

## ENSAYO DE ELEMENTOS DE ACUMULACION POR CAMBIO DE FASE

E. Alanís<sup>+</sup>, L. Saravia<sup>+</sup>, L. Rovetta, I. De Paul  
M. de Beckerman

Universidad Nacional de Salta  
Departamento de Ciencias Exactas  
Buenos Aires 177  
4400-Salta

### RESUMEN

Se describen las experiencias realizadas con dos tipos de elementos de acumulación por cambio de fase en los que se usa sulfato de sodio decahidratado y parafina respectivamente llevadas a cabo con el fin de estudiar algunas propiedades físicas que determinan su funcionamiento y dimensiones finales.

En primer lugar, se describen los ensayos a largo plazo de elementos de sulfato de sodio, a los que se les ha agregado sustancias espesantes con el objeto de eliminar el comportamiento irreversible del material como consecuencia de la incongruencia del cambio de fase.

En segundo lugar se estudia, por comparación con los resultados experimentales, la posibilidad de incorporar al modelo teórico del elemento de parafina, la influencia de dos factores importantes: la no existencia de un punto de fusión definido y las corrientes convectivas que ocurren en la zona líquida del elemento durante el cambio de fase.

### 1-INTRODUCCION

La acumulación de energía térmica en la forma de calor de cambio de fase sólido-líquido de ciertas sustancias, está siendo considerada desde hace varios años en relación con los sistemas solares (1). Uno de los principales atractivos que presenta respecto de otros métodos, es la mayor energía por unidad de volumen que puede acumularse con un salto de temperatura relativamente pequeño.

Sin embargo, los procesos físicos involucrados en la acumulación y extracción de la energía, presentan en varios casos características indeseables que dificultan la aplicación prác-

- Investigador de la CNEGH.

/tica del método, haciendo necesario un estudio detallado de cada uno de ellos en procura de una solución adecuada, a la vez que permita predecir de manera más exacta el comportamiento térmico del elemento.

Entre las sustancias que figuran como candidatos para su uso en acumuladores por cambio de fase, hay algunas que por su abundancia en el país podrían utilizarse ventajosamente desde el punto de vista económico. Dos de ellas, el Sulfato de Sodio decahidratado ( $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ ) y la parafina, son objeto de las experiencias que se detallan en el presente trabajo.

## 2-SULFATO DE SODIO DECAHIDRATADO.

Esta sal tiene un cambio de fase en los  $32,4^\circ\text{C}$ , temperatura a la cual se produce la transformación:



Siendo el calor de fusión de  $251 \text{ Kjoule/Kg}$ . A esta temperatura, se forma una solución saturada de sulfato de sodio en agua (85%) mientras que el sulfato de sodio anhidro restante (15%), precipita debido a su mayor densidad. Este precipitado forma una masa compacta en el fondo, que luego no recrystaliza totalmente al disminuir la temperatura lo que impide recuperar todo el calor almacenado. Esta irreversibilidad, consecuencia del cambio de fase incongruente, hace que el material sufra una degradación progresiva en su capacidad calorífica.

Para evitar el sobreenfriamiento de esta sal, debe favorecerse la nucleación mediante el agregado de un agente nucleante. Se ha encontrado (2) que el agregado de un 4% de Bórax ( $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ ), homogéneamente distribuido, promueve convenientemente la nucleación del Sulfato de Sodio decahidratado en toda la masa del elemento, disminuyendo ligeramente la temperatura de transición a  $31,6^\circ\text{C}$ . El Bórax, por tener mayor densidad que la solución, también precipita al fondo del recipiente.

Se han ensayado diversos métodos para evitar la precipitación y lograr una mezcla de los cristallitos anhidros y de Bórax con la solución saturada que permita la recrystalización completa. En líneas generales se pueden clasificar como sigue: 1) los que evitan la precipitación de la fase sólida mediante el agregado de sustancias espesantes (3); 2) los que logran la mezcla por medio de agitado mecánico (4); 3) los que recurren al ti-

croencapsulado de la sustancia de manera que los cristales queden a corta distancia de la solución (5).

En la sección que sigue se describen experiencias realizadas con algunas sustancias espesantes.

### 3-ENSAYO DE SUSTANCIAS ESPESANTES.

Se consideraron varios tipos de espesantes que fueron sometidos a ensayos preliminares para comprobar su capacidad espesante en el rango de temperaturas de trabajo y en presencia de un medio salino. De este conjunto se seleccionaron dos como las más promisorias, preparándose muestras cuyas composiciones se dan en la Tabla I, sometién<sup>do</sup>las a experiencias más detalladas. La preparación de las muestras se realiza fundiendo la sal y llevándola a una temperatura de alrededor de 50 °C, mezclando luego con la sustancia espesante hasta lograr una pasta homogénea y agregando el Bórax en forma de fino polvo.

Se envasa esta mezcla en recipientes cilíndricos de plástico, ubicando una termocupla en la parte central, y cerrándose hermeticamente.

Los ensayos consisten en estudiar el comportamiento de las muestras a largo plazo a fin de detectar una posible disminución en la capacidad térmica de las mismas. Para ello se someten a repetidos ciclos fusión-cristalización, a razón de seis ciclos diarios dentro de un túnel de viento construido a tal fin (6). Se lleva un registro de las temperaturas en el interior de las muestras y la del aire exterior circulante. La figura 1 muestra los registros correspondientes a los ciclos #50 y # 180, durante el semiciclo de extracción de calor.

Al comenzar este semiciclo, la muestra se encuentra a una temperatura uniforme por encima del punto de fusión, lograda en el semiciclo anterior. La temperatura del aire circulante baja bruscamente a un valor inferior al P.F. mientras que en la parte central de la muestra baja pronunciadamente al principio y luego se mantiene casi constante en un valor que viene determinado principalmente por la transferencia de calor en la superficie del elemento. La duración de este "plateau" puede utilizarse para establecer una comparación cualitativa de la capacidad calorífica de un elemento dado en los distintos ciclos. Una degradación del material, significará una reducción en la duración del plateau. La comparación realizada entre los ciclos de la figura 1, que re

/presentan aproximadamente 8 meses de trabajo en un acumulador real, no muestran degradación apreciable de las muestras. La diferencia observada entre las muestras de Unsita I y Unsita II se atribuye en principio a la menor cantidad de Sulfato de Sodio que contiene la primera, como indica la tabla III.

Alguna de las muestras fueron seccionadas después de más de doscientos ciclos, para observar la distribución de la sal en el interior. Se ha observado que no existe formación preferencial de cristales en el fondo, lo que muestra que el espesante ha actuado eficazmente, evitando la precipitación del sulfato anhidro. En cambio se observaron otros dos fenómenos incipientes: por un lado, hay tendencia a formarse cristales separados de la mezcla en la interfase aire-muestra, en la parte superior del envase que no fué llenado completamente. Por otro lado, se observa que el tamaño de los cristales que se forman en la muestra va en aumento desde adentro hacia afuera en la dirección radial.

Actualmente se realizan estudios tendientes a establecer la incidencia que estos fenómenos pudieran tener sobre la reversibilidad del proceso.

#### 4-PARAFINA.

La Parafina, formada por una mezcla de hidrocarburos, presenta un cambio de fase congruente a una temperatura que depende del tipo de parafina. Las propiedades de la parafina estudiada aquí se dan en la Tabla I.

El análisis térmico de un elemento de acumulación con cambio de fase no es sencillo, debiéndose recurrir a modelos numéricos en los que se quieren tener en cuenta el calor específico y la conductividad térmica en ambas fases. Esto es importante desde el punto de vista práctico ya que estas propiedades determinan la temperatura real que se dispone en la superficie del elemento para calentamiento de aire. En el caso de la parafina existen dos fenómenos adicionales que complican el estudio. En primer lugar, el material no posee un punto de fusión definido, característico de las sustancias cristalinas, sino que presenta una zona de fusión, que dependerá del grado de refinación de la sustancia y que en este caso está entre los 49 y 53 °C aproximadamente, en la cual pasa del estado sólido al líquido con un ablandamiento progresivo. En segundo lugar, la transferencia térmica en la

La líquida no ocurre por conducción, sino que existen corrientes convectivas que mejoran la transmisión del calor y alteran el perfil de temperaturas.

En otro trabajo presentado a esta reunión (7) se ha desarrollado un modelo computacional que tiene en cuenta algunos de estos fenómenos. El modelo considera los calores específicos y conductividades de ambas fases y simula el hecho de que el cambio de fase ocurre en un intervalo de temperaturas, adoptando allí un calor específico elevado.

No se ha incorporado específicamente el fenómeno de convección en la zona líquida, pero se tratará de ajustar el modelo en este aspecto aumentando convenientemente la conductividad térmica de la fase líquida.

En la próxima sección se detallan las experiencias realizadas con el fin de determinar la bondad del modelo.

## 5-EXPERIMENTO Y RESULTADOS

La muestra de parafina, envasada en un recipiente cilíndrico de 7 cm de diámetro, dentro del cual se colocaron termocuplas cada 7 mm a lo largo de un diámetro, se sometió a ciclos de fusión-solidificación. Estos ciclos se efectuaron en el túnel de viento mencionado anteriormente y se llevó un registro continuo de las temperaturas en el interior de la muestra y la del aire exterior.

La Fig. 2, muestra las curvas obtenidas en uno de tales ciclos, junto con un esquema de la ubicación de las termocuplas. En la Tabla II se especifican los valores de los parámetros de interés correspondientes a dicho ciclo, sobre cuya base se efectuó el cálculo computacional mediante el cual se construyen las curvas mostradas en la Fig. 3.

De la comparación entre los resultados experimentales y el cálculo numérico surgen varios puntos de discusión.

En primer lugar cabe destacar que los resultados numéricos correspondientes al enfriamiento de la parafina líquida, que ocurren al comienzo del proceso, son bastante similares a los experimentales. Esto se ha logrado aumentando convenientemente el coeficiente de conducción térmica del líquido, a efectos de apreciar la influencia de este parámetro, la Fig. 4 muestra los resultados numéricos obtenidos para los valores del coeficiente  $k$ . Uno de ellos corresponde al valor real estimado de  $k_1$ , y el otro al utilizado en el cálculo mostrado en la Fig. 3, que es un orden de magnitud mayor. Sus diferencias son notorias,

dando una idea clara de la importancia del fenómeno convectivo en esta fase.

En segundo lugar, en la zona del cambio de fase se observa que las temperaturas calculadas concuerdan con las experimentales en lo que se refiere al descenso brusco cuando llega el frente de solidificación. Sin embargo, se observa una pronunciada pendiente de la temperatura en la zona del elemento que aún no ha solidificado totalmente. Esto hace suponer que se ha fijado un valor excesivo para la amplitud del intervalo de temperatura de cambio de fase. Aun no se ha realizado el cálculo con valores más pequeños, ya que esto requiere modificar el programa para trabajar con más precisión.

En tercer lugar, en lo que se refiere al tiempo de solidificación de la muestra, existe cierta indeterminación en lo que debe entenderse por tal tiempo debido a la existencia del intervalo de temperatura en el que ocurre el proceso. Adoptando el criterio de fijarlo en base al instante en que las temperaturas indicadas por las dos termocuplas centrales comienzan a diferir, los resultados experimentales dan un valor de 2 horas, mientras que de las curvas obtenidas del cálculo numérico se obtiene un tiempo de 1 hora, 45 minutos. Esto indicaría la necesidad de ajustar ligeramente el modelo en lo que se refiere al coeficiente de convección del aire o de conducción del sólido.

El resultado que se obtiene con el cálculo analítico, presentado en otro trabajo (7), es de 3 horas, 45 minutos.

## BIBLIOGRAFIA.

- 1)-Telkes, M.-"Review of Solar House Heating" Heat and Vent. 46, 68- sept. 1949-
- 2)-Telkes, M.-"Nucleation of Supersaturated Inorganic Salt Solution"-Ind. and Engineering Chemistry- Vol 44-Nº6-pp. 1308-1310
- 3)-Telkes, M.-"Thermal Storage for Solar Heating and Cooling" proc. Workshop on Solar Energy Storage for Heating and Cooling of Building- NSF-RA-N-75-041-april 75-Charlottesville.V.A.
- 4)-Edie, D.D.; Melsheimer, S.S.-"An Immiscible Fluid-Heat of Fusion Energy Storage System"-Department of Chemical Engineering- Clemson University- Clemson, S.C. 29631-
- 5)-Lane, G.A., Rowsow, H.E. "Encapsulation of Heat-of-Fusion Storage Materials"-paper presented at 2nd Southeastern Conference on Application of Solar Energy, April 22, 1976.
- 6)-Alanis, E.E. y otros-"Acumulación de Calor por Cambio de Fase..." Actas II Reunión de Trabajo de Energía Solar-ASADES-Salta, Julio 1976.
- 7)-Saravia, L. y otros-"Diseño de Acumuladores por Cambio de Fase" presentado a III Reunión de Trabajo Energía Solar-ASADES- Mza. oct.1977-

TABLA I  
PROPIEDADES DE LA PARAFINA USADA

$c_s$	1,87 KJ/Kg°C	(calor específico sol.)
$c_l$	2,13 "	(calor específico liqu.)
$k_s$	0,235 J/m s °C	(conductividad sólido)
$k_l$	0,194 "	(conductividad líquido)
$T^*$	51,5 °C	(temp. de fusión)
$\lambda$	180 KJ/Kg	(calor latente fusión)
$\rho_s$	950 Kg/m <sup>3</sup>	(densidad sólido)
$\rho_l$	750 "	(densidad líquido)

TABLA II  
VALORES USADOS EN EL CALCULO NUMERICO

$h_s$	13,6 J/s m <sup>2</sup> °C	(coef. convectivo en la superf. del elemento)
$T_g$	29 °C	(temp. aire)
$\Delta T$	± 2,5°C , alrededor de 51,5°C (zona de fusión)	

TABLA III  
COMPOSICION MUESTRAS DE  $Na_2 SO_4 \cdot 10 H_2O$

n°	Denominación	por ciento en peso		
		$Na_2SO_4 \cdot 10 ag.$	sust. espesante	Borax
1	UNSITA I	60 %	I) 37%	3 %
2	UNSITA II	84 %	II) 13%	3 %



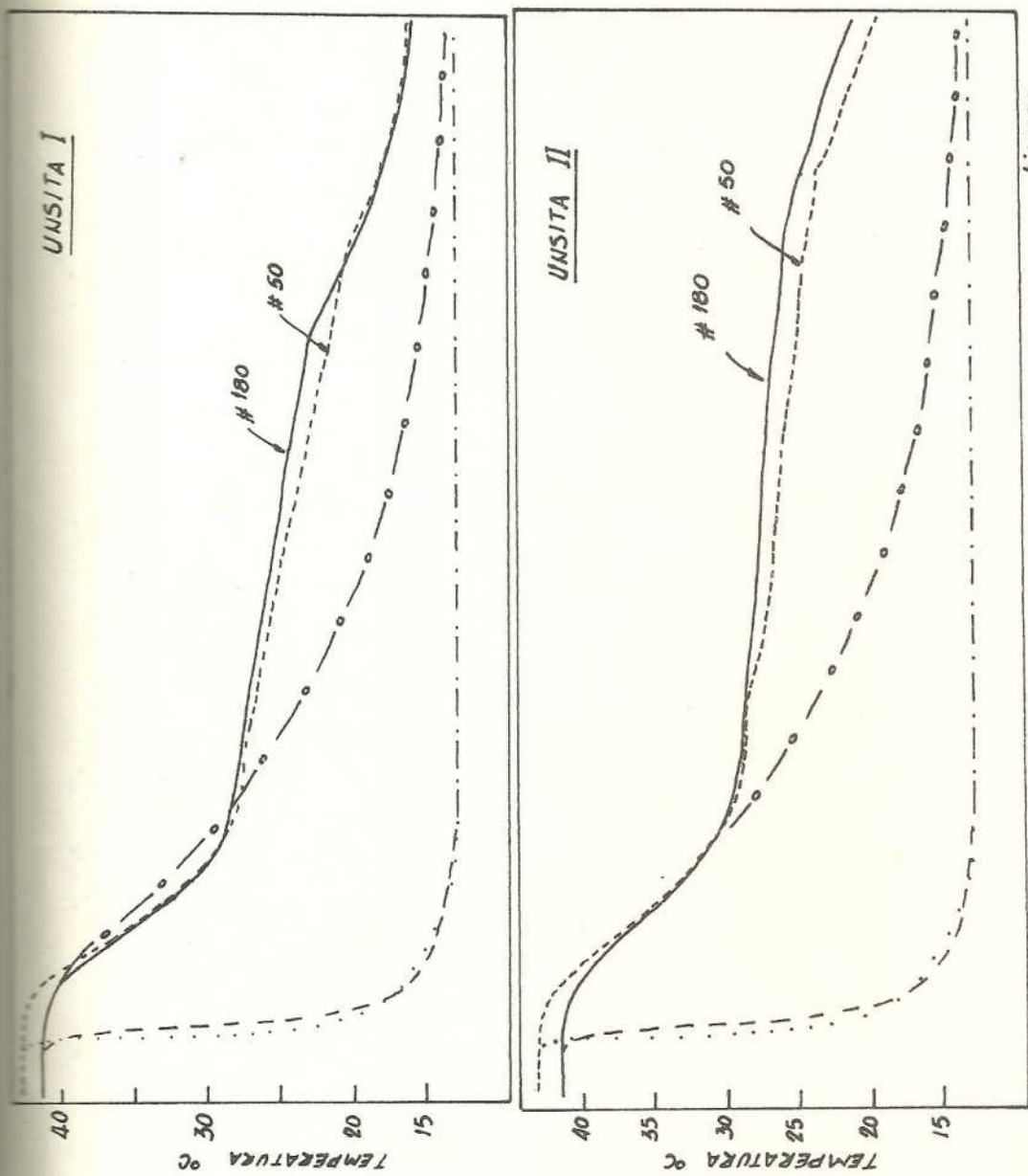
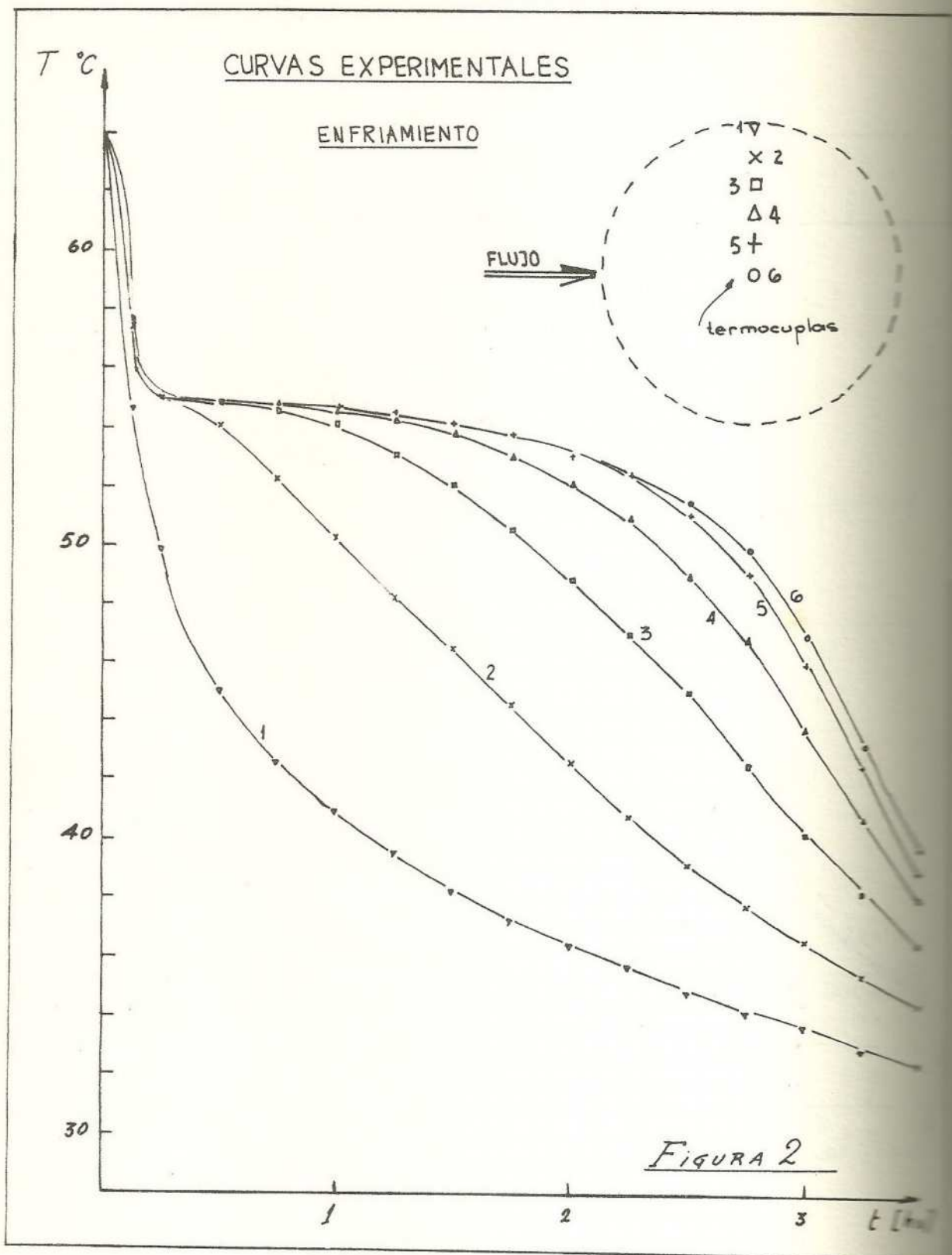


FIGURA 1

tiempo



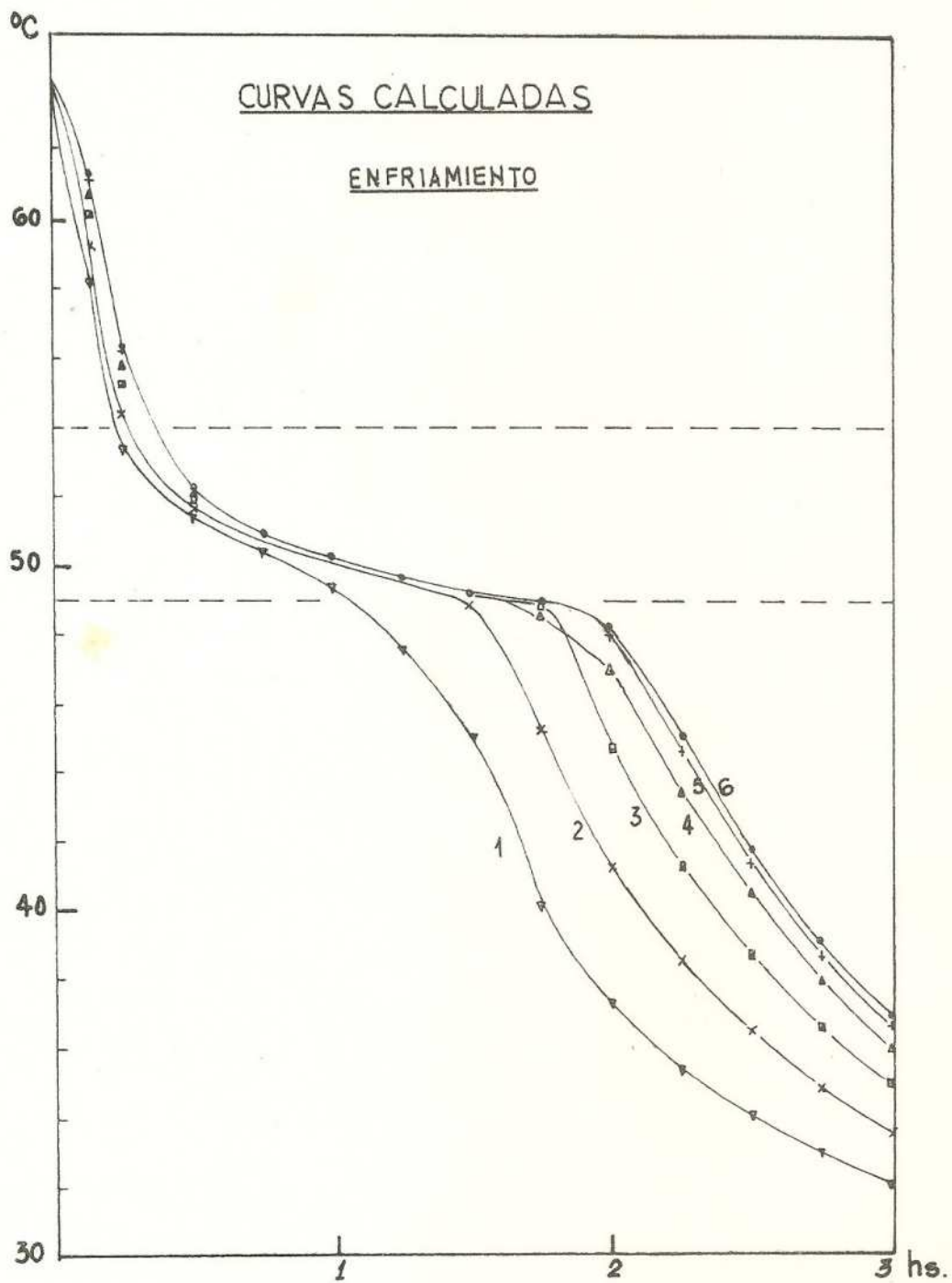
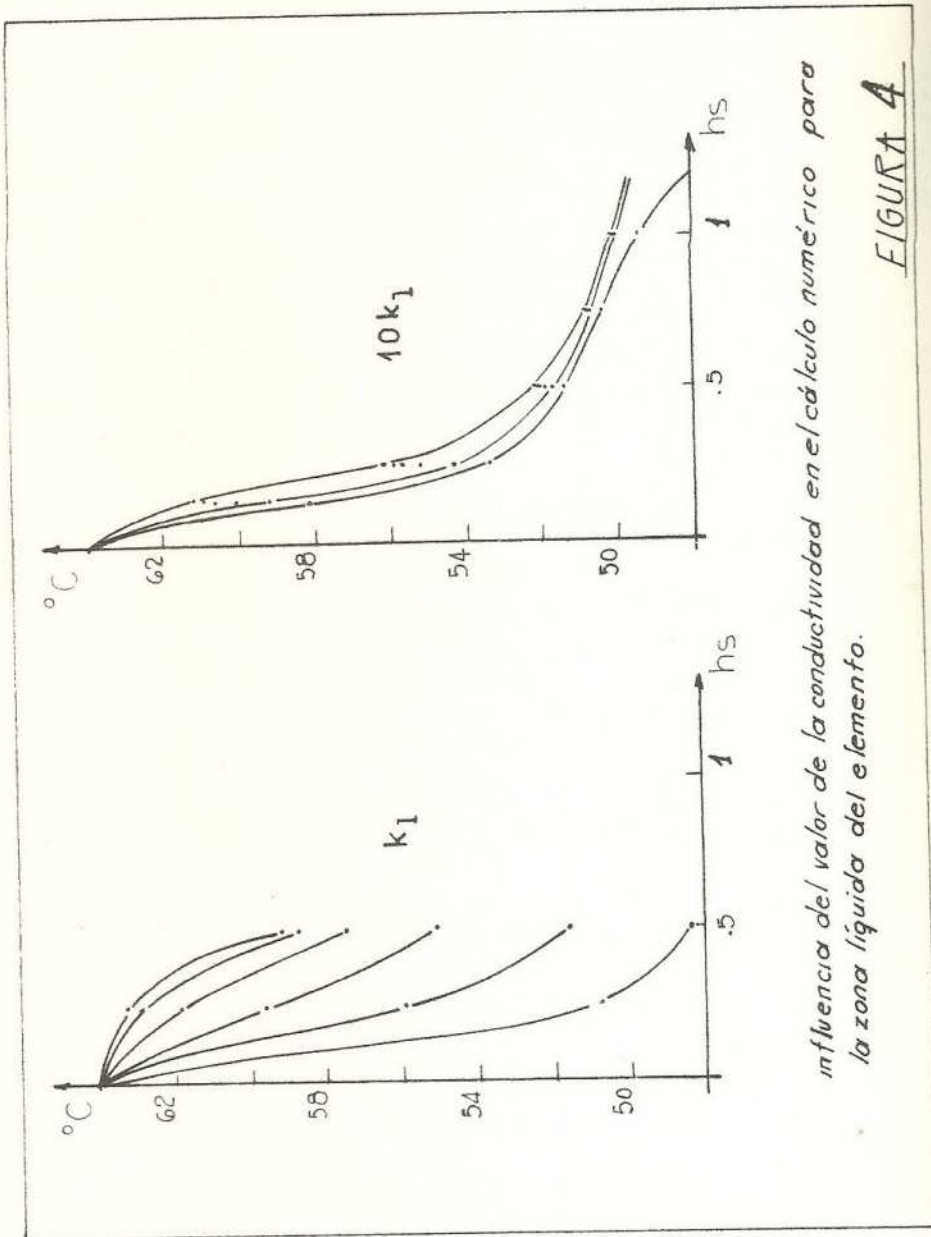


FIGURA 3



*influencia del valor de la conductividad en el cálculo numérico para la zona líquida del elemento.*

**FIGURA 4**