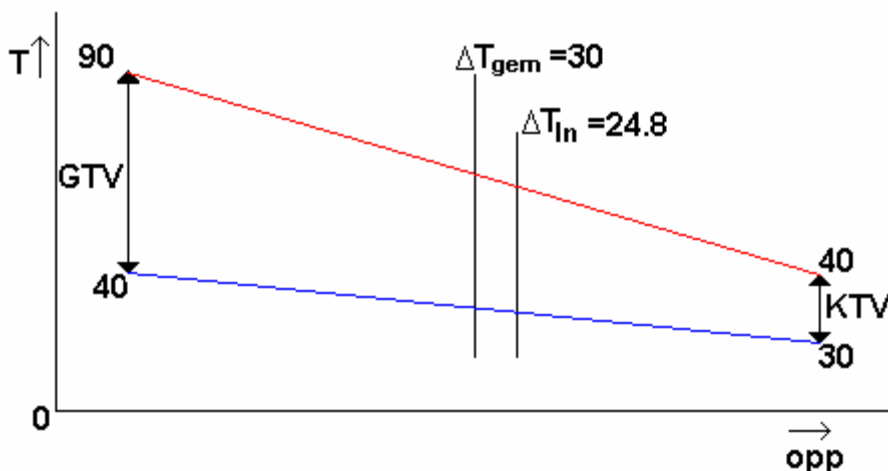


Figuur 3: systeemtelling van het proces

De warmtewisselaars hebben een temperatuurverschil nodig om hun warmte over te kunnen dragen. De hoeveelheid warmte dat wordt overgedragen kan worden beschreven met de formule.

$$Q = k \cdot A \cdot \Delta T_{\ln}$$

In een warmtewisselaar kan de temperatuur variëren van beide media over de lengte van de warmtewisselaar. Aan de ene kant kan er een veel groter temperatuurverschil bestaan dan aan de andere kant. Er kan dan niet meer gerekend worden met het rekenkundig gemiddelde temperatuurverschil., omdat deze geen goede benadering van het werkelijke gemiddelde temperatuurverschil geeft. In deze gevallen kan de warmteoverdracht worden gevonden door gebruik te maken van het logaritmisch gemiddeld temperatuurverschil ΔT_{\ln} . De ΔT_{\ln} kan worden berekend als de temperaturen aan beide inlaten en uitlaten van de warmtewisselaar bekend zijn.



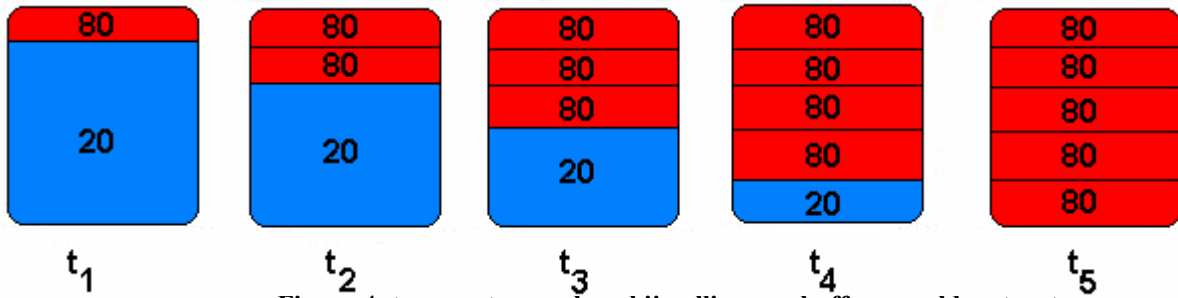
Grafiek 2: Temperatuurverloop van warmtewisselaar

De ΔT_{\ln} wordt berekend met de formule:

$$\Delta T_{\ln} = \frac{GTV - KTV}{\ln \frac{GTV}{KTV}}$$

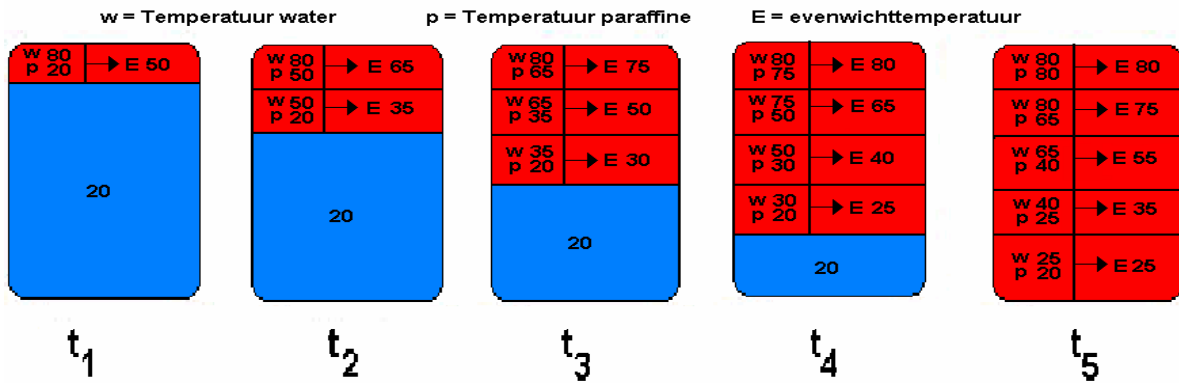
met: GTV = groot temperatuurverschil
KTV = klein temperatuurverschil

Een met water gevuld vat zal zich op een manier vullen zo dat er een thermische gelaagdheid ontstaat. Doordat het water er op een gelijkmatige manier instroomt duwt het warme water het koude water omlaag. Pas als het een **zeer** lange tijd blijft staan treedt er vermenging op en zal het vat een evenwichtstemperatuur aannemen.



Figuur 4: temperatuurverloop bij vulling van buffer gevuld met water

In het buffervat, waar de PCM in zit, zal het warme water zal een evenwichtstemperatuur krijgen tussen de koude deeltjes en het warme water. De deeltjes warmen dus op. Een volgende laag zal de reeds wat verwarmde deeltjes meer opwarmen en de wat kouder geworden laag naar beneden duwen. De wat kouder geworden laag zal weer een evenwichtstemperatuur instellen met de koude deeltjes. Dit zal zo door gaan tot het gehele vat de temperatuur heeft van de ingangstemperatuur.



Figuur 5: temperatuurverloop bij vulling buffer gevuld met water en PCM deeltjes

5.1 Capsules

De deeltjes waarin in de vorige paragraaf over wordt gesproken kunnen op verschillende manieren worden verpakt. Een van die mogelijkheden om de PCM te verpakken is om het in een capsule te gieten en langs de capsule water te laten stromen. De capsule kan allerlei verschillende vormen aannemen.

Bij het verpakken van de PCM moet er rekening worden gehouden met een volume verandering van de PCM. De volumeverandering moet worden opgevangen door een aparte laag. (met bijv. lucht)

Bij het verpakken van paraffine in een capsule komen er allerlei dingen kijken. Bij het smelten en stollen van de stof vormt er zich een laagje dat de warmteoverdracht tegen gaat. Afhankelijk van de snelheid van het proces moet er een diameter voor de capsule worden gekozen. In horizontale richting zal de buitenste laag als eerste smelten en het smeltfront zal zich naar binnen verplaatsen. De reeds gesmolten paraffine zal naar boven drijven en daarom is de bovenzijde eerder gesmolten. In verticale richting gaat het smeltfront dus van boven naar beneden

Als de capsule de vorm van een buis heeft is de manier van plaatsing ook nog van belang dit heeft te maken met het feit dat de reeds gesmolten paraffine naar boven toe stijgt. Als een buis namelijk horizontaal in plaats van verticaal wordt geplaatst worden de smelttijd en de stollingstijd aanzienlijk minder. Dit komt doordat de luchtlaag een groter oppervlakte bestrijkt

Bij het stollen treedt het effect op de het reeds gestolde paraffine een isolerende laag vormt en zo de rest van de stolling zal tegenwerken. Het stollen van de paraffine duurt langer dan het smelten. De al reeds gestolde laag transporteert de warmte maar moeilijk en zo kan de meer naar binnen gelegen laag de warmte niet goed kwijt. Toch doet er zich bij het stollen ook een gunstig effect voor als de buis horizontaal ligt. De luchtlaag zal zich namelijk over de gehele breedte verspreiden. Het stollen zal bij de luchtlaag meteen plaatsvinden. Een grotere oppervlakte zal dus sneller stollen.

Bij een bolvormige capsule neemt de oppervlakte waarover de warmte kan worden afgegeven naar binnen toe af. Het zal dus al langzamer gaan naar binnen toe. Ook hier geldt het weer dat het al reeds van fase veranderende deel van de paraffine een negatieve werking heeft op de smelt- c.q. stoltijd.

De warmteoverdracht hangt voornamelijk af van de warmtegeleiding van de paraffine. De snelheid waarmee het water langs de PCM loopt is dan ook niet van belang. De mate waarin er warmte wordt afgenomen van het water is geheel afhankelijk van de warmtegeleiding van de paraffine.

Bij de verpakking van zout hydraten in een capsule maakt de plaatsing niet uit. De warmtegeleiding van de zouten is nagenoeg hetzelfde als van water. Ook hier zal de reeds vloeibare zout hydraat naar boven stijgen doordat het lichter is dan de zout hydraat in vaste toestand

5.2 Vormbehoudend

Het verpakken in luchtdichte capsule is een dure aangelegenheid. Om de capsules goed af te sluiten is een dure techniek nodig. Bij de zout hydraten is het verpakken noodzakelijk. Bij de paraffine is er ook nog een andere techniek mogelijk. Er is de mogelijkheid om de paraffine zo te maken dat het ook als het gesmolten is de vorm behoudt die het had voor het smelten zonder dat er een capsule omheen zit. Er zijn bepaalde stoffen die aan de paraffine zijn toe te voegen waardoor het de vorm blijft behouden.. Als de twee stoffen bij elkaar worden gevoegd wordt de paraffine opgenomen in de microstructuur. Eén van die stoffen is doge dichtheid Polyetheen(HDPE). De HDPE smelt bij een hogere temperatuur als de paraffine namelijk 120 °C. Als de paraffine dan smelt blijft het door de HDPE bijeen gehouden. De verhouding van het HDPE en de paraffine is ongeveer 25% HDPE en 75% paraffine. De volumeverandering van de paraffine wordt door de vormbehoudende techniek verwaarloosd. Het mengsel wordt samengevoegd bij een temperatuur van boven de 120 graden. De stoffen zijn dan allebei in vloeibare fase. De HDPE stolt bij een temperatuur van 120 graden en dan is het paraffine nog vloeibaar. Bij een verdere afkoeling zal het paraffine ook stollen. Door de volumeverandering zal er een lege ruimte ontstaan. Deze lege ruimte zal precies de volumeverandering opvangen.

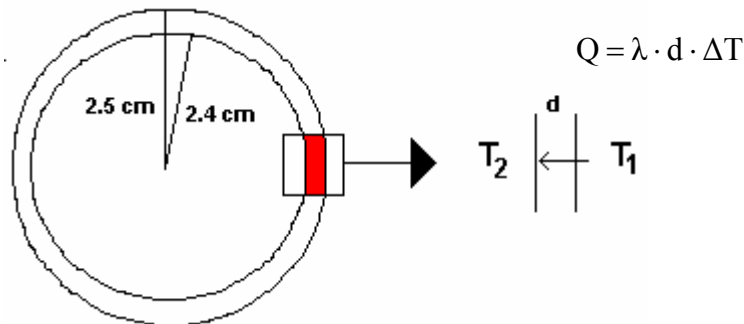
Door het toevoegen van het HDPE neemt de enthalpie energie wel af. De vormbehoudende paraffine kan ongeveer 75% van de energie opnemen dat gewone paraffine kan opnemen en komt dan ongeveer op 121KJ/kg

Een voordeel is dat het materiaal kan in elke vorm gemaakt worden die gewenst is op een gemakkelijke manier.

Bij de bepaling van het technisch maximale temperatuurverschil (42 graden) van de buffer op [pagina 6](#) is er al met deze waarde rekening gehouden

6 Snelheid faseovergang

De snelheid waarmee de deeltjes smelten en stollen wordt voornamelijk bepaald door de warmtegeleidingcoëfficiënt (λ) van de paraffine en het temperatuurverschil tussen de smelttemperatuur T_2 en de temperatuur van het omringende water T_1 . De geleidingscoëfficiënt van paraffine is erg laag en is daardoor de beperkende factor. De snelheid waarmee het water stroomt is dan ook niet zozeer van belang. De geleiding is afhankelijk van het temperatuurverschil. Een groot temperatuurverschil zorgt voor een grote warmteoverdracht. Dus bij het lage temperatuurverschil wat nodig is voor een goed rendement hoort wel een langere smeltijd. Van paraffine is de warmtegeleidingcoëfficiënt $0,18 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{k})$.



Figuur 6: Smelten van bol

Om de smelttijd te bepalen moet heel ingewikkeld worden gerekend. De rekenmethoden voor opwarmen van een lichaam in welke vorm dan ook zijn bekend en te berekenen. Maar omdat er hier sprake is van een faseverandering gaan deze rekenmethodes niet meer op. Er is dan ook gekozen om de tijd te benaderen door te kijken hoe lang het duurt voordat een schil met een kleine dikte is opgewarmd tot het smeltpunt, is gesmolten en vervolgens is opgewarmd tot de omgevingstemperatuur. Vervolgens hetzelfde voor de daaronder gelegen dunne schil. Daar geleden dezelfde condities met als enig verschil de oppervlakte van de bol. De laag eromheen is immers de temperatuur van de omgeving geworden. Dit proces wordt herhaald tot de kern is bereikt. De dikte van de schillen moet zo dun mogelijk worden genomen om op een zo precies mogelijke uitkomst te komen. De waarden uit deze berekeningen bij elkaar opgeteld is de tijd dat de bol er over doet om te smelten en op te warmen tot de maximale temperatuur.

In een rekenvoorbeeld zal het een en ander worden verduidelijkt. Het rekenmodel is opgenomen in bijlage 1.

De totale tijd van het smelten van een bol met een diameter van 2.5 cm en een omgevingstemperatuur van 60 graden Celsius komt op ruim 4 uur.

7 Prijs

7.1 Economische grens

Naast een technische grens is er ook een economische grens. De tank mag namelijk niet duurder zijn als de buffer met water erin. Bij het temperatuurverschil van de buffer van 42 graden is de prestatie wel hetzelfde als die van een geheel gevuld met water maar de kostprijs is veel hoger. Het HDPE-paraffine is veel duurder dan het water waar het voor in de plaats komt.

Een besparing van kosten is te behalen indien het buffervat kleiner kan worden uitgevoerd.

Bepaling van het economisch temperatuurverschil

In een waterbuffer kan worden opgeslagen :

$$Q_w = V_w * R_{o_w} * C_{p_w} * dT_h$$

Waarin V_w = volume van de waterbuffer
 R_{o_w} = dichtheid van water
 C_{p_w} = soortelijke warmte van water
 DT_b = temperatuurverschil over de buffer

In een paraffinebuffer kan worden opgeslagen :

$$Q_p = (V_p * R_{o_p} * C_{p_p} * dT_h) + (V_p * R_{o_p} * R_p) + (V_w * R_{o_w} * C_{p_w} * dT_b)$$

Waarin: V_p = volume aan paraffine
 R_{o_p} = dichtheid van paraffine
 C_{p_p} = soortelijke warmte van paraffine
 dT_b = temperatuurverschil over de buffer
 V_w = volume aan water
 R_{o_w} = dichtheid van water
 C_{p_w} = soortelijke warmte van water
 R_p = smeltwarmte van paraffine

Indien we het temperatuurverschil dT_b willen bepalen waarbij een paraffine buffer goedkoper is dan een waterbuffer bij een gelijke opslagcapaciteit, stellen we nog het volgende :

$$Q_w = Q_p,$$

In een paraffine buffer houden we een volume verhouding van 65% HDPE-paraffine aan, waaruit we de verhouding tussen de benodigde volumes berekenen

Verder geldt als richtprijzen :

$$\text{Prijs van een vat is} \quad PV = 10.000 + V * 300 \quad (\text{euro})$$

$$\text{Prijs van HDPE paraffine is} \quad PP = 2.000 * V \quad (\text{euro})$$

Hieruit berekenen we dat de economische grens ligt dus bij 3.39 °C. Is er een groter temperatuurverschil van de buffer dan dit dan zal de paraffinebuffer duurder zijn dan de bestaande buffer gevuld met water. De berekening is een globale rekening. In werkelijkheid tellen er ook nog zaken als ruimtebesparing en minder contactoppervlak met de omgeving mee. In werkelijkheid zal de "besparing" wat hoger zijn en dus kan ook het temperatuurverschil van de buffer wat omhoog.

7.2 Proef

Omdat de techniek van de vormvaste PCM recentelijk is onderzocht was er bij de aanvang van dit onderzoek geen praktisch voorbeeld van de stof. De techniek is wel in Japan onderzocht en gemaakt, maar daar zijn weinig gegevens van te vinden. Verder was er nog geen onderzoek naar gedaan. Aan de hand van wat summierere aanwijzingen in de Japanse verslagen is de stof gemaakt op een kleine schaal. De stof bleek simpel te maken te zijn. De HDPE en de paraffine moeten in vloeibare toestand bij elkaar worden gevoegd en vermengd. Als de stof dan afkoelt is de stof gereed. Als het in water met een temperatuur van 100 graden wordt gedaan en blijft de stof de vorm houden. Wel wordt de structuur week en breekt het sneller. Bij de proef exemplaren komt er echter steeds een kleine hoeveelheid paraffine vrij. Dit zou kunnen komen doordat er aan de buitenzijde paraffine bevindt dat zich niet of slecht kan binden aan de HDPE. Ook zou het zo kunnen zijn dat de paraffine ondanks een viscositeit tussen de structuur van de HDPE weg loopt. Om dit te toetsen zijn de exemplaren een lagere tijd in water met een temperatuur van 100 graden 'uitgekookt'. De paraffine zou dan van de wand verdwenen moeten zijn. Er bleef echter nog steeds paraffine vrijkomen. Er zou een stof aan de paraffine toegevoegd kunnen worden om de viscositeit te verhogen. Dit is echter niet gebeurd omdat ten tijde van het onderzoek het bedrijf Rubitherm bekend maakte dat zij de stof hadden ontwikkeld en op de markt gebracht.

Door de simpele bereidingswijze is de stof ook niet te duur. Het HDPE kan worden ingekocht voor € 800,- per m³ en de paraffine heeft een prijs van € 700,- per m³. De vormbehoudende paraffine met een verhouding paraffine-HDPE van 75%-25% komt dan op een materiaal prijs van € 725,- per m³. Bij deze prijs moeten nog diverse kosten worden opgeteld zoals fabricage en tussen handelaren. Informatie van Polycomp levert een verhouding van 50 tot 60% aan materiaalkosten ten opzichte van de productprijs af fabriek. Hiermee kunnen we afschatten dat de prijs ongeveer bij € 1.500,- zal liggen af fabriek en het voor ongeveer € 2.000,- via een tussenhandelaar in het vat aangebracht kan worden ter plaatse.

7.3 Rubitherm

De firma Rubitherm heeft sinds korte tijd de vormbehoudende paraffine op de markt gebracht. Veel over de stof wil de firma niet kwijt en daarom is er niet zoveel bekend over de stof. De prijs van het product is ook nog niet bekend. Als indicatieve prijs wordt € 7000,- per m³ gegeven. Aangezien de stof al reeds op de markt is wordt vanuit gegaan dat de stof wat de techniek betreft goed is en dat de paraffine goed wordt vastgehouden.

7.4 Vulgraad

Een belangrijk onderdeel bij het toepassen van faseveranderende stoffen is de vulgraad. Over de maximale vulgraad van bollen worden van ±1600 tot op de dag van vandaag nog onderzoeken gedaan. Het is het zogeheten Kepler probleem. Meer hierover is te vinden op de website [1].

In theorie is het mogelijk om een stapelingsdichtheid te bereiken van 74%. De bollen liggen dan in de meest ideale stapeling. In de praktijk echter komt de vulgraad niet hoger dan 65%.

Als de tank wordt gevuld met buizen is er een hogere vulgraad te verkrijgen. De buizen worden in de lengterichting in de tank gelegd met een vaste onderlinge afstand. Er is zo een dichtheid te krijgen van 80%. Bij de buizen is het grote nadeel dat de tank op deze manier moeilijk is te vullen. Vooral op de locatie is dit lastig omdat de buizen groot en moeilijk te plaatsen zijn. Het is noodzakelijk om de tank op locatie te vullen, want anders is de tank veel te zwaar voor het transport.

Literatuurlijst.

Artikelen:

1. Sari A., Kaygusuz k. *'Thermal performance of plamitic acid as a phase change energy storage material'*
Maart 2001, Turkije
2. Hadjieva M., Filipova Tz., Stojkov R., Penchev AI. *'Thermophysical on structural comparison of salt-hydrate composites for thermal energy storage'*
December 2000, Bulgarije
3. Rabin Y., Bar-Niv I., Korin E., Mikic B. *'Integrated solar collector storage system based on a salt-hydrate phase change material.'*
1995, Israel.
4. Choi J.C., Kim S.D., Han G.Y. *'Heat transfer characteristics in low-temperature latent heat storage systems using salt-hydrates at heat recovery stage.'*
Maart 1995, Zuid-Korea
5. Hadjieva M., Stojkov R., Filipova Tz. *'Composite salt-hydrate concrete system for building energy storage.'*
1999, Bulgarije.
6. Aristov Yu.I., Restuccia G., Tokarev M.M., Cacciola G. *'Selective water sorbents for multiple applications'*
Februari 2000 Italië
7. Xiao M., Feng B., Gong K. *'Preparation and performance of shape stabilized phase change thermal storage materials with high thermal conductivity.'*
December 2000, China
8. Chow L.C., Zhong J.K., Beam J.E. *'Thermal conductivity enhancement for phase change media.'*
1996, Amerika.
9. Inaba H. *'New challenge in advanced thermal energy transportation using functionally thermal fluids.'*
Juli 2000, Japan.
10. Inaba H., Tu P. *'Evaluation of thermophysical characteristics on shape stabilized paraffin as a solid-liquid phase change material.'*
Juni 1996, Japan.
11. Hasnain S.M. *'Review on sustainable thermal energy storage technologies part I: Heat storage materials and techniques.'*
Juli 1997, Saoudi Arabië
12. Iwamoto Y., Ikai S. *'New polymeric material for latent heat thermal energy storage.'*
2002, Japan.

Webside's:

1. http://freespace.virgin.net/m.eckert/new_page_6.htm
2. <http://www.rubitherm.com>
3. <http://www.teappcm.com>
4. <http://www.ket.kth.se/Avdelningar/ts/annex10/index.html>
5. <http://www.wws.princeton.edu/cgi-bin/byteserv.prl/~ota/disk3/1978/7802/780216.PDF>
6. <http://www.pcm-solutions.com/hydrated.html>
7. <http://www-woc.sci.kun.nl/cgi-bin/view?tetradecaanzuur>
8. http://www.zae.physik.tu-muenchen.de/a1/englisch/arbeits_e_infoLatent.html

Boeken:

1. Beek W.J. e.a., *'Transport phenomena second edition'*, Chichester: Wiley & Sons LTD
2. Geankoplis C.J., *'Transport Processes and unit operations'*, New Jersey: Prentice-Hall International Inc.

Bijlage 1: Rekenvoorbeeld berekening tijd

Er wordt in het rekenvoorbeeld gebruik gemaakt van de volgende gegevens :

Boldiameter 25 mm
 Smelttemperatuur 50 graden Celsius
 Temperatuur water 65 graden Celsius

De bol wordt verdeeld in tien schillen met elk een dikte van 1/10 maal de diameter.

Van deze schil berekenen we

- de inhoud
- het gemiddelde oppervlak halverwege de schildikte

Indien we veronderstellen dat deze schil een vaste vorm heeft, maar wel op smelttemperatuur is, kunnen we uitrekenen hoeveel warmte in deze schil moet worden toegevoerd.

Deze warmte zal in het rekenmodel moeten worden toegevoerd door het gemiddelde oppervlak. De warmte zal worden toegevoerd door geleiding door de helft van de schildikte plus de dikte van alle schillen daarbuiten. Deze warmtestroom kunnen we dus bij benadering uitrekenen.

De warmtebehoefte uitgerekend voor de schil gedeeld door de warmtestroom geeft de tijd in seconden bij benadering voor die schil.

De sommatie van alle tijden per schil geeft een redelijke benadering voor de smelttijd van de gehele bol. In onderstaande uitdraai van een Excel bestand is de berekening weergegeven.

bol straal	25	mm
smeltwarmte	120	kJ/kg
geleiding	0,18	W/m.K
smelttemperatuur	50	Celsius
watertemperatuur	65	Celsius

tijd	4,2	hr
	251,0	min
	15058,4	sec

	mm	mm ²	mm ³	mm ³	j/s	J	sec
schil	afstandt	Oppervlakte	Inhoud buiten	Inhoud schil	warmteflux	nodig	tijd
1	1,25	7088	65450	17737	15,310552	2149,7	140,41
2	3,75	5675	47713	14203	4,085641	1721,4	421,32
3	6,25	4418	33510	11061	1,908518	1340,6	702,43
4	8,75	3318	22449	8312	1,023935	1007,4	983,88
5	11,25	2376	14137	5956	0,570199	721,9	1265,98
6	13,75	1590	8181	3992	0,312303	483,9	1549,41
7	16,25	962	4189	2422	0,159859	293,5	1836,02
8	18,75	491	1767	1244	0,070686	150,7	2132,22
9	21,25	177	524	458	0,022453	55,5	2473,05
10	23,75	20	65	65	0,002232	7,9	3553,70

We zien dat de tijden bij een boldiameter van 25 mm en een overtemperatuur van 15 graden in een orde van een aantal uren ligt. Voor toepassingen met een cyclus van een dag is dit wellicht snel genoeg. De overtemperatuur is echter vrij hoog, gezien de smalle marge die beschikbaar is. Om toch snel warmte te kunnen uitwisselen zal dus de boldiameter kleiner moeten worden in de praktijk.

Bijlage 2: Overzicht van verschillende paraffine.

Naam	Formule	Smeltpunt [°C]
Hexadecane	C16H34	18
Heptadecane	C17H36	22
Octadecane	C18H38	28
Nondecane	C19H40	32
Eicosane	C20H42	38
Heneicosane	C21H44	40
Docosane	C22H46	44
Tricosane	C23H48	47
Tetracosane	C24H50	50
Pentacosane	C25H52	52
Hexacosane	C26H54	55
Heptacosane	C27H56	58
Octacosane	C28H58	61
Noncosane	C29H60	63
Triacontane	C30H62	65
Dotriacontane	C32H66	69
Tritriacontane	C33H68	71
Tetratriacontane	C34H70	72
Pentatriacontane	C35H72	75
Hexatriacontane	C36H74	76
Tetracontane	C40H82	80
Pentacontane	C50H102	90