

Ari Seppälä, Kari Saari ja Markku J. Lampinen

**NESTEIDEN ALIJÄÄHTYMINEN JA ILMIÖN
HYÖDYNTÄMINEN LÄMMÖN VARASTOIMISEEN**

**Teknillinen korkeakoulu
Energiatekniikan laitos
Sovellettu termodynamiikka**

**Helsinki University of Technology
Department of Energy Technology
Applied Thermodynamics**

156

Otaniemi 2008

**ISSN 1455-7533
ISBN 978-951-22-9711-5**

Tiivistelmä

Tutkimuksessa selvitettiin nesteiden alijäähtymisominaisuuksia lämmön pitkäaikaisvarastointisovellutuksia silmällä pitäen. Tästä rajauksesta johtuen tutkittavat kiinteät kontaktipinnat olivat pääasiallisesti metallipintoja niiden hyvän lämmönsiirto-ominaisuuksien takia. Alijäähtyvinä nesteinä käytettiin suolahydraatteja, ksylitolia ja vettä.

Tutkimuksessa tarkasteltiin seuraavien tekijöiden merkitystä nesteiden alijäähtymiseen: nestenäytteen tilavuus, lisäaineet, ympäröivä ilma, nesteen kanssa kontaktissa oleva pintamateriaali, sen karheus ja naarmut, vieraiden partikkelien kuten alumiini- ja hamppulankojen upottaminen nesteeseen, jäähdytysnopeus, pinnalle kohdistuva jäähdytysteho sekä pisaroiden asettaminen eri kaltevuuskulman omaaviin kouruihin.

Merkittävimpiä alijäähtymistä edistäviä tekijöitä olivat tutkimuksen mukaan näytteen koon pienentäminen ja suolahydraattien osalta sekä veden lisääminen että kuumalta nestepinnalta tapahtuvan haihtumisen estäminen. Myös monet muut tekijät vaikuttivat alijäähtymiseen, mutta niiden merkitys ei ollut yhtä voimakas.

Lämpötilassa 22 °C (alijäähtymisaste 73 °C) ksylitolin kiteytymisrintaman etenemisnopeus on noin 0.7 mm/h. Lisäaineiden avulla nopeutta saatiin parhaimmillaan kasvatettua yli 32-kertaiseksi. Vedelle ja natriumasetaattitrihydraatille mitattiin merkittävästi suurempia nopeuksia kuin ksylitolille. Esim. vedellä nopeus saattaa olla yli 30 cm/s, siis yli miljoonakertainen ksylitoliin nähden. Nopeus riippuu voimakkaasti alijäähtymisasteesta.

Lämmön pitkäaikaisvarastointia varten on yhdisteen kyettävä säilymään pitkiä aikoja voimakkaasti alijäähtyneessä tilassa. Tällaisia ominaisuuksia havaittiin olevan sekä natriumasetaattitrihydraatilla että ksylitolilla.

Lämmönvarastointia ja -purkua alijäähtyneestä natriumasetaattitrihydraatista selvitettiin harjalämmönvaihdinyksikön avulla. Faasimuutoslämpö oli purettavissa melko tehokkaasti tällä lämmönvaihtimella, mutta ongelmaksi muodostui yhdisteen alijäähtymiskyvyn merkittävä heikkeneminen lämmönvaihtimen sisällä. Mitään yksittäistä selkeää syytä tähän ei tutkimuksessa löytynyt.

Avainsanat: alijäähtyminen, heterogeeninen ytimien muodostuminen, faasimuutosmateriaalit, lämpövarasto

Factors affecting supercooling of liquids from a heat storage application perspective

Ari Seppälä, Kari Saari ja Markku J. Lampinen
Helsinki University of Technology
Department of Energy Technology
Applied Thermodynamics

Abstract

Supercooling properties of liquids were studied in order to evaluate their usability for a long-term heat storage application. Several types of salt-hydrates, water and xylitol were chosen for the study. The following aspects influencing the supercooled state of liquids were examined: volume of the fluid sample, additives, contact with a surrounding air, contact with different kind of solid materials, roughness of the contact material, scratches on the contact material surface, particles embedded in the fluid (such as hemp and apex of an aluminum thread), cooling rate, heat flux on the fluid-metal interface and inclined surfaces.

The factors enhancing the supercooling of liquids most were: 1. reduction of the fluid volume, 2. addition of water to the salt-hydrates and 3. inhibition of evaporation from the hot salt hydrate surface. Several other factors also affected the supercooling, but not as strongly as the above mentioned.

The effect of additives to the speed of crystallization front of xylitol was measured. Highest crystallization speeds at the temperature of 22 °C (corresponds to 73 °C supercooling) were achieved with methanol as an additive and with mixture of ethanol and sodium dodecyl sulphate leading to the speed of crystallization front being 15-30 times higher than with pure xylitol. Some values of crystallization front velocity of sodium acetate trihydrate (SAT) and water are given as well.

If a phase change material is applied as a long-term heat storage, it must be able to stay long periods in a highly supercooled state. Xylitol and SAT were found to possess such properties.

A brush-type heat exchanger unit was constructed in order to demonstrate the heat load – heat release cycle. The latent heat was loaded and released rather efficiently but serious problems to maintain SAT in a supercooled state did appear. This decline of the supercooling properties of SAT cannot be completely explained by any of the studied factors affecting the supercooling.

Keywords: Supercooling, heterogeneous nucleation, phase change materials, long-term heat storage

Sisällysluettelo

Abstrakti
Abstract
Symboliluettelo

1. Johdanto

2. Yleistä nesteiden alijäähtymisestä

- 2.1 Alijäähtymisprosessi
- 2.2 Nesteen alijäähtymiseen vaikuttavia tekijöitä

3. Tutkimusmenetelmät

- 3.1 Koelaitteistot
 - 3.1.1 Jäähdytyskiekko ja jäähdytystanko
 - 3.1.2 Metallikapselit, -levyt ja -kourut
 - 3.1.3 Harjalämmönvaihtimet
- 3.2 Kiteytymislämpötilan mittaaminen
- 3.3 Faasimuutosrintaman etenemisnopeuden määrittäminen
- 3.4 Puhtauteen liittyvät seikat
- 3.5 Neste-metalli pinnalle kohdistuvan jäähdytystehon ja jäähdytysnopeuden määrittäminen

4. Tulokset

- 4.1 Vesi
 - 4.1.1 Vesipisaroiden alijäähtyminen alumiinipinnalla
 - 4.1.2 Häiriötekijöiden vaikutus vesipisaroiden alijäähtymiseen
 - 4.1.3 Jäähdytysnopeus
 - 4.1.4 Vesikerroksen alijäähtyminen alumiinipinnalla
 - 4.1.5 Jäähdytysteho
 - 4.1.6 Eri metallipinnat ja pinnan karheuden vaikutus
 - 4.1.7 Suurimmat alijäähtymisasteet vedelle
- 4.2 Natriumasetaattitrihydraatti (SAT) $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
 - 4.2.1 Kiteytymislämpötila
 - 4.2.2 Säilyminen alijäähtyneenä 10 ml borosilikaatti-lasiastioissa
 - 4.2.3 Suuren näyteköön alijäähdyttäminen
 - 4.2.4 Metallipinnat ja niiden naarmuttamisen vaikutus
 - 4.2.5 Jäähdytysnopeuden vaikutus alijäähtymiseen
 - 4.2.6 Pinnan kaarevuuden vaikutus
 - 4.2.7 Kiteytymisrintaman etenemisnopeus
 - 4.2.8 Alijäähtymisen vaikutus faasien erottumiseen ja kokeissa havaittavaan piikkilämpötilaan
- 4.3 Natriumthiosulfaattipentahydraatti $\text{Na}_2\text{O}_3\text{S}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
- 4.4 Di-Natriumfosfaattidodekahydraatti $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$
- 4.5 Muita suolahydraatteja
- 4.6 Xylitol
 - 4.6.1 Pitkäaikaissäilyvyys alijäähtyneenä
 - 4.6.2 Kiteytymisrintaman nopeuden parantaminen lisäaineilla
- 4.7. Alijäähtynyt SAT-lämpövarasto harjalämmönvaihtimessa

5. Yhteenveto

6. Johtopäätökset

Kiitokset

Kirjallisuusviitteet

Symboliluettelo

c_p	ominaislämpö vakiopaineessa, J/kgK tai J/molK
d	halkaisija, m
h	ominaisentalpia, J/kg tai J/mol
l	faasimuutoslämpö, J/kg
q	lämpövirrantiheys, W/m ²
Re	Reynoldsin luku
t	aika, s
T	lämpötila, °C tai K
T_{eq}	termodynaamiseen tasapainofaasimuutoslämpötila, °C tai K
T_y	ympäristön lämpötila, °C tai K
X	kiinteän faasin osuus
z	z-akselin suuntainen koordinaatti, m
λ	lämmönjohtavuus, W/mK
ρ	tiheys, kg/m ³

Alaindeksit

p	vakiopaineessa
y	ympäristö
l	nestefaasi
s	kiinteä faasi

Käytetyt lyhenteet (perustuvat pääosin englanninkielisiin nimiin)

BHX	harjalämmönvaihdin
CCD	kalsiumklorididihydraatti $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
CMC	<i>carboxymethylcellulose, sodium salt</i> (faasien erottumista vähentävä yhdiste)
DSP	di-natriumfosfaattidodekahydraatti $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$
Kr	kraanavesi
PCM	faasimuutosmateriaali
POM	polyasetaali - asetaalimuovi
SAT	natriumasetaatitrihydraatti $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
SCD	natrium karbonaattidekahydraatti (SCD) $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$
SDS	natriumdodekyylisulfaatti
SSD	natriumsulfaattidekahydraatti $\text{NaSO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ”Glaubertin suola”
STP	natriumthiosulfaattipentahydraatti $\text{Na}_2\text{O}_3 \text{S}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

1. Johdanto

Neste on alijäähtyneessä tilassa sen termodynaamista stabiilia tasapainofaasimuutoslämpötilaa matalammassa lämpötilassa. Siten esim. ilmakehän paineessa puhdas nestefaasissa oleva vesi on alijäähtynyt, jos sen lämpötila on alle 0 °C. Alijäähtyneenä neste on ns. metastabiilissa tilassa, jonka pysyvyyttä ei voida täsmällisesti ennustaa. Alijäähtymistä tutkittaessa on identtisiä kokeita tämän takia tehtävä aina riittävä määrä, jotta edustava keskiarvo ja hajonta saadaan määritettyä.

Kun nesteen kiteytyminen käynnistyy alijäähtyneestä tilasta, pyrkii neste-kideseos kohti stabiilimpaa olotilaa – kohti termodynaamista stabiilia tasapainofaasimuutoslämpötilaa. Neste-kideseoksen lämpötila lähtee tällöin nousuun. Monilla nesteillä, kuten vedellä, tämä lämmön nousu on äkillistä ja tässä kiteytymisvaiheessa faasimuutosrintama etenee nopeasti (esim. suuruusluokkaa 1-100 mm/s). Nopeus vaihtelee suuresti riippuen erityisesti tarkasteltavasta nesteestä ja sen alijäähtymisasteesta.

Metastabiili alijäähtynyt tila ei ole epästabiili tila, vaan esim. tämän tutkimuksen mukaan alijäähtynyt tila voi säilyä nesteessä vuosiakin ja nesteeseen voi kohdistaa kohtuullisen suuria mekaanisia häiriöitä ilman kiteytymisen käynnistymistä. Alijäähtymistilan säilyvyys riippuu monista tekijöistä. Tässä tutkimuksessa pyrittiin kokeellisesti selvittämään nesteen kanssa kontaktissa olevien kiinteiden pintojen vaikutusta alijäähtymistilan pysyvyyden kannalta. Kysymys on paitsi perustutkimuksellisesti kiinnostava ja haastava, niin myös tärkeä, jotta nesteiden alijäähtymistä pystyttäisiin hyödyntämään esim. pitkäkestoiseen lämmönvarastointiin.

Tutkimuksessa tarkasteltavat nesteet olivat erilaisia suolahydraatteja, vettä ja sokerialkoholeja. Ksylitolitutkimus keskittyi erityisesti ksylitolin kiteytymisnopeuden parantamiseen alijäähtyneessä tilassa. Yhdisteet valittiin niiden melko korkean latentin lämmön ja alustavien testien perusteella havaitun hyvän alijäähtymisominaisuuden takia. Kiinteänä kontaktipintana käytettiin pääosin erilaisia metallipintoja. Tämä valinta tehtiin metallien hyvän lämmönsiirto-ominaisuuden takia, jota hyödynnetään lämpövaraston nopeaan purkamisen. Lämmönvarastointia ja purkua alijäähtyneestä nesteestä tutkittiin harjalämmönvaihdinyksikön avulla.

Nesteiden alijäähdyttäminen tarjoaa lupaavan vaihtoehdon perinteisesti kaavailuille pitkäaikaislämpövarastoille. Perinteiset konseptit edellyttävät lämpöhäviöiden minimoimiseksi suuria varastotilavuuksia ja ne suunnitellaan yleensä sijoitettavaksi maan alle. Vaikka alijäähtynyt neste jäähtyisikin aina ympäristönsä lämpötilaan asti, on siitä vielä vapautettavissa kiteytymislämpö. Siten alijäähtyneet nesteet soveltuvat perinteisiä pitkäaikaisvarastointimenetelmiä paremmin hajautettuihin ja pienimuotoisiin sovellutuksiin. Varastojen ei myöskään ole keskeistä sijaita maan alla.

Tutkimus on tehty TKK Energiatekniikan laitoksella Sovelletun termodynamiikan tutkimusyksikössä. Tässä raportissa esitetyistä tuloksista osa perustuu opiskelijoilla teetettyihin opinnäytetöihin. Harjalämmönvaihdinta koskeva tutkimus pohjautuu DI Mikko Keinäsen diplomityöhön, ksylitolin kiteytymisnopeutta käsittelevät mittaukset on pääosin suorittanut tekn. yo. Arttu Meriläinen. Tekn. yo. Heidi Huuhtanen suoritti pääosin DSP, STP, CCD, SSD, SCD sekä veden kapseli- ja levykoemittaukset.

Tutkimus on suoritettu projektissa *Lämpö- ja kylmäakut kuljetusvälinetekniikassa*, joka on osa Tekesin *ClimBus* tutkimusohjelmaa.

2. Yleistä nesteiden alijäähtymisestä

2.1 Alijäähtymisprosessi

Esitämme tässä luvussa läpi muutamia alijäähtymisilmiöön liittyviä perusasioita ja käsitteitä. Nesteiden alijäähtymiseen ja kiteytymiseen liittyviä teorioita on esitelty lähemmin esim. lähteissä [1-3]. Emme tässä yhteydessä käy näitä läpi.

Alijäähtymisasteella tarkoitetaan yhdisteen lämpötilan T eroa termodynaamiseen tasapainofaasimuutoslämpötilaan T_{eq} . Siten ollen esim. natriumasetaattitrihydraatin, jonka sulamislämpötila on $T_{eq} = 58\text{ °C}$, alijäähtymisaste lämpötilassa $T=28\text{ °C}$ on $\Delta T = 30\text{ °C}$.

Kuvassa 1 on esitetty nestepartikkelin jäähtymiskäyrä lähtien sulamispistettä korkeammalta olevasta lämpötilasta aina sulamislämpötilaa matalampana olevaan ympäristön lämpötilaan T_y asti. Ylemmässä kuvassa neste ei alijäähdy vaan kiteytyminen käynnistyy heti lämpötilassa T_{eq} . Alemmassa kuvassa neste alijäähtyy ympäristön lämpötilaan, jossa kiteytyminen käynnistyy (tai käynnistetään). Kuvassa 2 on esitetty kuvan 1 tapahtuman lämpötilan ja entalpian välinen yhteys.

Kuvassa 1-2 esiintyy kaksi eri prosessipolkua alkutilan A ja lopputilan L välillä:

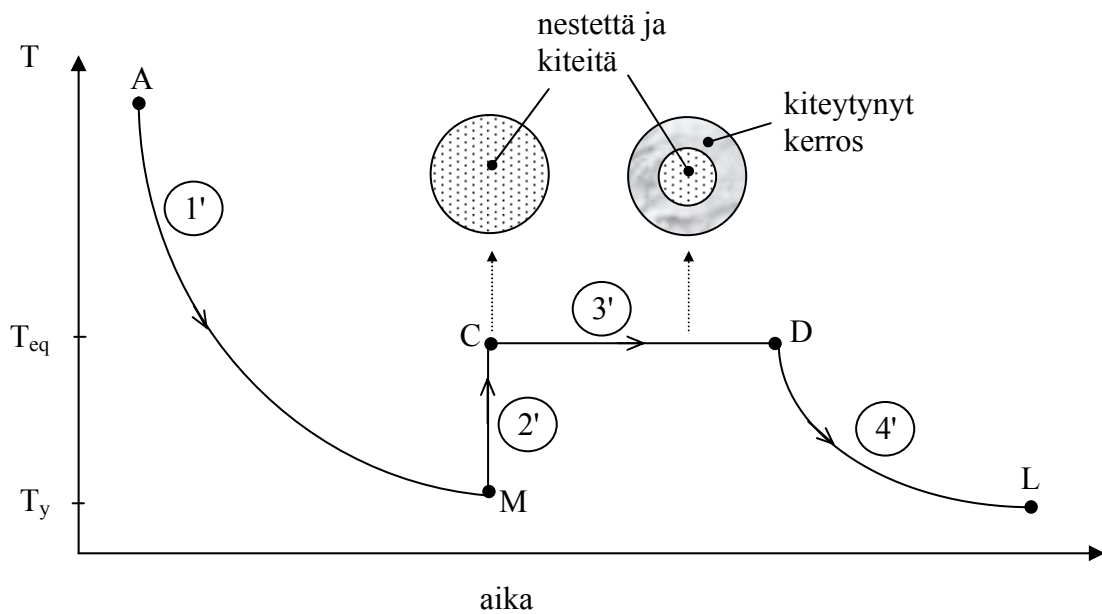
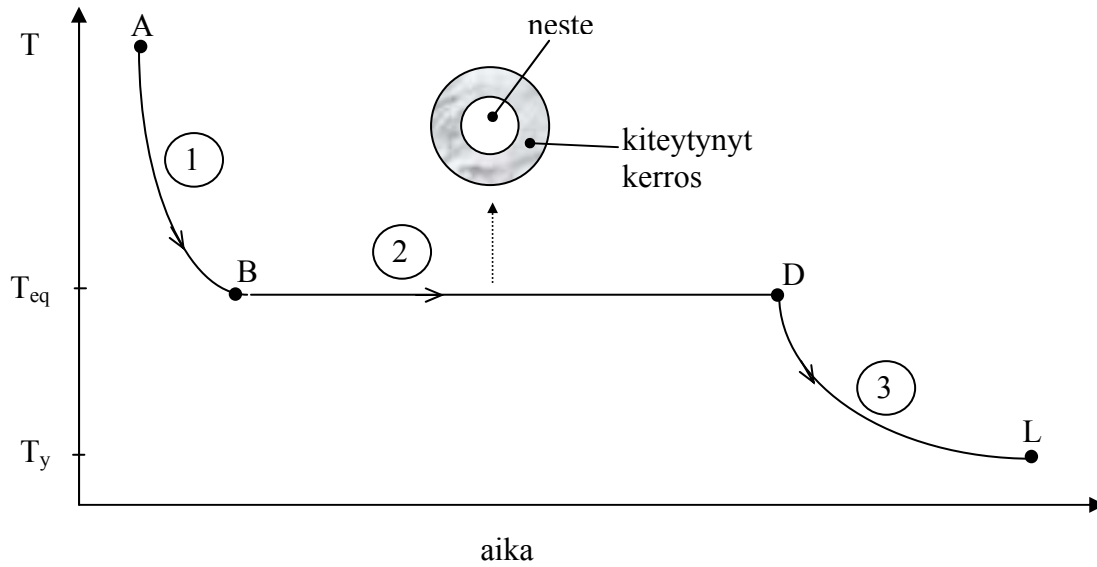
Prosessipolku I – tasapainofaasimuutosreitti (kuva 1a):

- 1:A->B. Nesteen jäähtyminen alkutilasta A tasapainolämpötilaan T_{eq}
- 2:B->D. Kiteytyminen, joka tapahtuu termodynaamisessa tasapainolämpötilassa
- 3:D->L. Kiteytynyt partikkeli jäähtyy ympäristön lämpötilaan T_y

Prosessipolku II – metastabiilireitti (kuva 1b)

- 1':A->M. Nesteen jäähtyminen tilasta A ympäristön alijäähtyneeseen ympäristön lämpötilaan T_y .
- 2':M->C. Kiteytyminen käynnistyy ja aineen tila hakeutuu kohti stabiilimpaa tasapainotilaa. Kiteytyminen vapauttaa lämpöä ja lämpötila nousee yleensä tasapainofaasimuutoslämpötilaan T_{eq} . Prosessi on esim. vedelle ja suolahydraateille kohtuullisella alijäähtymisasteella hyvin nopea, jolloin tämä vaihe voidaan käsitellä adiabaattisena (ei lämmönsiirtoa ympäristön kanssa). Tämän prosessin aikana voi esiintyä paitsi lämmennyttä neste- ja kiinteäfaasia seosmaisessa koostumuksessa niin samanaikaisesti myös seoksesta erillään olevaa matalammassa lämpötilassa olevaa nestettä. Lopputilassa C esiintyy pelkästään neste-kiinteäfaasiseosta lämpötilassa T_{eq} . Kiteiden kasvumeکانismi prosessin aikana riippuu alijäähtymisasteesta. Kuvassa 2 tämä prosessivaihe on kuvattu keskimääräisen olotilan suhteen.
- 3':C->D. Nesteen kiteytyminen tasapainolämpötilassa.
- 4':D->L. Kiteytynyt faasi jäähtyy ympäristön lämpötilaan T_y .

Prosessi 2':M->C on siis kuvissa 1-2 tarkasteltu adiabaattisena. Tilan M ja C entalpian yhtäsuuruuden perusteella saadaan johdettua osuus X, joka on kiteytyneenä tilassa C

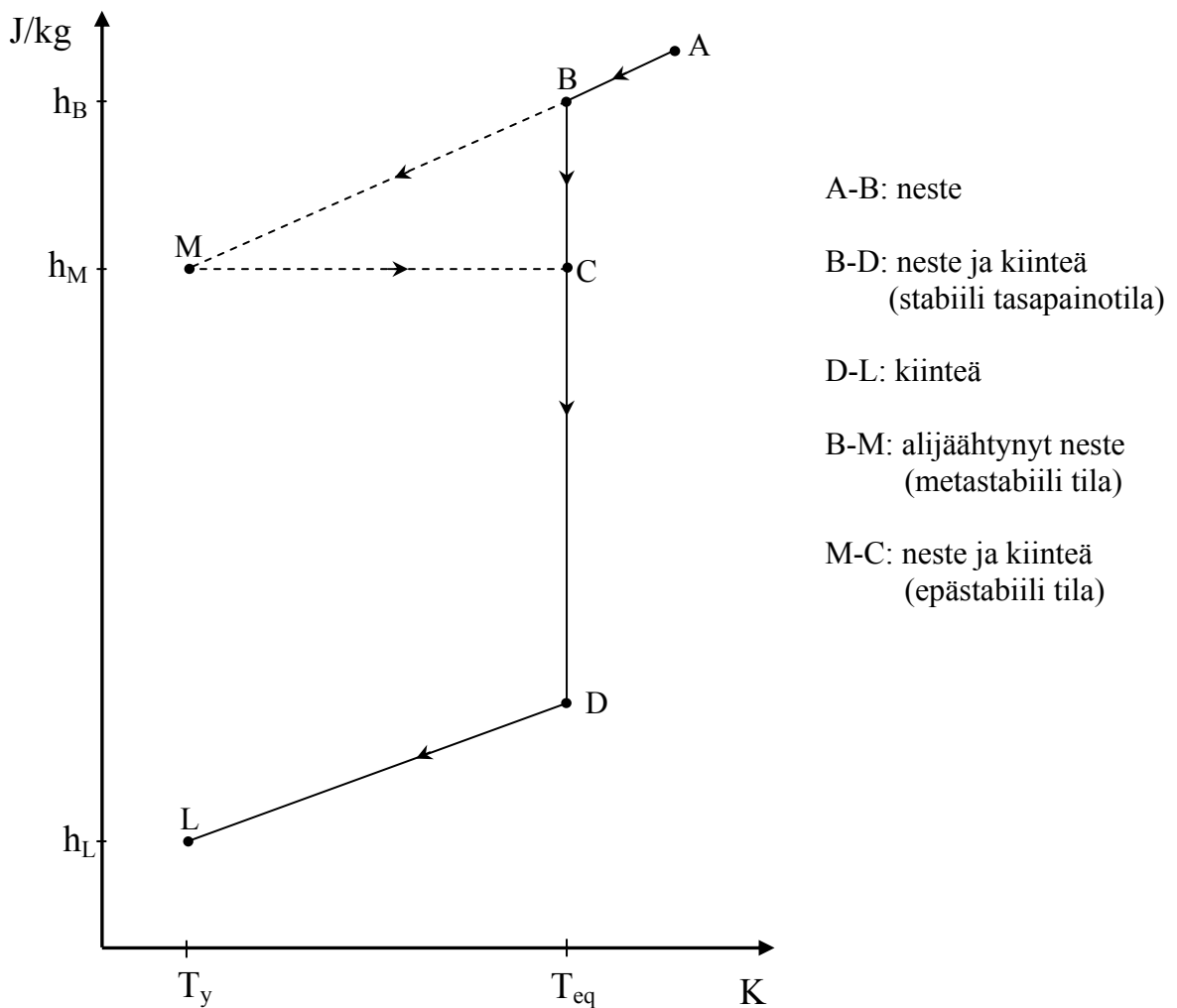


Kuva 1. Nestepartikkelin kiteytyminen ja jäähtyminen ympäristön lämpötilaan T_y . Yllä a): faasimuutos käynnistyy tasapainofaasimuutoslämpötilassa T_{eq} ja alla b): neste alijäähtyy ja kiteytyminen käynnistyy ympäristön lämpötilassa T_y .

$$X = \frac{\int_{T_y}^{T_{eq}} c_{pl} dT}{l(T_{eq})}, \quad (1)$$

missä c_{pl} on nesteen ominaislämpö vakiopaineessa ja $l(T_{eq})$ on faasimuutoslämpö lämpötilassa T_{eq} .

Prosessissa 2': M → C nesteen tila hakeutuu aina kohti suuremman stabiilisuuden omaavaa tasapainolämpötilaa T_{eq} . Jos neste on hyvin voimakkaasti alijäähtynyttä ei lämpötilaa T_{eq} kuitenkaan saavuteta. Tällaista tilannetta, jossa yhtälö (1) antaa epätodellisen arvon $X > 1$, kutsutaan *hyperjäähtymiseksi*. Neste ehtii tällöin kiteytyä kokonaan



Kuva 2. Lämpötila-entalpiariippuvuus kiteytymisessä. Alijäähtymispolku on esitetty katkoviivalla.

ennen kuin sen lämpötila ehtii saavuttaa tasapainolämpötilan T_{eq} . Kuvissa 1-2 ei hyperjäähdytmistä ole huomioitu.

Alijäähtymisen yhteydessä voidaan enimmillään menettää lämpövarastopotentiaalista määrä

$$h_B - h_M = \int_{T_y}^{T_{eq}} c_{pl} dT. \quad (2)$$

Tämä tapahtuu silloin kun neste alijäähtyy ympäristön lämpötilaan T_y kuvien 1-2 mukaisesti. Kun ympäristönlämpötila (piste M) saavutetaan, ei alijäähtyneestä nesteestä häviä enää lämpöä. Tilasta M on siis edelleen vapautettavissa koko nesteen faasimuutoslämpö. Faasimuutoslämpö ympäristön lämpötilassa saattaa kuitenkin olla matalampi kuin tasapainolämpötilassa. Lämpötilariippuvuudesta johtuva alenema voidaan esittää kuvan 2 perusteella

$$I(T_{eq}) - I(T_y) = (h_B - h_D) - (h_M - h_L) = (h_B - h_M) - (h_D - h_L) \quad (3)$$

Yhdistämällä yhtälöt (2-3) ja

$$h_D - h_L = \int_{T_y}^{T_{eq}} c_{ps} dT \quad (4)$$

saadaan alenemaksi

$$I(T_{eq}) - I(T_y) = \int_{T_y}^{T_{eq}} (c_{pl} - c_{ps}) dT \quad (5)$$

Yhtälöstä (5) nähdään, että suurilla alijäähtymisasteilla ($T_{eq} - T_y$) voi faasimuutoslämmön alenema muodostua merkittäväksi, jos nesteen ominaislämpö c_{pl} on huomattavasti kiinteän faasin ominaislämpöä c_{ps} suurempi.

2.2 Nesteen alijäähtymiseen vaikuttavia tekijöitä

Metastabiilin tilan pysyvyyteen ja siis kiteytymisen käynnistymiseen vaikuttaa monia tekijöitä. Aihetta ei kokonaisuudessaan tunneta vielä kovinkaan laajalti. Hyvin tunnettuja ja monissa tutkimuksissa todettuja kiteytymisen käynnistymistä edistäviä tekijöitä ovat mm. suuri näyteko, suuri alijäähtymisaste ja erityisesti kontakti saman yhdisteen kiteen kanssa. Seuraavassa on luetteloitu eräitä tunnettuja ja oletettuja nesteiden alijäähtymiseen vaikuttavia tekijöitä. Lista ei ole täydellinen.

A Nesteen sisäiset tekijät

- näytteen koko
- paine

- nesteen omat termodynaamiset aineominaisuudet (ominaislämpö, tiheys jne.)
- nesteen sisäiset epäpuhtaudet (voi esiintyä kiinteä-, neste- tai kaasufaasina)
- seoksen erottautuminen useampaan nestefaasiin jäähtyessään
- dynaamiset tekijät
 - alijäähtymistilan kesto ja jäähdytysnopeus
 - jäähdytysteho (lämpötilagradientti nesteen sisällä)
 - leikkausjännitys (nestevirtaus)
 - turbulenttiset pyörteet
 - ääniaallot (erityisesti ultraääni)
 - mekaaninen värähtely
 - kavitaatio

B Kontaktipinnan vaikutus

- yleisiä tekijöitä
 - pinta-ala
 - kontaktipinnan puhtaus
 - pinnan adsorptio-ominaisuudet ja pinnan ja nesteen välinen pintajännitys
 - kemialliset reaktiot neste-kontaktipinnalla
 - kontaktipinnan termodynaamiset ominaisuudet
- kiinteäkontakti
 - karheus
 - naarmut ja pinnan epäsäännöllisyydet
 - kiinteiden faasien törmäykset keskenään nesteen sisällä (erityisesti lasi)
 - kiinteiden faasien hankaaminen keskenään nesteen sisällä (erityisesti lasi)
- nestekontakti
 - kokeen aikana kontaktina olevan nesteen sisältä tutkittavan nesteen rajapinnalle kulkeutuva epäpuhtaus
- kaasukontakti
 - kaasusta tiivistyvät yhdisteet, esim. ilmasta tiivistyvä tai härmistyvä vesi
 - kaasusta nestepinnalle ajautuvat epäpuhtaudet
 - tarkasteltavasta nesteestä kaasuun haihtuvat komponentit

3. Mittausmenetelmät

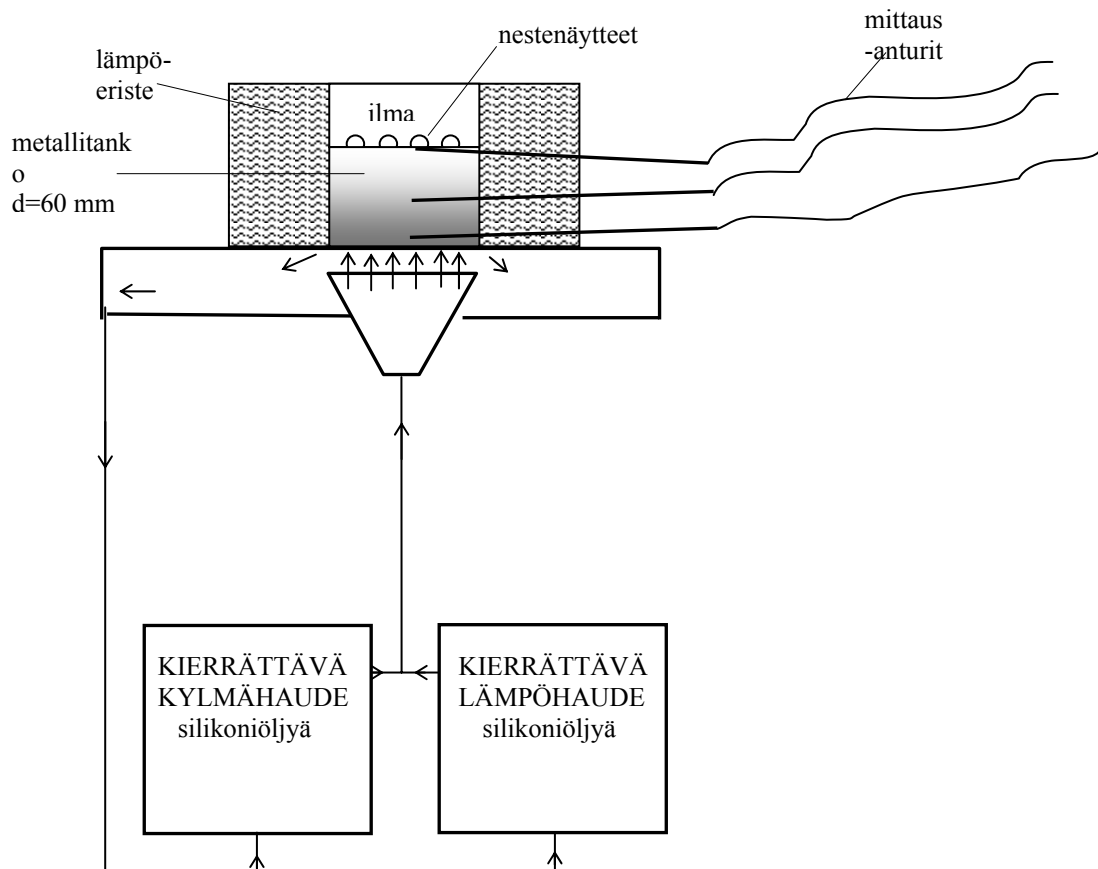
3.1 Koelaitteistot

Alijäähtymistutkimusta varten rakennettiin erilaisia koelaitteistoja. Jäähdytystangolla saadaan määritettyä metalli-neste rajapinnan lämpötila kiteytymisen käynnistyessä sekä rajapinnalle kohdistuva lämpövirta. Myös jäähdytyskiekoilla saadaan rajapinnan lämpötila hyvällä tarkkuudella määritettyä. Tämän laitteiston etu on lähinnä suuremman jäähdytysnopeuden aikaansaaminen ja helpompi vaihdettavuus tutkittavien pintamateriaalien välillä. Lämpövirtaa ei sillä kuitenkaan voida määrittää.

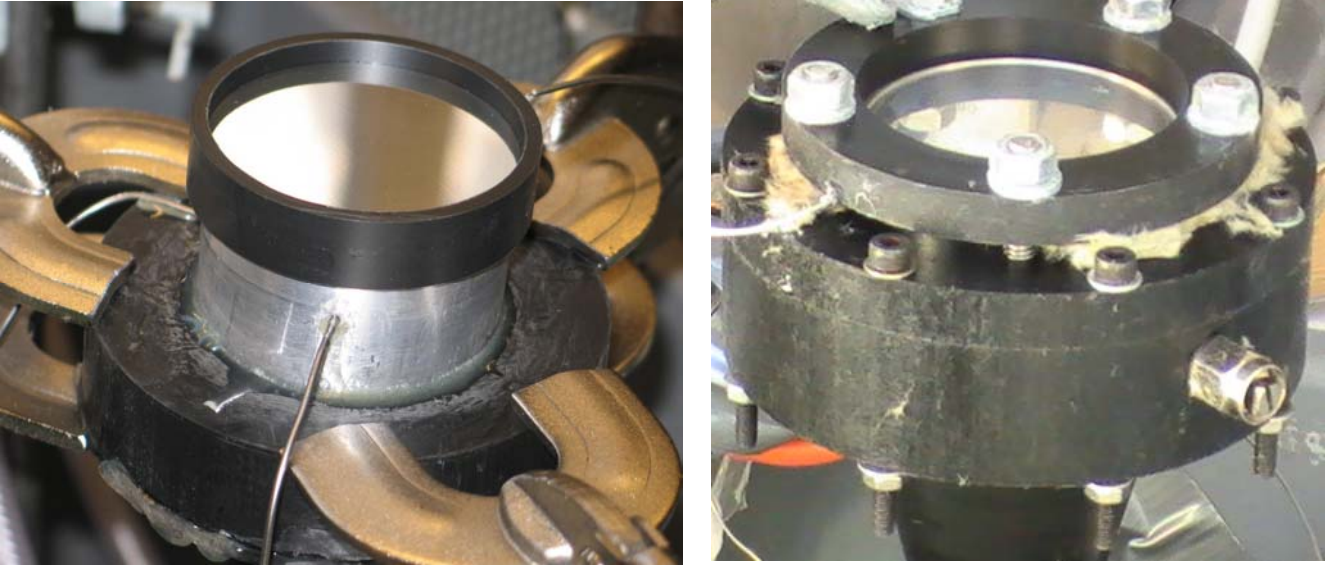
Nopeampia, mutta selvästi epätarkempia mittauksia saadaan tuotettua jäähdyttämällä näytteet metallilevyjen päällä ja metallikapseleissa kylmähuoneessa. Lisäksi nesteiden alijäähtymisominaisuuksia tutkittiin perinteisillä koeputkilla ja dekanteriastioilla. Työssä rakennettiin myös harjalämmönsiirrin, jonka avulla tutkittiin latentin lämmön vapauttamista alijäähtyneistä suolahydraateista.

3.1.1 Jäähdytyskiekko ja jäähdytystanko

Tutkimusta varten rakennettiin kuvan 3 mukainen koelaitteisto. Silikoniöljyä SIL180 ruiskutetaan tutkittavan metallin alapinnalle. Metallikappaleena käytettiin joko 5 mm paksuisia metall kiekkoja tai vaihtoehtoisesti lämpövirtaa neste-metalli rajapinnalla määritettäessä 40 mm pituista alumiinitankoa Metalliekkoihin upotettiin puikkomainen lämpötila-anturi n. 1 mm etäisyydelle yläpinnasta. Metallitankoon upotettiin lämpötila-anturit n. 1mm etäisyyksille molemmista päistä sekä yksi anturi tangon keskelle. Metallien hyvän lämmönjohtavuuden ansioista ylin anturi mittaa hyvällä tarkkuudella metalli-neste rajapinnan lämpötilaa. Kuvassa 4 on esitetty koelaitteiston jäähdytysmoduulit (kuvan 3 mukaisen kaavion yläosa ilman lämpöeristeitä). Kuvassa 5 on esitetty jäähdytyskiekko-moduulin kiekkoja.



Kuva 3. Alijäähdytyskoelaitteisto. Kuvassa on esitetty jäähdytystanko-moduuli.



Kuva 4. a) Vasemmalla eristämätön jäähdystanko-moduuli ja b) oikealla vastaava jäähdytyskiekko-moduuli. Tutkittava näytteet asetettiin kuvassa kirkkaana näkyvälle metallipinnalle.



Kuva 5. Alumiinisista ja messingistä valmistettuja jäähdytysjärjestelmän kiekkoja. Levyn reunalle on sorvattu ura. Uran merkitys on erottaa koko metallipinnan kattavat nestekerrokset koelaitteiston reunapinnoista. Erottuminen voi tapahtua nesteen pintajännityksen perustuen (neste ei tunkeudu uraan vaan jää reunalle) tai uraan voi laittaa tarkasteltavaa nestettä hylkivää ja inerttiä nestettä.

Tutkittavat näytteet asetettiin metallipinnan yläpinnalle. Silikoniöljy kierrätettiin kylmä- ja lämpöhauteiden kautta. Lämpöhaudetta käytettiin näytteiden halutun lähtölämpötilan säätöön sekä näytteiden sulattamiseen kiteytymisen jälkeen. Ellei tulosten yhteydessä toisin mainita oli pisaroiden ympärillä laboratorioilmaa ja pisaroiden ja läpinäkyvän kannen väliin jäi lisäksi noin 2 mm paksuinen ilmakerros.

Yksittäisten pisaroiden mittaus

Yksittäisten pisaroiden kiteytymishetki määritettiin videoimalla koko mittaustapahtuma. Synkronoimalla videon ja jäädytyspinnan lämpötilaa tallentavan dataloggerin kellot keskenään saadaan kunkin ja pisaran kiteytymislämpötila määritettyä. Pisaroita mahtuu jäädytyspinnalle vain rajattu määrä (esim. n. 40 kpl, kun pisaran $d=3$ mm) joten suurempia koesarjoja mitattaessa tulee tehdä useita perättäisiä kokeita eri pisaroilla.

Suolahydraattien mittaus metallipinnoilla

Suolahydraattinäytteet asetettiin nestefaasissa metallipinnalle, jonka lämpötila oli huoneenlämpötilassa ($+22$ °C). Mikäli esim. natriumasetaatitrihydraatti-näytteet asetettiin kuumalle, yli sulamispisteen olevalle metallipinnalle (esim. $+60$ °C), seurasi yleensä näytteen kiteytyminen hyvin varhaisessa vaiheessa. Tämä oli luultavasti seurausta veden haihtumisesta kuumasta hydraatista aiheuttaen alempien hydraattien muodostumisen, joilla sulamispiste on tarkasteltavaa hydraattia korkeampi. Sama ilmiö havaittiin, mikäli näytteet sulatettiin kuumakierron avulla kiekon pinnalla. Sulatus täytyy siis tehdä suljetussa tilassa hyvin pienen kaasumäärän ollessa yhteydessä sulatettavaan hydraattiin. Tämän takia suolahydraatit asetettiin sulassa nestefaasissa ruiskun avulla suoraan huoneenlämpöiselle metallipinnalle, jossa ne äkillisesti alijäähtyivät pääosin kiteytymättä. Tässä vaiheessa saattoi pieni osa näytteistä kuitenkin kiteytyä. Syynä voi olla näytteen pudottaminen pinnalle, ruiskun kärkeen kiteytynyt hydraattimassa, joka kosketuksessa alijäähtyneeseen nesteeseen käynnistää kiteytymisen tai se että pisara ei kestä huoneenlämpötilaan asti alijäähtymistä. Viimeinen vaihtoehto on ehkä epätodennäköisin, sillä hydraatit alijäähtyivät yleensä pisaroina huomattavasti alemmas kuin huoneenlämpötila. Tämän takia nämä heti kiteytyvät pisarat jätettiin tarkastelusta pois.

Vaseliinilla pinnoittaminen

Rasvapinnan vaikutusta tutkittiin päällystämällä jäädytettävä metallipinta 25 μm paksulla huulirasvana käytettävällä kaupallisella vaseliini-rasvakerroksella. Vaseliini levitettiin puhdistetun muovitikun päässä kuumalle metallipinnalle. Vaseliini sulaa ja muodostaa melko tasaisen pinnan. Jonkin verran epätasaisuuksia kuitenkin esiintyi. Kerroksen paksuuden määrittämiseksi mitattiin vaseliinin massa ja tiheytenä käytettiin arvoa 900 kg/m^3 .

Kokeissa käytettiin pääasiassa jäädytysnopeuksia suuruusluokaltaan 5 °C/min. Näihin kokeisiin valittiin hitaahko jäädytysnopeus, jottei vaseliini-kerrokseen muodostuva lämpötilaero häiritse mittaustarkkuutta. Käytetyllä vaseliinipaksuudella alumiinin sisälle upotettu lämpöanturin antama arvo voi laskelmien perusteella maksimissaan olla n. 0.2 °C veden pintalämpötilaa matalampi.

Lämpötilassa -25 °C laitteiston tuottama jäädytysnopeus alkaa laskea. Pisarat joutuvat tällöin olemaan pitemmän aikaa kylmemmillä lämpötilavyöhykkeillä, joka saattaa huonontaa pisaroiden pysyvyyttä alijäähtyneenä. Toisaalta vaseliinin tuottama mittausvirhe alenee samalla oleellisesti.

Pisaroiden asettaminen perfluoropolyeetterin päälle

Vesi yritettiin erottaa metallipinnasta Galden HT135 perfluoropolyeetterin avulla. Tämän nesteen tiheys on hyvin korkea (1720 kg/m^3 lämpötilassa $+25 \text{ }^\circ\text{C}$) ja sen liukenevuus veteen on huono. Yhdistettä asetettiin ohut kerros alumiinipinnalle, jonka jälkeen pisaroita sijoitettiin yhdisteen päälle. Menetelmä oli kuitenkin hankala, sillä pisarat saattoivat liikkua itsestään perfluoropolyeetterin päällä, ajelehtien toisiinsa kiinni. Tästä johtuen yhdisteen käytöstä luovuttiin. Yhdistettä voi kuitenkin mainiosti käyttää koko metallipinnan kattavien vesikerroksen erottamiseen laitteen reunoista täyttämällä kiekkoihin tehdyt urat sillä.

Silikoniöljyllä päällystäminen

Mikäli pisarat ovat kontaktissa ilman kanssa, voi ilman vesihöyry periaatteessa härmistyä joko suoraan kylmiin pisaroihin tai jäädyttävälle metallipinnalle. Koska vesi laajenee alijäähtyessään voisi vesipisaran pinta tällöin laajeta kokeen aikana pinnalle härmistyneeseen jäähän kiinni aiheuttaen kiteytymisen käynnistymisen. Lisäksi on periaatteessa mahdollista, että ympäröivästä ilmasta siirtyy pisaroihin kiteyttäviä epäpuhtauksia. Myös veden mahdollinen höyrystyminen pisaroista ilmaan voi periaatteessa vaikuttaa koetuloksiin.

Näiden häiriötekijöiden vaikutusta tutkittiin ja pyrittiin ehkäisemään "kuorruttamalla" vesipisarat SIL180 silikoniöljyllä. Ennen silikoniöljyllä päällystämistä pisarat mitattiin normaaliin tapaan ilmakontaktissa.

3.1.2 Metallikapselit, -levyt ja -kourut

Metallipinnan vaikutusta nesteiden alijäähtymisominaisuuksien tutkittiin lisäksi eri metalleista valmistetuilla levyillä ja kapseleilla, jotka jäädytettiin kylmähuoneen ilmalla. Jäähdytys toteutettiin hitaasti, yleensä lämpötilaa laskettiin muutamia asteita tunnissa. Menetelmän etuna luvussa 3.1.1 esitettyyn jäähdytyskiekkolaitteistoon on kokeiden helpompi preparointi, suurempien näytemäärien mittaaminen kerrallaan (riittävä näytemäärä on ensiarvoisen tärkeää alijäähtymisilmiön satunnaisuuden takia) sekä levytmetallipintojen helpompi valmistaminen.

Selkeä häirtatekijä on mittaustarkkuus. Siinä missä jäähdytyskiekko antaa kiteytymislämpötilat asteen muutaman kymmenyksen tarkkuudella, saadaan kylmähuonemittauksista kiteytymislämpötilat ainoastaan muutaman asteen tarkkuudella. Nämä ovat suuntaa antavia kokeita, joiden tuloksia voi hyödyntää teknisten laitteiden tulevassa kehityksessä sekä tarkempien tieteellisemmin suoritettujen mittausten tukena.

Levyjä (15 cm x 15 cm) valmistettiin alumiinista, ruostumattomasta teräksestä ja kuparista. Kustakin metallista valmistettiin kolmea eri karheusastetta olevaa levy pintaa: normaali, kiillotettu ja hiekkapuhalluksella karhennettu pinta. Levyille valmistettiin suojakannet, joiden yläosa oli läpinäkyvää muovia kiteytymisen tarkkailun mahdollistamiseksi. Kuvassa 6 on alumiinilevyille asetettuja suolahydraattipisaroita.

Alumiinista ja messingistä valmistettiin koekapseleita (kuva 7). Kapseleiden mitat olivat: sisähalkaisija 8 mm, ulkohalkaisija 12 mm, korkeus 40 mm. Osa alumiinikapseleiden sisäpintoista käsiteltiin hiekkapuhalluksella. Kapselit suljettiin korkeilla, joiden yläosa on rakennettu visuaalisen tarkastelun mahdollistavasta läpinäkyvästä muovista. Metallikapseleiden rinnalla tutkittiin vastaavan geometrian omaavia lasisia koeputkia.

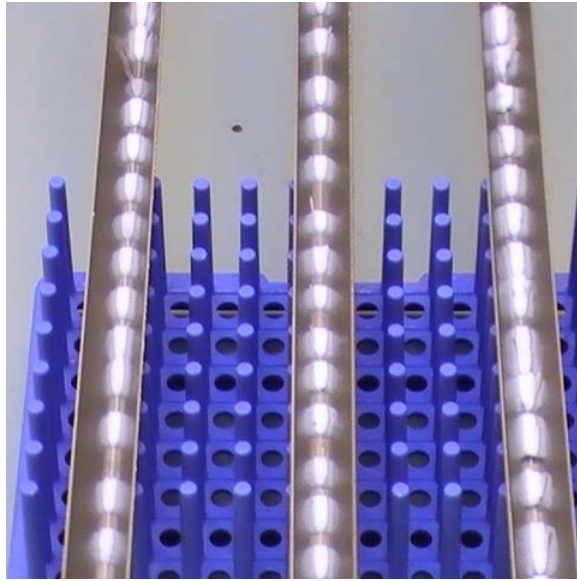
Lisäksi ohutta alumiinilevyä taivutettiin siten, että se muodosti erisuuruisia kulmia joihin suolahydraattipisaroita voitiin asetella. Kuvassa 8 on kiteytyneitä SAT pisaroita 36° kulman muodostavassa urassa.



Kuva 6. Alijäähtyneitä suolahydraattinestepisaroita alumiinilevyllä. Kuvan suurin pisara on jätetty tarkastelusta pois.



Kuva 7. Alumiinista ja messingistä valmistettuja testikapseleita. Takarivin messinkikapseleihin on asennettu mittauksissa käytetyt kiteytymisen visuaalisen tarkastelun mahdollistavat korkit.



Kuva 8. Kiteytyneitä SAT-pisaroita alumiinikourussa.

3.1.3 Harjalämmönvaihtimet

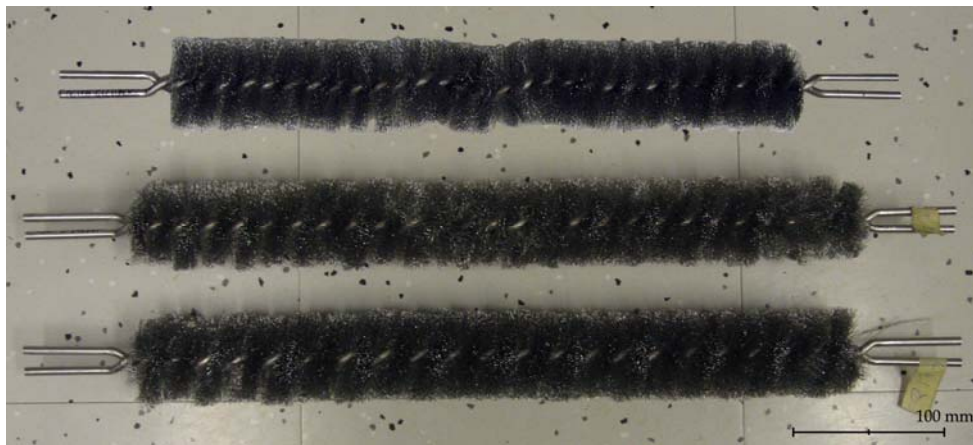
Lämmön talteenottoa alijäähtyneestä suolahydraatista tutkittiin harjalämmönvaihtimien avulla. Kuvaan 9 on halkaistu Hydrocell Oy:n valmistama hajalämmönvaihdin yksikkö (Tank BHX), jossa suolahydraatti asetetaan laitteiston sisään ja lämpöä vastaanottava neste kulkee yhden kierteisen kautta. Putken tulo- ja poistopäät sijaitsevat molemmat säiliön yläosassa. Kuvassa 11 on TKK:lla suunniteltu putkimainen harjavaihdinyksikkö ja kuvassa 10 tämän yksikön harjat (Hydrocell Oy valmisti laitteistoon kolme eri harjatiheyttä). Tämä laitteisto eroaa TankBHX:stä erityisesti harjojen pituuden suhteen sekä siinä, että lämpöä talteen ottava neste kulkee kahdessa putkessa laitteiston läpi. Laitteiston ulkokuori on tehty läpinäkyvästä muovista, jotta hydraatin käyttäytymistä voidaan tarkastella visuaalisesti. Taulukossa 1 on kooste tutkittujen vaihtimien ominaisuuksista. Laitteistot on esitelty yksityiskohtaisemmin lähteessä [4].

Taulukko 1. Lämmönvaihtimien ominaisuudet. Kaikissa vaihtimissa harjat olivat valmistettu alumiinista ja putket ruostumattomasta teräksestä. BHX A, BHX B ja BHX C poikkeavat toisistaan lähinnä harjatiheyden suhteen (A on harvin ja C tihein) [4].

Vaihdin	Harjojen kokonais-massa (g)	Harjan paksuus (mm)	Harjan pituus (mm)	Putken sisä- ja ulko-halkaisija (mm)	Putken kokonais-pituus (m)	Lämmön-siirto-pinta-ala m ²	Laitteiston halkaisija (mm)	PCM kapasiteetti (dm ³)
Tank BHX	210	0.27	150	7/9	0.56	1.15	140	2.8
BHX A	110	0.27	56	4/6	1.21	0.65	70	1.8
BHX B	177	0.27	56	4/6	1.35	1.05	70	1.8
BHX C	217	0.27	56	4/6	1.35	1.29	70	1.8



Kuva 9. Halkaistu Hydrocell Oy:n valmistama harjalämmönvaihdinyksikkö [4].



Kuva 10. Kolme eri harjatiheyttä kuvan 11 laitteistossa [4].



Kuva 11. Putkimainen harjalämmönsiirrinlaitteisto (BHXA-C). Harjavaihdin sijaitsee läpinäkyvän putkilon sisällä. Lämmönpurkukokeissa laitteisto eristettiin vuorivillalla.

3.2 Kiteytymislämpötilan mittaaminen

Tasapainofaasimuutoslämpötila mitattiin upottamalla alijäähtyneeseen nesteeseen termolanka. Lanka käynnistää kiteytymisen. Mikäli näyte säilyy yhtenäisenä, eikä faasienerottumista eikä kemiallisia reaktioita tapahdu, nousee näytteen lämpötila termodynaamiseen tasapainofaasimuutoslämpötilaan, jonka termolanka rekisteröi.

Menetelmä antaa karkean arvioin tasapainofaasimuutoslämpötilasta. Menetelmää voi käyttää ainoastaan yhdisteille, joilla kiteytymisnopeus on riittävän suuri eikä lämpövuoto ympäristöön pääse vaikuttamaan oleellisesti tuloksiin. Esim. ksylitolin faasimuutoslämpötilaa ei voi näin mitata edes karkeasti.

3.3 Faasimuutosrintaman etenemisnopeuden määrittäminen

Kiteytymisrintaman etenemisnopeus vedelle ja SAT näytteille määritettiin kuvaamalla kiteytyminen digitaalivideokameralla. Ksylitoliin matalan kiteytymisnopeuden takia sen kiteytymisrintaman etenemisnopeus määritettiin mittaamalla mittanauhalla kiteytymisrintaman etenemä koeputkissa tietyn aikavälein.

3.4 Puhtauteen liittyvät seikat

Metallilevyt ja -kiekot puhdistettiin ennen uuden kokeen alkua etanolilla. Metallikiekot pyrittiin lisäksi puhdistamaan mahdollisista näkymättömistä hiukkasmaisista epäpuhtauksista puhallus-sprayllä (propaani-butaani-seos). Muissa kokeissa käytettiin paineistettua ilmaa.

Tutkittava **vesi** on kaupallisesti tuotettua de-ionisoitua vettä (akkuvettä) ellei toisin mainita. Vesi asetettiin **dekanteriastiaan**, jota oli käytetty ainoastaan näihin kokeisiin. Uutta näytesarjaa preparoidessa astia huuhdeltiin tutkittavalla akkuviedellä ennen täyttämistä näytteeksi käytettävällä samasta säiliöstä otetulla akkuviedellä. Pisanäytteet siirrettiin dekanteriastiasta tutkittavalle pinnalla mikropipetillä.

Vesipisaroiden valmistamiseen käytetty **mikropipetti** säilytettiin väliajat suljetussa ilmatiiviissä tilassa. Pipetin kärki vaihdettiin uuteen noin 500 pisan mittauksen välein. Ennen tutkittavien näytteiden asettamisesta alustalle vettä pipetoitiin muutaman ylimääräisen kerran.

Suolahydraattipisarot valmistettiin sulattamalla hydraatti ensin **muoviruiskun** sisällä vesihauteen avulla. Ruisku pestiin kuumassa vedessä huolellisesti jokaisen kokeen välissä ja kuivattiin painepuhalluksen avulla.

Koepisaroiden asetteluun kului muutama minuutti, jonka jälkeen pisarat suljettiin ympäröivästä ilmasta kannella. Ei ole täysin poissuljettavissa, etteikö kaasupuhdistuksen jälkeen, pisaroiden asettelun yhteydessä, voisi laboratorioilmasta kulkeutua asetetuille näytteille tai tutkittavalle pinnalle koetuloksiin vaikuttavia epäpuhtauksia. Laboratorioilma on kuitenkin sen verran puhdasta, että vaikka

muutamaan näytteeseen kulkeutuisikin haittaavia tekijöitä, ei tällä ole merkittävää vaikutusta pisarakokeiden kokonaisuuden kannalta.

Käytetty **vaseliini** oli kaupallista puhtauslaatua. Vaseliini levitettiin puhallussprayllä käsitellyllä muovianturilla kuumennetulle ja yllä esitetyllä tavalla puhdistetulle metallipinnalle. Vaseliini poistettiin metallipinnalta etanolilla käyttäen säämiskää.

3.5 Neste-metalli pinnalle kohdistuvan jäähdytystehon ja jäähdytysnopeuden määrittäminen

Lämpövirran määrittämiseksi neste-metallirajapinnalla käytettiin kuvan 4a mukaista koelaitteistoa. Ylimmäinen ja alimmainen lämpöanturi toimivat laskennallisesti määritettävän lämpötehon ajasta muuttuvina reunaehtoina ja keskimmäistä anturia käytetään laskennan oikeellisuuden tarkistamiseen. Alku- ja reunaehtojen avulla lasketun keskipisteen lämpötilan tulee vastata mitattuja arvoja.

Lämpötilakenttä tangon sisällä ratkaistaan 1-dimensioisesta ajasta riippuvasta lämmönjohtumisyhtälöstä

$$\rho c_p \frac{\partial T}{\partial t} = - \frac{\partial q}{\partial z} \quad (6)$$

missä

$$q = -\lambda \frac{\partial T}{\partial z}, \quad (7)$$

missä q on lämpövirrantiheys, z jäähdytyspinnan normaalin suuntainen koordinaatti ja λ lämmönjohtavuus.

Metallikappale saatetaan kuuma- ja kylmähauteiden avulla vakio- lämpötilaan, alkuehtona on siis mitattu lämpötila $T=T(z,t=0)$ ja yhtälöiden (6-7) ratkaisemiseksi ajasta riippuvat reunaehdot ovat mittausten perusteella saatavat $T(z=0,t)$ ja $T(z=L,t)$. Lämpötilakenttä $T(z,t)$ ja lämpövirta reunalla $q(z=L,t)$ ratkaistiin yhtälöistä (6-7) numeerisesti kontrollitilavuusmenetelmällä.

4. Tulokset

4.1 Vesi

4.1.1 Vesipisaroiden alijäähtyminen alumiinipinnalla

Jäähdytystanko- ja jäähdytyskiekkomodulien kiillotetulle alumiinipinnalle asetettiin mikropipetillä vesipisaroita. Laitteistolla mitattiin yleensä 30-50 pisaraa yhdellä kerralla.

Kokeiden vertailun tunnusluvut

Kustakin koesarjasta raportoidaan pisaroiden *keskimääräinen alijäähtymisaste, suurin alijäähtymisaste, keskipoikkeama* sekä *huonoimmin alijäähtyvien pisaroiden keskiarvo*. Tämä keskiarvo otettiin, koemääristä riippuen, joko 1% tai 10% huonoimmin alijäähtyvistä näytteistä. Tunnuslukua voidaan hyödyntää ennustettaessa suurempien näytteiden alijäähtymistä. Jos esim. ajatellaan laitettavan sata mitattua 10 μ l pisaraa yhteen, saataisiin yksi 1 ml pisara. Tässä 1 ml pisarassa olisi todennäköisesti 1 pisara, joka kuuluu 1% huonoimmin alijäähtyvien 10 μ l pisaroiden joukkoon. Tämän huonoimmin alijäähtyvän pisaran ajatellaan melko yleisesti määrittävän kiteytymislämpötilan. Tällöin odotusarvo 1 ml näytteen alijäähtymisasteelle voidaan ajatella määrittävän 1% huonoimmin alijäähtyneiden keskiarvon mukaan.

Toistokokeet

Alumiinipinnalle asetettiin 41 kpl halkaisijaltaan n. 3 mm (tilavuus n. 7 μ l) kokoista vesipisaraa (akkuvesi). Pisaroiden alijäähtymisaste mitattiin ja näytteet sulatettiin. Kiteytys-sulatus sykli toistettiin vielä 3 kertaa uudestaan.

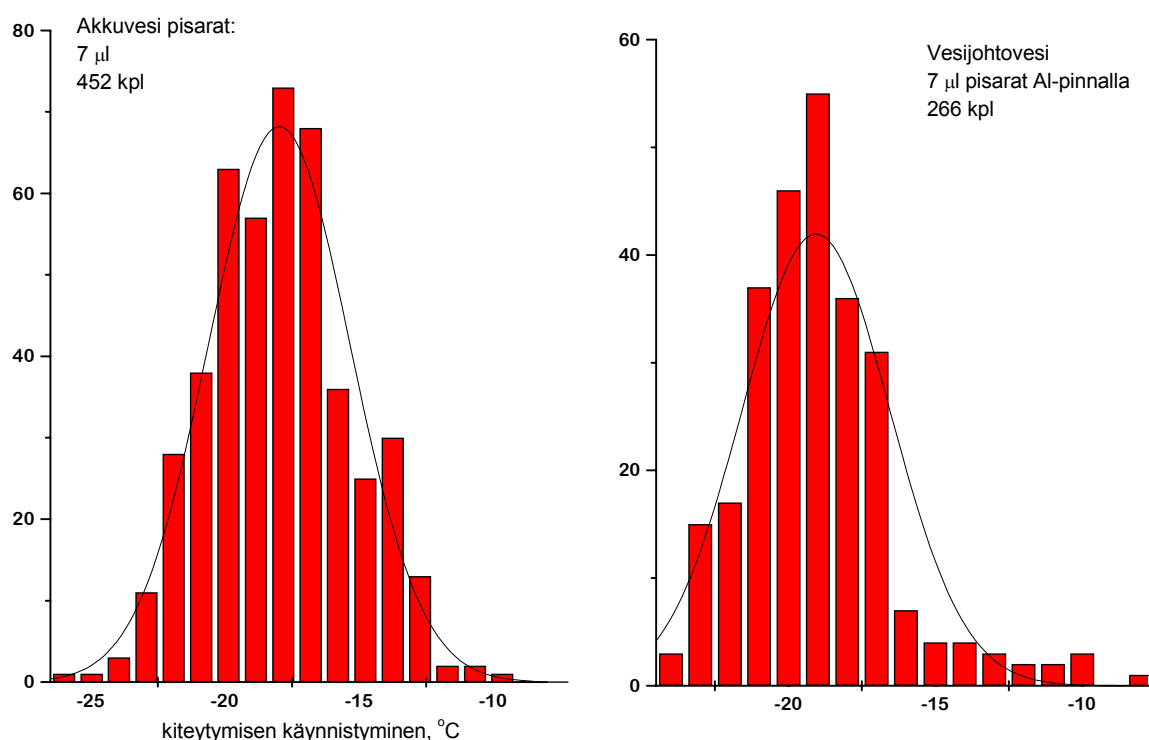
Näistä toistokokeista laskettiin jokaisen pisaran alijäähtymisasteen keskipoikkeama. Tämä keskipoikkeama oli pisaroilla keskimäärin 0.55 °C. Yksittäinenkin pisara siis kiteytyy lähes identtisissä koeolosuhteissa toisistaan jonkin verran poikkeavasti. Kuten myöhemmin esitettävistä tuloksista selviää, tämä poikkeama on kuitenkin selkeästi pienempi kuin eri pisaroiden alijäähtymisasteen välinen keskipoikkeama.

Alumiinipinnalla jäähtyvien vesipisaroiden alijäähtymisastejakaumat

Kuvassa 12a on esitetty kiteytymislämpötilajakauma alumiinilevyn päällä oleville 7 μ l akkuvesipisaroille. Vaaka-akselille on jaoteltu n. 1 °C välein kiteytymisen käynnistymislämpötilat ja pystyakselilta nähdään kyseisellä lämpötilavälillä kiteytyneiden pisaroiden lukumäärä. Kuvasta nähdään, että mitattu jakauma täsmää varsin hyvin Gaussin käyrän (yhtenäinen viiva) kanssa.

Kuvassa 12b puolestaan esitetään vastaavat tulokset vesijohtovedelle. Hieman yllätyksellisesti vesijohtovesi alijäähtyi 7 μ l pisaroissa alumiinilevyn päällä

keskimäärin 1.1 °C enemmän kuin puhdistettu akkuvesi (yksityiskohtaisemmat tiedot on esitetty taulukossa 2). Vesijohtovesipisaroissa on kuitenkin suhteellisesti suurempi osa pisaroita, jotka alijäähtyvät tislattuja vesipisaroita heikommin. Tämän takia suuremmat vesijohtovesimäärät alijäähtyvät vähemmän kuin vastaavan kokoiset tislattun veden näytteet. Ilmeisesti vesijohtoveteen lisätyt kemikaalit edistävät vesimolekyylien alijäähtymistä, mutta samalla vesijohtovesi sisältää sen pieniä määriä epäpuhtauksia tai alijäähtymistä heikentäviä kemikaaleja. Määrät ovat ilmeisesti niin pieniä, että 7 µl pisaroihin heikentäviä tekijöitä osuu vain harvoihin pisaroihin. Suuremmassa näytteessä alijäähtymistä heikentävä tekijä tai epäpuhtaus esiintyy todennäköisemmin, jolloin suuremmissa näytteissä vesijohtovesi alijäähtyy todennäköisesti vähemmän kuin akkuvesi. Myöhemmin esitettävässä luvussa 4.1.3 saatiin juuri tämän suuntaisia tuloksia 4.5 ml näytteillä.

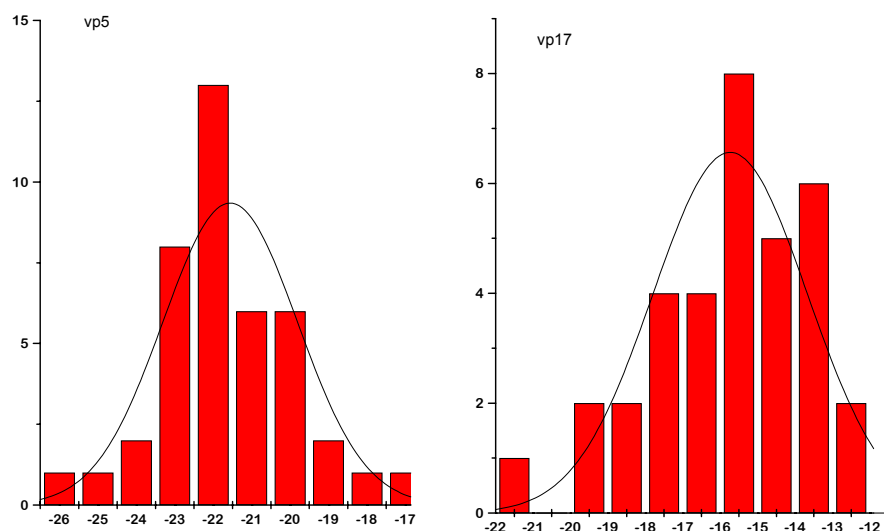


Kuva 12. Alijäähtymisastejakauma alumiinipinnalla jäädytetyille 7 µl vesipisaroille; a) akkuvesi, b) vesijohtovesi.

Jakauman luotettavaan määrittämiseen tarkasteltavilla menetelmillä tarvitaan satoja mitattavia pisaroita. Esimerkiksi 40 pisaran mittaaminen antaa vain suuntaa antavia tuloksia kuten seuraavasta selviää.

Kuvassa 13 on esitetty kahdessa mittauksessa alumiinipinnalla olevan veden kiteytymisen käynnistymisen jakauma: kuvassa 13a keskiarvopisara alijäähtyy -21.5 °C (41 pisaraa) ja myöhemmin tehdyssä kokeessa uusilla pisaroilla (34 kpl) saatiin kuvassa 13b keskiarvoksi -15.7 °C. Jälkimmäisen kokeen pisaroista vain yksi alijäähtyi yhtä voimakkaasti kuin ensimmäisen kokeen keskiarvopisara. Nämä kaksi

mittausta kuvaavat ääripään eroja mittausten välillä. Yleensä erot ovat pienempiä. Kokeet sisältyvät kuvan 12a pisarajakaumaan, jossa on mukana yhteensä 452 pisaraa.



Kuva 13. Alijäähtymisastejakauma pienillä tislatun veden pisaranäytämäärillä. a) 41 pisaraa b) 34 pisaraa alumiinipinnalla jäädytetyille vesipisaroille. Kuvan mittaukset ovat mukana kuvan 12a jakaumassa.

Taulukko 2. Vesipisaroiden alijäähtyminen.

Näyte-olosuhde	N kpl	keskimääräinen kiteytymis- lämpötila °C	keski- poikkeama °C	min. kiteytymis- lämpötila °C	keskiarvo 1 % pienimmistä alijäähtymisasteista °C
Akkuvesi 7 µl (d = 3 mm) - alumiinipinta	452	-18.0	2.1	-25.6	-10.9
Vesijohtovesi 7 µl (d = 3 mm) - alumiinipinta	266	-19.1	1.8	-23.9	-9.2
Akkuvesi 7 µl - vaseliinipinta	311	-22.2	2.0	-30.8	-15.8
-pisarat 20 °C vaseliini pinta	131	-21.6	1.6	-27.0	-17.6
-pisarat 32 °C vaseliinipinta	180	-22.6	2.3	-30.8	-15.7
Akkuvesi 0.3 µl (d=1 mm) vaseliinipinta	52	-27.6	3.8	-33.5	10%: -21.0

4.1.2 Häiriötekijöiden vaikutus vesipisaroiden alijäähtymiseen

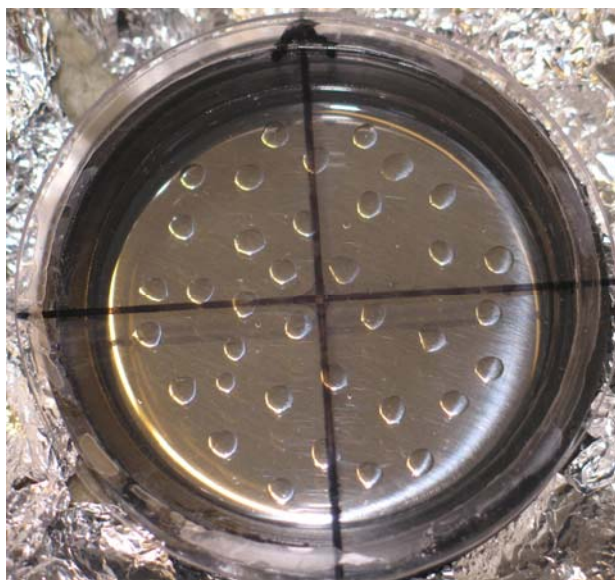
Vaseliini

Taulukosta 2 nähdään, että vaseliinipinnalla 7 μl akkuvesipisarat alijäähtyvät keskimäärin n. 4 °C enemmän kuin alumiinipinnalla. Metallipinta kuten alumiinipinta edistää siis selkeästi kiteytymisen käynnistymistä. Lisäksi tarkasteltiin erikseen pisaroiden asettamista sekä +20 °C että +32 °C vaseliinin päälle. Vaseliinin lämpötilalla saattaa olla merkitystä minkälaisen muodon vesipisara saa asettuessaan vaseliinipinnalle. Kokeiden mukaan lämpimämmälle pinnalla asetuvat pisarat alijäähtyivät paremmin. Ero ei ole kuitenkaan kovin suuri ja jääkin epäselväksi onko tulos tilastollisesti ottaen merkittävää.

Pisarakoolla 0.3 μl alijäähtymisaste vaseliinipinnalla oli keksimäärin -27.6 °C. Selkeä ja voimakas trendi näytekoon ja alijäähtymisasteen välille on siis nähtävissä näistä kokeista sekä vertailemalla pisarakokeita luvun 4.1.3 tehtyihin vesikerroskokeisiin.

Silikoniöljyllä päällystäminen

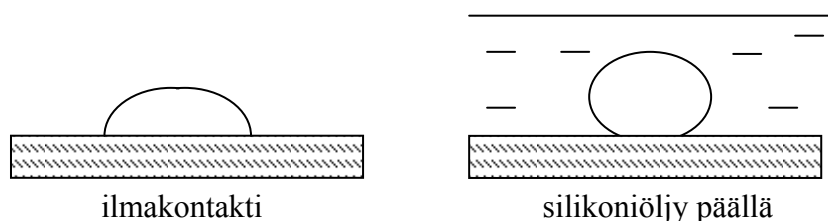
Ympäröivästä ilmasta aiheutuvien häiriötekijöiden vaikutusta on tutkittu ja pyritty ehkäisemään "kuorruttamalla" vesipisarot SIL180 silikoniöljyllä (kuva 14).



Kuva 14. Vesipisarot päällystettyinä silikoniöljyllä SIL180.

Silikoniöljyllä (SIL180) päällystettyinä pisarat alijäähtyvät keskimäärin noin 1 °C enemmän kuin ilman kanssa kontaktissa ollessaan. Kokeiden vertailtavuutta häiritsee

silikoniöljyllä päällystettyjen pisaroiden muodon muutos (kuva 15). Tämä vähentää veden ja alumiinin kontaktipinta-alaa. Tällöin potentiaaliset kiteytymispisteet vähenevät sekä lämmönsiirto pisaraan heikkenee. Pisaroiden yläosassa lämpötila on tällöin silikoniöljyllä päällystetyillä pisaroilla korkeampi kuin ilmakontaktissa olevilla. Nämä ylimääräiset tekijät auttavat "keinotekoisesti" veden alijäähtymistä vesi-metalli rajapinnalla. Kokeiden perusteella voidaan päätellä, että ympäröivän laboratorioilman haittavaikutus kokeisiin on vähäinen tai sitä ei ole ollenkaan. Tämän takia muut kokeet tehtiin pisaroiden ollessa ilmakontaktissa.



Kuva 15. Silikoniöljyllä päällystämisen vaikutus pisaran muotoon ja kontaktiin metallin kanssa.

Hamppukuidut ja alumiinilangat pisaroiden sisällä

Vieraan kiinteän materiaalin vaikutusta veden alijäähtymiseen tutkittiin upottamalla mitattuihin 7 μ l vesipisarioihin vesijohtotivisteenä käytettävästä hampusta irrotettuja kuituja (kuva 16a) sekä harjalämmönvaihtimesta irrotettuja alumiinilangan pätkiä halkaisijaltaan $d = 0.25$ mm (kuva 16b).

Alumiiniharjalangat asetettiin juuri mitattujen vesipisaroiden kanssa kosketukseen siten että lankojen kärki upposi pisaran sisään. Lankojen asetteluun liittyy paljon sattumanvaraisuutta. Lankojen päät eivät esim. välttämättä ole pisaran sisällä jäähdytyspinnalla vaan vähän irti siitä. Tällöin lanka tai sen pää ei ole pisaran kylmimmässä pisteessä. Lisäksi on huomattava että langat olivat kaikki enemmän tai vähemmän vääntyneitä ja upotuspituus pisaran sisällä oli 1-3 mm. Vesipisaran muoto saattoi joidenkin pisaroiden osalta hieman muuttua langan upottamisen myötä. Ennen koetta lankoja pidettiin 10 min etanolin sisällä.

Kuitujen havaittiin vähentävän alijäähtymistä keskimäärin 3 °C ja alumiinilangat alensivat alijäähtymisastetta keskimäärin 2 °C. Kovin merkittävästi eivät näinkään suuret häiriötekijät vaikuttaneet siis pisaroiden alijäähtymiseen. Merkittävin vaikutus voidaan havaita vähiten alijäähtyvien (10%) pisaroiden alijäähtymisasteessa, joka putosi alumiinilankojen johdosta 5 °C. Näytekokoa suurennettaessa alumiinilankojen alijäähtymisastetta alentava vaikutus siis kasvaa, kun taas hamppukuiduilla ei tätä vaikutusta taulukon 3 mukaisten tulosten perusteella ole ennustettavissa.

Kokeiden määrä tässä kohtaa on varsin pieni. Alumiinilankojen vaikutuksen merkittävyyden varmentamisen kannalta kokeita olisi syytä tehdä huomattavasti lisää. Samalla olisi syytä kiinnittää huomioita lankojen ja alumiinikiekon väliseen

kontaktiin, jotta varmistetaan etteivät langat toimi lämpöä pisaroiden sisältä poistavina ripoina.



Kuva 16. Kiteytymisen käynnistymistä edistäviä häiriötekijöitä. a) hamppukuituja, b) alumiinilanganpätkiä.

Taulukko 3. Muutos vesipisaroiden keskimääräisessä alijäähtymisasteessa ja 10% huonoimmin alijäähtyvien pisaroiden alijäähtymisasteessa. Vertailu kohdistuu kokeisiin, joissa on mitattu 7 mikrolitran näyte alumiinipinnalla ilman ollessa kosketuksissa pisaroiden yläpintaan ja jäähditysnopeus oli n. $-5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$

MUUTOS KOEOLOSUHTEISSA	pisaroiden lukumäärä	muutos keskimääräisessä alijäähtymisasteessa $^{\circ}\text{C}$	alijäähtymisasteen muutos 10% vähiten alijäähtyvissä pisaroissa $^{\circ}\text{C}$
silikoniöljy pisaroiden päällä	140	+1	+1
pisaroiden sisälle asetettu alumiinilangan ($d=0.25\text{ mm}$) kärki	31	-2	-5
pisaroissa hamppukuituja	34	-3	-2
jäähdytys 1/10- nopeudella	46	-1	-1

4.1.3 Jäähdytysnopeus

Jäähdytysnopeuden laskemista arvosta $-5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ arvoon $-0.5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ vaikutusta kokeiltiin 7 mikrolitran pisaroihin. Hitaammalla jäähdytysnopeudella oli havaittavissa yhden asteen alenema alijäähtymisasteessa verrattuna nopeampaan jäähdytykseen. Sama alenema havaittiin myös vertailtaessa erikseen huonoimmin alijäähtyviä pisaroita. Jäähdytysnopeuden muuttamisella suhteessa 1/10 on pieni, mutta ei kovin merkittävä vaikutus alijäähtymiseen.

Aiemmissa tutkimuksissa jäähdytysnopeuden vaikutuksesta alijäähtymiseen löytyy kirjallisuudesta ristiriitaisia tuloksia. Tutkimusten [5-7] mukaan jäähdytysnopeudella ei ole vaikutusta veden kiteytymiseen. Tutkimuksissa vedelle [8-9] ja eräille suolahydraateille [10] on sensijaan todettu nesteiden alijäähtyvän voimakkaammin jäähdytysnopeuden kasvaessa. Näitä tuloksia voidaan perustella sillä, että mitä nopeammin jäähdytys tehdään sitä lyhyemmän ajan näytteiden tarvitsee olla alijäähtyneessä tilassa. Todennäköisyys kriittisen ydinkoon muodostumiseen ja täten kiteytymisen käynnistymisen on tällöin alhaisempi. Edellisten tutkimusten lisäksi on havaittu, että vesi 0.5 litran muovipulloissa [11] ja suurikokoiset näytteet eräitä PCM materiaaleja [12] alijäähtyvät sitä huonommin mitä nopeampi jäähdytys on. Nämä havainnot on saatu tutkimuksiin [5-10] nähden huomattavasti suuremmalla näytekoolla.

4.1.4 Vesikerroksen alijäähtyminen alumiinipinnalla

Jäähdytystankomodiuulin alumiinipinnalle asetettiin $4.5 \pm 0.5\text{ ml}$ vesinäytteitä. Vesinäytteet peittävät tällöin koko alumiinipinnan ja ulottuvat mittauslaitteen reunoille asti alumiinin ja POM-muovin rajapintaan muodostaen keskimäärin 1.6 mm paksuisen kerroksen. Kaikki testit videoitiin ja kiteytymiskohdat pyrittiin paikantamaan.

Kiteytymisrintaman etenemisnopeus ja kiteytymispisteet

Videokuvien perusteella voidaan sanoa:

- Kiteytymisrintama etenee nopeudella n. 10–30 cm/s. Nopeus riippuu erityisesti alijäähtymisasteesta. Mittaukseen liittyy myös melko suurta epätarkkuutta. Pienillä alijäähtymisasteilla nopeus on alhaisempi. Nopeuden määrittämistä saattaa haitata kiteytymisen käynnistyessä syntyvä lämpöimpulssi, joka etenee alumiinissa suurella nopeudella saattaen muuttaa kiteytymättömän vesi-alumiini pinnan pintalämpötilaa. Videoista on nähtävissä että kiteytyminen etenee aluksi nopeasti, hidastuen sitten jonkin verran.
- Kiteytymiskohdan tarkka määrittäminen ei onnistu ilman suurnopeuskameraa, sillä tavallinen videokamera ottaa n. 15 kuvaa/s, joten pahimmillaan ensimmäisessä kuvassa kiteytyminen on voinut edetä jo $30 / 15 = 2\text{ cm}$.
- Videokuvien perusteella kiteytyminen näyttäisi kuitenkin käynnistyvän alumiini-POM rajapinnalta tai sen tuntumasta, ellei rajapintaa eroteta esim.

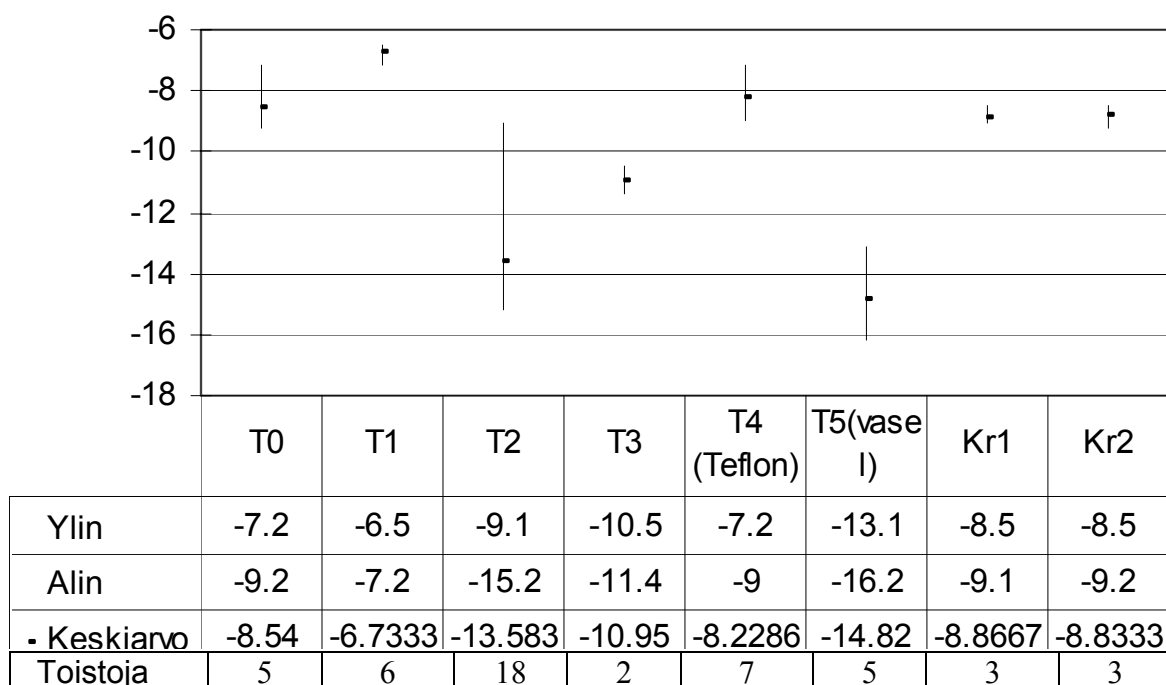
vaseliinilla. Vaseliini(huulirasva) käsitellyissä kokeissa (5 kpl toistokokeita) kiteytyminen käynnistyi reunoilta pois olevilta kahdelta eri alueelta. Tästä johtuen ainoastaan kokeita, joissa on reuna käsitelty vaseliinilla voidaan tarkkaan ottaen käsitellä alumiinipinnan aiheuttamana kiteytymisenä.

- Kokeissa, joissa reunat käsiteltiin teflon suihkeella, kiteytyminen tapahtui reunalta käsin.

Alijäähtymisaste

Kuvassa 17 on esitetty 8 eri näytteellä tehdyt tulokset. Kokeita toistettiin eri näytteillä 2-18 kertaa. Kuvan pystyviivojen ääripäät kuvaavat kiteytymisen käynnistymisen minimi- ja maksimilämpötilaa kullakin näytteellä ja piste koesarjojen keskiarvoa. Koemäärät ovat pieniä alijäähtymisilmiöön liittyvän satunnaisuuden huomioon ottaen. Mikäli nämä satunnaisuudet eivät merkittävästi vääristä tuloksia, voidaan kuvasta 17 päätellä:

- kiteytymislämpötila vaihtelee melko paljon näytteiden välillä
- yhdellä näytteellä (T2) toistokokeet poikkesivat keskimäärin toisistaan huomattavasti
- reunan käsitteleminen vaseliinilla näyttäisi edistävän alijäähtymistä kun taas reunan käsitteleminen teflon suihkeella ei havaittu selkeää vaikutusta
- vesijohtovesinäytteet (Kr1 ja Kr2) alijäähtyvät keskimäärin 1.1 °C vähemmän kuin vastaavat akkuveden näytteet



Kuva 17. Eri näytteiden kiteytymislämpötilojen ylä- ja alarajat (pystyviivojen ääripäät) sekä keskiarvolämpötila (piste). T= tislattu vesi (akkuvesi), Kr = kraanavesi, Teflon = alumiinin ja POM-muovin rajapinta käsitelty teflon suihkeella, vasel = alumiinin ja POM-muovin rajapinta käsitelty vaseliinilla

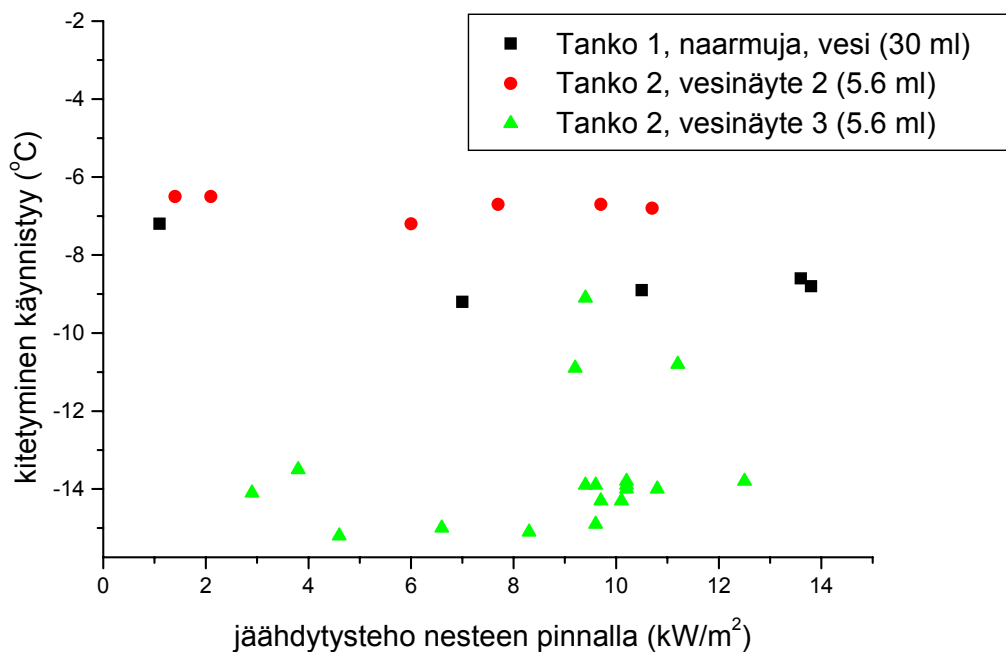
4.1.5 Jäähdytysteho

Vesikerroksen ja alumiinin rajapinnalle kohdistuva jäähdytysteho kiteytymishetkellä määritettiin mittauksiin ja ajasta riippuvan 1-d lämpötilakentän laskennalliseen määrittämiseen perustuen. Yksityiskohdat on esitetty luvussa 3.5.

Mittauksilla haluttiin mm. selvittää aiemmassa luvussa esitettyjä ristiriitaisuuksia jäähdytysnopeuden vaikutuksesta alijäähtymiseen. Jäähdytysnopeus ($\frac{\partial T}{\partial t}$) ja jäähdytysteho q eivät ole keskenään sama asia, mutta ovat kuitenkin toisiinsa verrannollisia, eli yhtälöiden (6-7) mukaan $\frac{\partial T}{\partial t} \propto \frac{\partial q}{\partial z}$.

Jäähdytysnopeus on siis verrannollinen jäähdytystehon gradienttiin eli tällöin lämpötilan toiseen derivaattaan ($\frac{\partial T}{\partial t} \propto \frac{\partial^2 T}{\partial z^2}$). Kirjallisuudesta ei löytynyt aiempia tutkimuksia missä on mitattu nimenomaan lämpövirran q vaikutusta alijäähtymiseen.

Näyte 1 on oli kooltaan 30 ml ja alumiinitanko oli jonkin verran naarmuuntunut. Näytteet 2-3 olivat kooltaan 5.6 ml ja ne mitattiin kiillotetulla alumiinitangolla. Näyte 3 kiteytyi kolmen mittauksen osalta muita mittauksia selvästi korkeammassa lämpötilassa jäähdytystehon 10 kW/m^2 ympärillä (kuva 18). Mitä selkeää trendiä jäähdytystehon ja kiteytymislämpötilan välille ei kuitenkaan kuvasta 18 ilmene jäähdytystehon vaihdellessa välillä $1\text{--}14 \text{ kW/m}^2$. Näiden tulosten luotettavuutta heikentää veden mahdollinen kiteytyminen laitteiston reuna-alueelta.

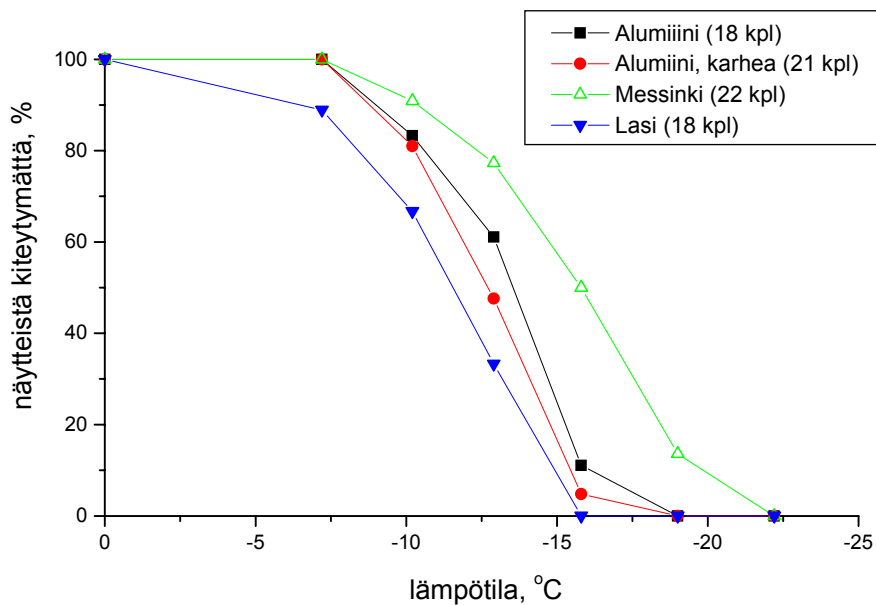


Kuva 18. Vesi-alumiini rajapinnalle kohdistuvan jäähdytystehon vaikutus alijäähtymiseen.

4.1.6 Eri metallipinnat ja pinnan karheuden vaikutus

Kapselikokeet

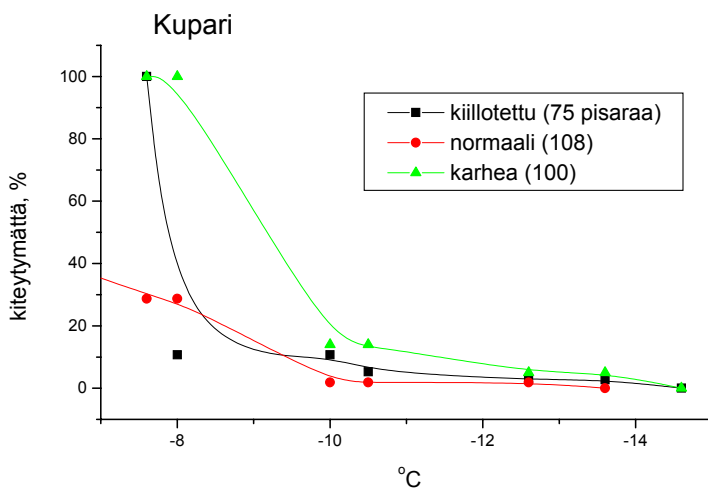
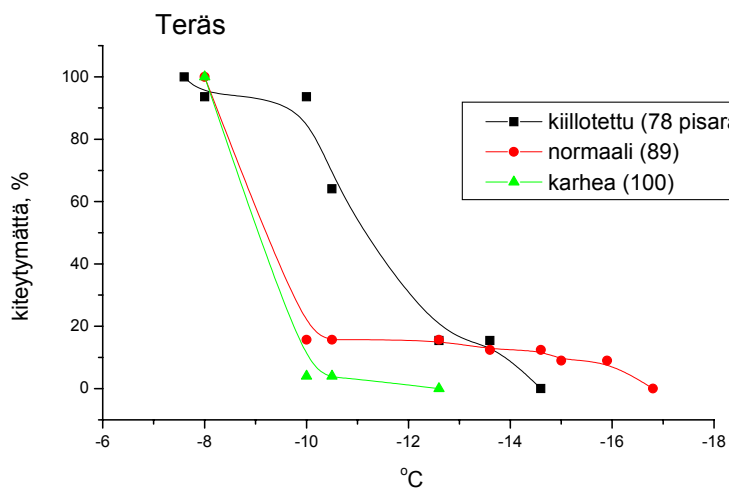
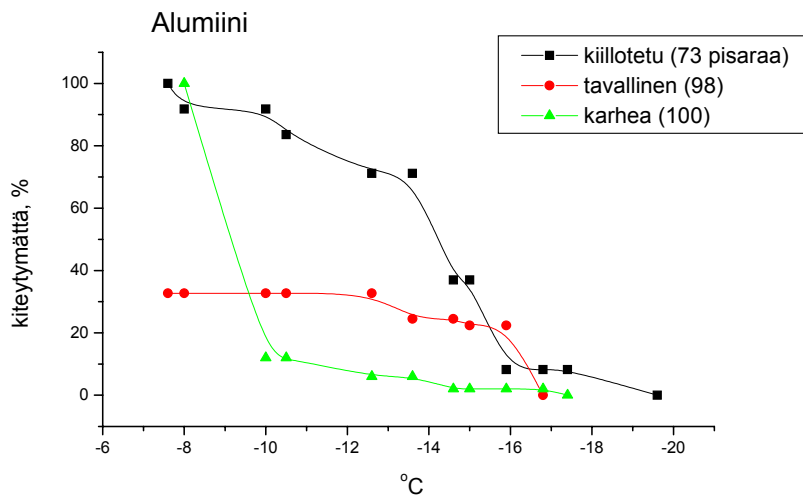
Vedellä täytetyt kapselit asetettiin kylmähuoneeseen, jonka lämpötilaa laskettiin nopeudella 3 °C/h. Kukin näyte on kooltaan n. 1.6 ml. Kuvassa 19 esitettyjen tulosten perusteella pintamateriaalilla on merkitystä veden alijäähtymiseen. Messinkisissä kapseleissa vesi alijäähtyi voimakkaimmin kun lasissa kaikkein huonoimmin. Alumiinipinnan karhentaminen näyttäisi hieman vähentävän veden alijäähtymistä. Alhaisen mittaustarkkuuden ja näytteiden pienen määrän takia ei voida kuitenkaan varmuudella päätellä onko pinnan karhentamisella merkitystä.



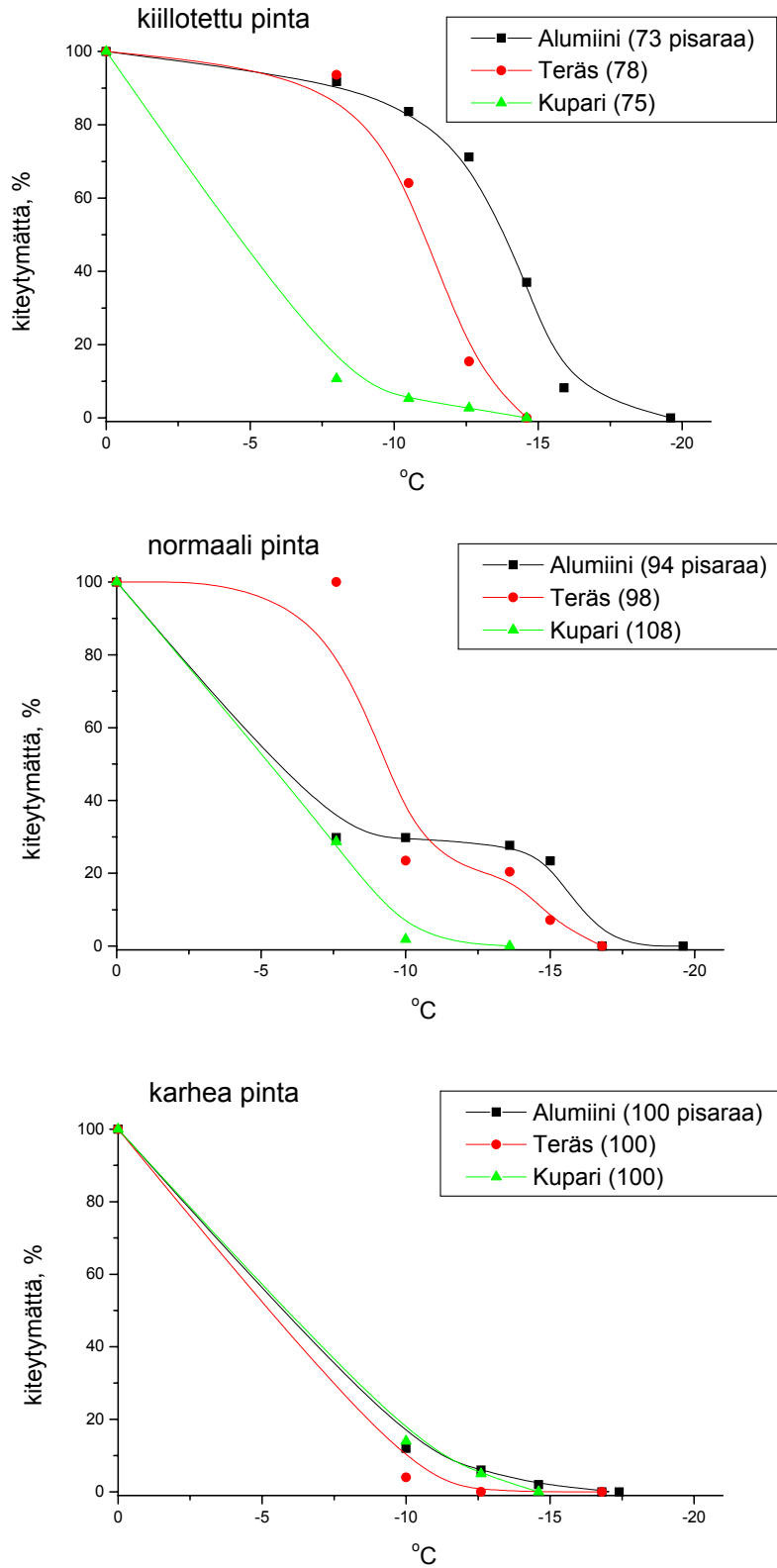
Kuva 19. Tislattun veden alijäähtyminen kapseleissa.

Veden pisarakokeet levyillä ilmajähdytyksellä

Metallipinojen vaikutusta veden alijäähtymiseen tutkittiin myös levykokeilla (katso luku 3.1.2), joissa eri materiaaleista ja karheusasteisille metallileville asetettiin keskimäärin n. 70 µl vesipisaroita (d=6.5 mm). Tulosten perusteella (kuvat 20-21) alumiini- ja ruostumattoman teräksen päällä vesipisarot alijäähtyvät paremmin sileillä pinnoilla kuin karheilla. Tämä vahvistanee alumiinikapseleilla havaitut tulokset pinnan karheuden vaikutuksesta, katso kuva 19. Kuparipinnalla sen sijaan yllättäen vesi alijäähtyi voimakkaimmin karheilla pinnoilla. Kuparipinnalla vesi jäähtyi huonommin kuin alumiini tai teräspinnalla. Vesi jäähtyi kaikkein eniten kiillotetulla alumiinipinnalla. Hiekkapuhalletuilla pinnoille erot eri metallien välillä olivat sen



Kuva 20. Vesipisaroiden ($d=6.5$ mm) kiteytymislämpötilat pinnan eri karheusasteilla.



Kuva 21. Vesipisaroiden ($d=6.5$ mm) kiteytymislämpötilat eri metallipinnoilla. Kuvat 20 ja 21 sisältävät samat mittauspisteet.

verran vähäisiä, ettei mittaustarkkuuden puitteissa voida varmuudella sanoa syntyikö karheiden metallien välille eroa. Hiekkapuhallettujen pintojen vertailtavuutta toisiinsa nähden heikentää se, että kovemmillä metalleilla kuten teräksellä puhallus ei vaikuta yhtä voimakkaasti pintaa muokkaavasti kuin esim. alumiinilla.

4.1.7 Suurimmat alijäähtymisasteet vedelle

Kokeissa ei tarkoitushakuisesti tähdätty maksimaaliseen alijäähtymiseen. Seuraavassa on kuitenkin esitetty korkeimpia kokeissa havaittuja arvoja.

Matalin 1 mm halkaisijaltaan oleva pisara säilyi nesteenä $-33.5\text{ }^{\circ}\text{C}$ lämpötilaan asti. Toisinaan kokeissa syntyi vahingossa muutamia hyvin pieniä pisaroita, joiden kiteytymistä kykeni seuraamaan vain suurennuslasin avulla. Eräs tällainen pisara kiteytyi vaseliinin päällä vasta $-35\text{ }^{\circ}\text{C}$ lämpötilassa. Pisanan koko oli muutamia satoja mikrometrejä. Tämä oli matalin kokeissa havaittu kiteytymislämpötila. Tekemällä kokeita suurella määrällä tällaisia hyvin pieniä pisaroita ja käyttämällä kokeissa käytettyyn nähden huomattavasti suurempia jäähdytysnopeuksia (kokeissa käytetyn laitteiston jäähdytysnopeus laskee $-25\text{ }^{\circ}\text{C}$ jälkeen merkittävästi, jolloin pisarat $-35\text{ }^{\circ}\text{C}$ lämpötilassa joutuvat pysymään alijäähtyneinä pitkiä aikoja) pystyttäneen käytetylläkin tekniikalla alentamaan alijäähtymistä joitakin asteita alaspäin. Matalimpana lämpötilana, jossa vesi voi säilyä ilmakehän paineessa nesteenä, pidetään lämpötilaa $-41\text{ }^{\circ}\text{C}$ [13].

4.2 Natriumasetaatitrihydraatti $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

4.2.1 Kiteytymislämpötila

Natriumasetaatitrihydraatin (SAT) kiteytymislämpötila laskee veden lisäyksen myötä (taulukko 4). Mitä enemmän vettä lisätään sitä suurempaa vaihtelua syntyy mitattujen kiteytymislämpötilojen välille. Tämä johtunee kiteytymisessä tapahtuvasta vesi- ja suolafaasi erottumisesta toisistaan. Metallilastujen läsnäolon 80 m% SAT-seoksessa havaittiin alentavan kiteytymislämpötilaa merkittävästi. Sen sijaan 100 m% yhdisteelle tätä ei havaittu. Kenties metallipinnat edistävät faasienerottumista.

4.2.2 Säilyminen alijäähtyneenä 10 ml borosilikaatti-lasiastioissa

Lämpötilassa $+23\text{ }^{\circ}\text{C}$

Natriumasetaatitrihydraatista valmistettiin 10 ml näytteitä borosilikaatti-lasiastioihin ja sulan näytteen jäähtyä n. $23\text{ }^{\circ}\text{C}$ lämpötilaan. Näytteiden annettiin olla häiriöttömässä tilassa ja niistä laskettiin aika-ajoin itsestään kiteytyneiden näytteiden osuus. Kiteytymislämpötilaksi (tai tarkemmin peritektiseksi pisteeksi) on kirjallisuudessa esitetty 100 m% SAT:lle arvo $58\text{ }^{\circ}\text{C}$ [14], joten tässä tapauksessa neste on $35\text{ }^{\circ}\text{C}$ alijäähtyneessä tilassa. Koska veden lisääminen vaikuttaa seoksen faasimuutoslämpötilaan, on seosten alijäähtymisaste erisuuruinen eri lisäveden määrillä. Faasienerottumista estäviä kemikaaleja ei tässä vaiheessa ollut käytössä.

Taulukossa 4 on esitetty eri seosten säilyminen alijäähtyneessä tilassa ja kiteytymislämpötila. Ilman veden lisäystä vain 30% näytteistä säilyi vuorokauden alijäähtyneenä ja yksikään näyte ei säilynyt viikkoa. Sen sijaan jo 10% veden lisäyksellä pääosa näytteistä säilyy yli viikon alijäähtyneenä. Veden lisäämisen avulla SAT säilyy alijäähtyneenä huomattavan pitkään: Seossuhteella 80% kaikki tutkittavat näytteet säilyivät vuoden alijäähtyneenä ja vasta 1½ vuoden kohdalla havaittiin yhden näytteen kiteytyneen itsestään.

Taulukko 4. Natriumasetaattitrihydraatin (10 ml) säilyminen alijäähtyneenä neseenä 23 °C lämpötilassa borosilikaatti-lasiastioissa. Faasiin erottumista estäviä kemikaaleja yms. ei ole käytetty. M=mittaus, K=kirjallisuus [14-16].

SAT osuus massa-%	näytteitä kpl	näytteistä säilynyt kiteytymättä				kiteytymis- lämpötila °C
		>1 vrk	>1vko	>12kk	>20kk	
100 %	15	30%	0%			K: 58 M: 57-58
90 %	28	96%	89%			K: 54.5 M:56-57
80 %	23	96 %	96%			M:47-50
80 %	6	100%	100%	100%	83%	
70 %	3	100%	100%			M:32-45
60 %	11	100%				K: 31.5 M: 25.5
50 %	4	100%	100%			K:40.5 M:<23
100% seos alumiini- lastuissa	2	50%				M:56
100% seos rosteri- lastuissa	1	100%				M:57
80% seos alumiini – lastuissa	6	100%				M: 34-45
80% seos rosteri- lastuissa	6	83%				M: 32-46

SAT pakkasessa

Kooltaan 10 ml 80% ja 90% seoksia laitettiin borosilikaatti-lasiastioihin $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$ lämpötilaan. Lämpötilaa laskettiin viikon välein 5 astetta. Alijäähtyneenä säilyneiden näytteiden määrä määritettiin jokaisen viikon jälkeen. Kokeen kokonaiskesto oli 5 viikkoa. Veden lisäksi muita yhdisteitä ei lisätty seokseen. Taulukossa 5 esitettyjen tulosten perusteella nähdään, että SAT sietää merkittävän suurta alijäähtymistä, jolloin sen sovellutuspotentiaali kylmissä olosuhteissa on hyvä.

Taulukko 5. Natriumasetaatitrihydraatin säilyminen alijäähtyneenä nesteinä pakkasella borosilikaatti-lasiastioissa. Näytteet olivat ensin viikon $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$ lämpötilassa, jonka jälkeen lämpötilaa laskettu aina 5 astetta viikon välein. Näytteiden koko 10 ml.

seos (massa-%)	näytteitä kpl	näytteistä säilynyt kiteytymättä 7 vrk %				
		$-5\text{ }^{\circ}\text{C}$	$-10\text{ }^{\circ}\text{C}$	$-15\text{ }^{\circ}\text{C}$	$-20\text{ }^{\circ}\text{C}$	$-25\text{ }^{\circ}\text{C}$
90	8	100	100	100	88	38
80	10	100	100	100	90	80

4.2.3 Suuren näytteen alijäähtyttäminen

Borosilikaatti-lasiastioihin laitettiin kolme 1.5 kg näytettä 90 m% SAT. Näytteet sulatettiin ja annettiin alijäähtyä lämpötilaan $23\text{ }^{\circ}\text{C}$. Kaikki näytteet säilyivät 8 tuntia kiteytymättä. Yksi näytteistä asetettiin $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$ lämpötilaan, jossa se säilyi kiteytymättä ainakin 3h, mutta kiteytyi jossain vaiheessa yön aikana.

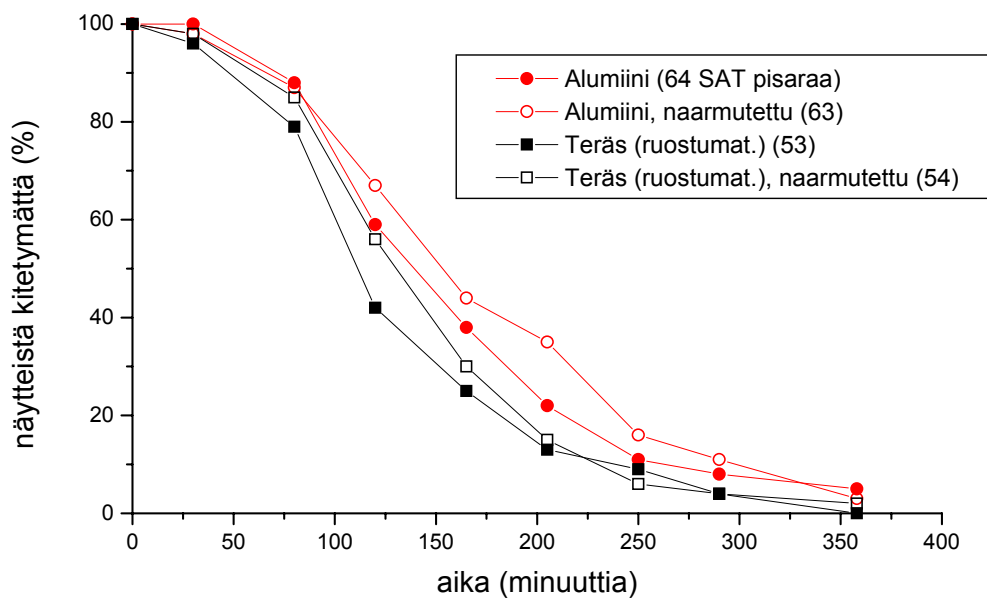
Lisäksi kokeiltiin seosta 89% SAT, 10% H_2O , 1% CMC. Näytettä (1.5 kg) pidettiin lasiastiasissa $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$ asteessa 2 päivää ilman kiteytymisen käynnistymistä.

4.2.4 Metallipinnat ja niiden naarmuttamisen vaikutus

Suolahydraatit aiheuttavat korroosiota suurimmalle osalle metalleista. Tämä takia suolahydraattitutkimuksissa saadaan vain rajoitetusta vertailevaa aineistoa eri metallipinnoista. SAT:n osalta voidaan tutkia lähinnä alumiinia ja ruostumatonta terästä.

Sulaa SAT 98%-seosta tiputettiin $22\text{ }^{\circ}\text{C}$ alumiini- ja teräslevyille, jossa SAT alijäähtyi nopeasti $22\text{ }^{\circ}\text{C}$ lämpötilaan. Muodostuneet pisarat olivat keskimäärin halkaisijaltaan n. 4 mm. Levyt peitettiin läpinäkyvillä kansilla ja asetettiin kylmähuoneeseen (katso koemenetelmistä tarkemmin luvussa 3.1.3).

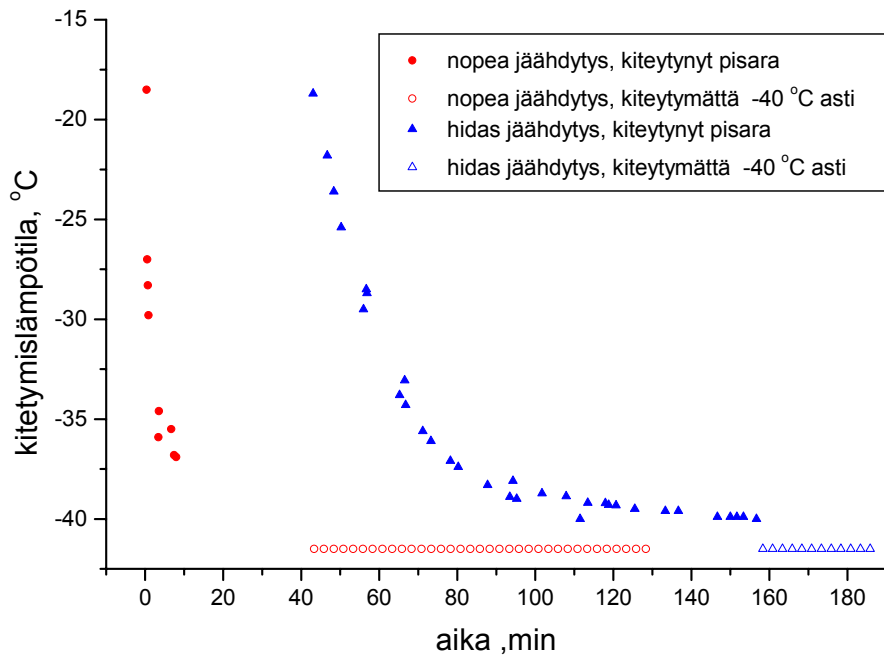
Kuvassa 22 on esitetty SAT-pisaroiden säilyminen alijäähtyneenä $-29\text{ }^{\circ}\text{C}$ lämpötilassa. Tulosten perusteella kiteytyminen käynnistyy jonkin verran todennäköisemmin teräs- kuin alumiinipinnalla. Kiteytyminen käynnistyi hieman aikaisemmin sileällä alumiinipinnalla kuin naarmutetulla pinnalla. Tulos on hieman yllättävä sillä usein arvellaan erilaisten pinnan epäsäännöllisyyksien nostavan kiteytymisen käynnistymisen todennäköisyyttä. Tuloksia olisi syytä vielä toistaa varmuuden saamiseksi. Vertailemalla suuren koemäärien kiteytymislämpötilajakaumia naarmutetuille ja naarmuttamattomille pinnoille saattaisi esim. aikaisemmin kiteytyvien pisaroiden määrässä havaita tilastollisesti merkittäviä eroja. Mittausten perusteella voidaan joka tapauksessa sanoa, ettei naarmuilla, sellaisena kuin ne olivat tarkasteltavilla levyillä, ole keskimäärin pisaroiden kiteytymiselle suurta merkitystä.



Kuva 22. Pinnan naarmuttamisen vaikutus 98 m% natriumasetatitrihydraatin säilymiseen alijäähtyneenä $-29\text{ }^{\circ}\text{C}$ lämpötilassa.

4.2.5 Jäähdytysnopeuden vaikutus alijäähtymiseen

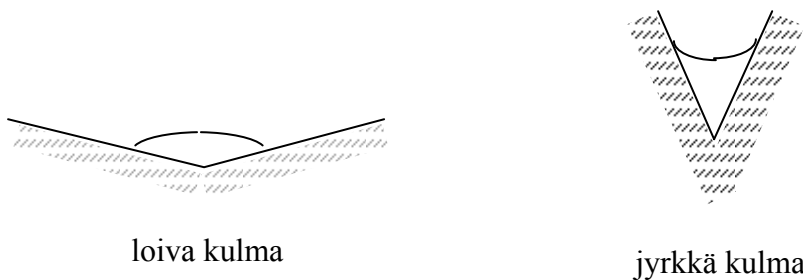
Jäähdytysnopeuden vaikutusta halkaisijaltaan 6 mm 100 m% SAT pisaroiden alijäähtymistä alumiinipinnalla tutkittiin jäähdytyskiekkomodulin avulla. Laitteiston jäähdytysteho pysyy hyvin vakiona aina $-25\text{ }^{\circ}\text{C}$ asti, mutta sen jälkeen alkaa teho hiipua. Kokeissa käytettiin kahta toisistaan hyvin erilaista jäähdytysnopeutta. Kun lämpötila saavutti arvon $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ koe keskeytettiin ja kiteytymättömien näytteiden määrä laskettiin. Kuvassa 23 on esitetty koetulokset. Jokainen kuvan "värillä täytetty" symboli kuvaa yhden pisaran kiteytymishetkeä ja vastaavaa lämpötilaa, josta kiteytyminen käynnistyy. Ontot symbolit kuvaavat pisaroita, jotka eivät kiteytyneet kokeen aikana. Kuvasta nähdään, että nopealla jäähdytyksellä SAT-pisarot pysyvät kiteytymättä selkeästi paremmin kuin hitaalla nopeudella: nopeammalla jäähdytyksellä säilyi kiteytymättä 77 % pisaroista kun taas vastaava luku hitaammalla jäähdytyksellä oli 27%.



Kuva 23. Jäähdytysnopeuden vaikutus natriumasetaatitrihydraatin alijäähtymiseen.

4.2.6 Pinnan kaarevuuden vaikutus

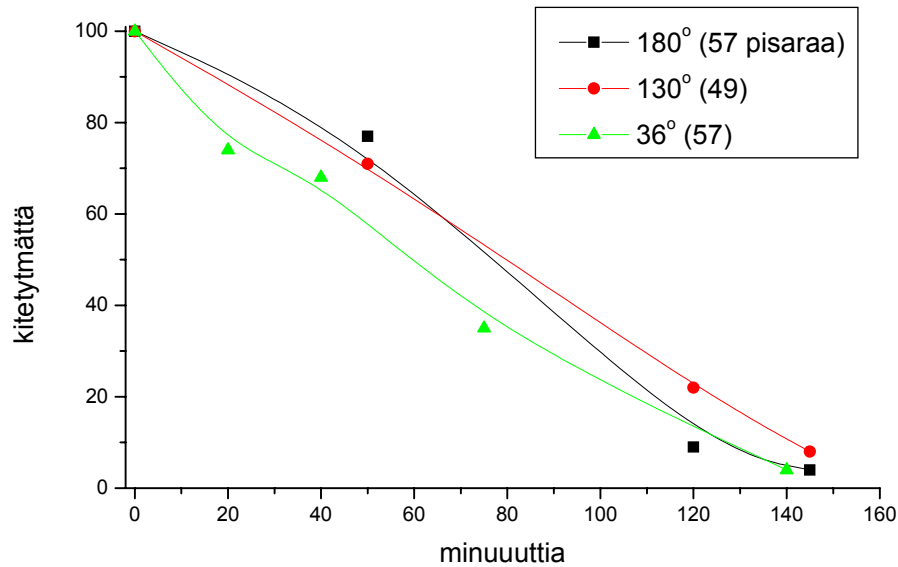
Nestepinnan kaarevuuden vaikutusta tutkittiin kuvan 8 mukaisilla alumiiniurilla. Pisaroiden alijäähtyminen mitattiin ensin ohuella alumiinilevyllä (kulma 180°). Sen jälkeen levyä taivutettiin ensin 130° asteen kulmaan ja sitten 36° asteen kulmaan. Loivalla kulmalla pisaran yläpinta saa kuperan muodon aiheuttaen pisaran sisälle ympäristöä suuremman paineen. Riittävän jyrkällä kulmalla nesteen yläpinta voi saada koveran muodon, jolloin puolestaan pinnan sisällä paine on alhaisempi kuin ympäristössä.



Kuva 24. Pisaran mahdollinen asettuminen erilaisille kaltevuuskulmilla.

Koetuloksia tarkasteltaessa on huomattava, että pisarat asettuvat käytettäviin uriin kuvan 24 mukaisella tavalla vain uran leveyssuunnassa. Esim. jyrkimmällä, kuvan 24 mukaisella kulmalla näytteistä tulee kapeita ja pitkiä kun taas tasaisella alustalla muoto on lähempänä puolipalloa.

Kuvassa 25 on esitetty 100% SAT pisaroilla mitatut alijäähtymiskokeet $-29\text{ }^{\circ}\text{C}$ lämpötilassa. Tasaisella vaakapinnalla (180°) ja 130° kulmalla ei koetulosten perusteella synny merkittävää eroa. Sen sijaan kapealla 36° kulmalla pisarat säilyivät alijäähtyneenä lyhyemmän aikaa kuin muilla kulmilla.



Kuva 25. Kourun kallistuskulman vaikutus natriumasetatitrihydraatin alijäähtymiseen.

4.2.7 Kiteytymisrintaman etenemisnopeus

Lämpötilassa $22\text{ }^{\circ}\text{C}$ SAT kiteytymisrintaman nopeudeksi mitattiin 0.5 cm/s . Lämmönvaihdinmittauksissa [4] havaittiin nopeuden vaihtelevan välillä $0.2\text{...}0.6\text{ cm/s}$, kun kiteytymisen käynnistymislämpötila vaihteli välillä $40\text{ }^{\circ}\text{C}\text{...}12\text{ }^{\circ}\text{C}$. CMC:lla oli vain vähäinen vaikutus kiteytymisnopeuteen. Matalammilla alijäähtymisasteilla kiteytyminen ei etene yhtenäisenä rintamana vaan nesteeseen syntyy aluksi äkillisesti joko tasomaisia tai puikkomaisia kiteytyneitä alueita (dendriittejä).

Voimakkaasti alijäähtyneillä pisaroilla havaittiin mielenkiintoinen ilmiö. Nopeus oli kiteytymisen käynnistyessä poikkeuksellisen hidasta ja sitten se kiihtyi äkillisesti noin 100-kertaiseksi. Tämä ilmiö on selvimmän näkyvillä lähellä $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$:een alijäähtyneillä pisaroilla. Kyse voi olla vesi- ja suolamolekyylien vuorovaikutukseen liittyvistä tekijöistä, kiteytymismekanismien muuttumisesta (termisesti- vs. kineettisesti kontrolloitu), muutoksesta kiteiden suosimassa kasvusuunnassa tai kiteytymisen aikaansaaman lämpöpulssin etenemisestä nopeammin kuin kiteen kasvunopeus. Metallipinnassa nopeasti etenevä lämpöpulssi saattaisi esilämmittää alijäähtyneen sulamattoman osan, jolloin kiteen kasvunopeus kykenee kasvamaan (katso esim. kuva 36 lämpötilan vaikutuksesta ksylitoliin kiteytymisnopeuteen).

Lähteen [4] mukaan on SAT:lle $c_p = 3.0 \text{ kJ/kg}$ ja $l = 260 \text{ kJ/kg}$. Yhtälöstä 1 saadaan näillä arvoilla *hyperjäähdytymisen rajaksi* ($X=1$) alijäähtymisaste $\Delta T = 87 \text{ }^\circ\text{C}$. Koska $T_m = 58 \text{ }^\circ\text{C}$, saadaan hyperjäähdytymisalueeksi $T < -29 \text{ }^\circ\text{C}$. Lämpötilassa $-40 \text{ }^\circ\text{C}$ on SAT siis luultavasti hyperjäähdytyneellä alueella. Aivan varma tästä ei kuitenkaan voi olla, sillä yllä esitetty c_p arvo on annettu lämpötilassa $+58 \text{ }^\circ\text{C}$ eikä yhdisteen ominaislämmön lämpötilariippuvuutta voimakkaasti alijäähtyneessä tilassa tunneta.

4.2.8 Alijäähdytymisen vaikutus suolahydraatin faasien erottumiseen ja kokeissa havaittavaan piikkilämpötilaan

Tässä luvussa tutkitaan miten suolahydraatin sisälle sen kiteytymisessä muodostuva lämpötilajakauma kehittyy. Mittauksilla pyritään selvittämään miten lämpötilamittauksista voidaan havaita suola- ja vesifaasin erottumisen toisistaan. Tuloksia voidaan hyödyntää esim. analysoitaessa suolahydraateilla tehtyjä lämmönvaihdon-mittauksia. Yksityiskohtaisemmat tulokset ja täydelliset mittauskäyrät on esitetty lähteessä [17].

Termillä "*piikkilämpötila*" tarkoitetaan seuraavassa sitä korkeinta lämpötilaa, jonka lämpötila-anturi rekisteröi, kun lämpötila nesteen kiteytyessä kohoaa. Mikäli seoksessa tapahtuu faasien erottumista, kemiallisia reaktioita tai mikäli kiteytymien tapahtuu voimakkaasti epäadiabaattisissa olosuhteissa, voi mitattu piikkilämpötila poiketa selkeästi yhdisteen kiteytymislämpötilasta.

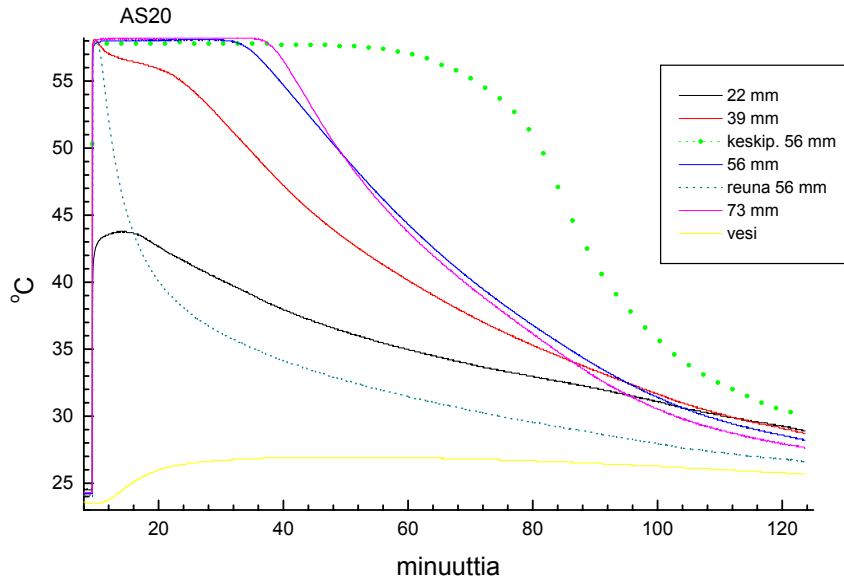
Koejärjestelyt

SAT-näytteet sulatettiin ja alijäädytettiin suljetussa borosilikaatti-lasiastiassa. Näytteiden annetaan jäähtyä viileässä vesihauteessa alijäähtyneeseen tilaan. Kun haluttu alijäähtymisaste saavutettiin, kiteytettiin SAT koskettamalla näytteen yläpintaa kiteitä sisältävällä metallilangalla. Lämpötilan kehittyminen mitattiin eri vaaka- ja pystysuuntaisissa pisteissä. Kokeissa käytettiin 90 m% SAT seosta sekä tutkittiin faasien erottumista estävän kemikaalin (carboxymethylcellulose, sodium salt = CMC) vaikutusta lämpötilajakaumaan. Mittaukset suoritettiin erisuuruisia alijäähtymisasteita käyttämällä. Lämpötilat mitattiin Pt-anturilla kalibroiduilla puikkomaisilla K-tyypin antureilla. Tutkimuksessa mitattiin seuraavia tilanteita:

1. Jakauma vaakasuunnassa : SAT-näytteiden korkeus oli 35 mm ja astian halkaisija 85 mm. Mittauspisteet (6 kpl) sijoitettiin eri etäisyyksille astian reunasta näytteen puolivälin korkeudelle.
2. Jakauma pystysuunnassa: Näytteen korkeus oli 93 mm. Mittauspisteet sijoitettiin seuraavasti:
 - 1 piste 1 mm astian reunalta syvyydellä 56 mm
 - 1 piste astian keskellä syvyydellä 56 mm
 - 4 pistettä 15 mm etäisyydellä reunasta korkeuksilla: 22 mm, 39 mm, 56 mm ja 73 mm.

Mittaustulokset

Kuvassa 26 on esitetty yhden pystysuoramittauksen lämpötilakäyrät. Kiteytyminen on käynnistetty lämpötilassa 24 °C. Lämpötilat kohoavat kiteytyksen käynnistyksessä lähelle 58 °C lämpötilaa paitsi ylimpänä sijainneessa mittauspisteessä piikkilämpötila jää noin 14 °C alemmas. Tämä indikoi faasien erottumisen käynnistymisestä näytteen ylimmissä kerroksissa. Vaikka näytteen pinnalle toisinaan muodostuikin kiteytymisessä hyvin ohut nestemäinen kerros, ei faasien erottuminen kuitenkaan ollut niin voimakasta, että sitä olisi voinut silmämääräisesti havaita mittaussyvyydellä.



Kuva 26. Lämpötilan kehittyminen eri syvyyksillä 90 m% SAT:ssa kun kiteytyminen on käynnistetty 24 °C lämpötilassa. Mittauspisteet sijaitsevat samalla etäisyydellä astian reunasta ellei toisin mainita. Lisäksi kuvassa on esitetty jäähdytysveden lämpötila.

Äkillisen lämpötilan nousun jälkeen SAT:n lämpötila putoaa lähellä astian pintaa hyvin nopeasti, erityisesti suurilla alijäähtymisasteilla (kuva 26). Reunan, joka siis toimii jäähdytyspintana, lähellä piikkilämpötila jäi kokeissa välillä useamman asteen matalammaksi kuin kauempana jäähdytyspinnasta. Tämä saattaa johtua siitä, että lämpötilan kohottua kiteytymisen käynnistyessä on jäähdytyspinnoilla jäähtyminen alkuvaiheessa hyvin tehokasta ja korkein piikkilämpötila ei välttämättä rekisteröidy mittauksissa mittaussälin ollessa 5 sekuntia. Toisaalta muitakin selittäviä tekijöitä voi löytyä. Esim. voiko voimakas jäähdytys saada faasit erottumaan helpommin toisistaan, jolloin seurauksena voisi olla matala piikkilämpötila?

Kuvassa 27 on vertailtu kokeessa havaittuja suurimpia ja matalampia piikkilämpötiloja toisiinsa. Tarkastelusta on poistettu aivan astian reunan tuntumassa sijaitsevat mittauspisteet. Kuvasta 27a nähdään, että vaakasuunnassa ei esiinny selkeitä eroja minimi- ja maksimipiikkilämpötilojen välillä. Sen sijaan kuvassa 27b, jossa mittaukset on tehty eri korkeuksilta, nähdään selkeät erot piikkilämpötilojen välillä. Kuvasta voidaan päätellä, että alijäähtymisasteen kasvattaminen kiihdyttää faasien erottumista (suurempi ero piikkilämpötilojen välillä).

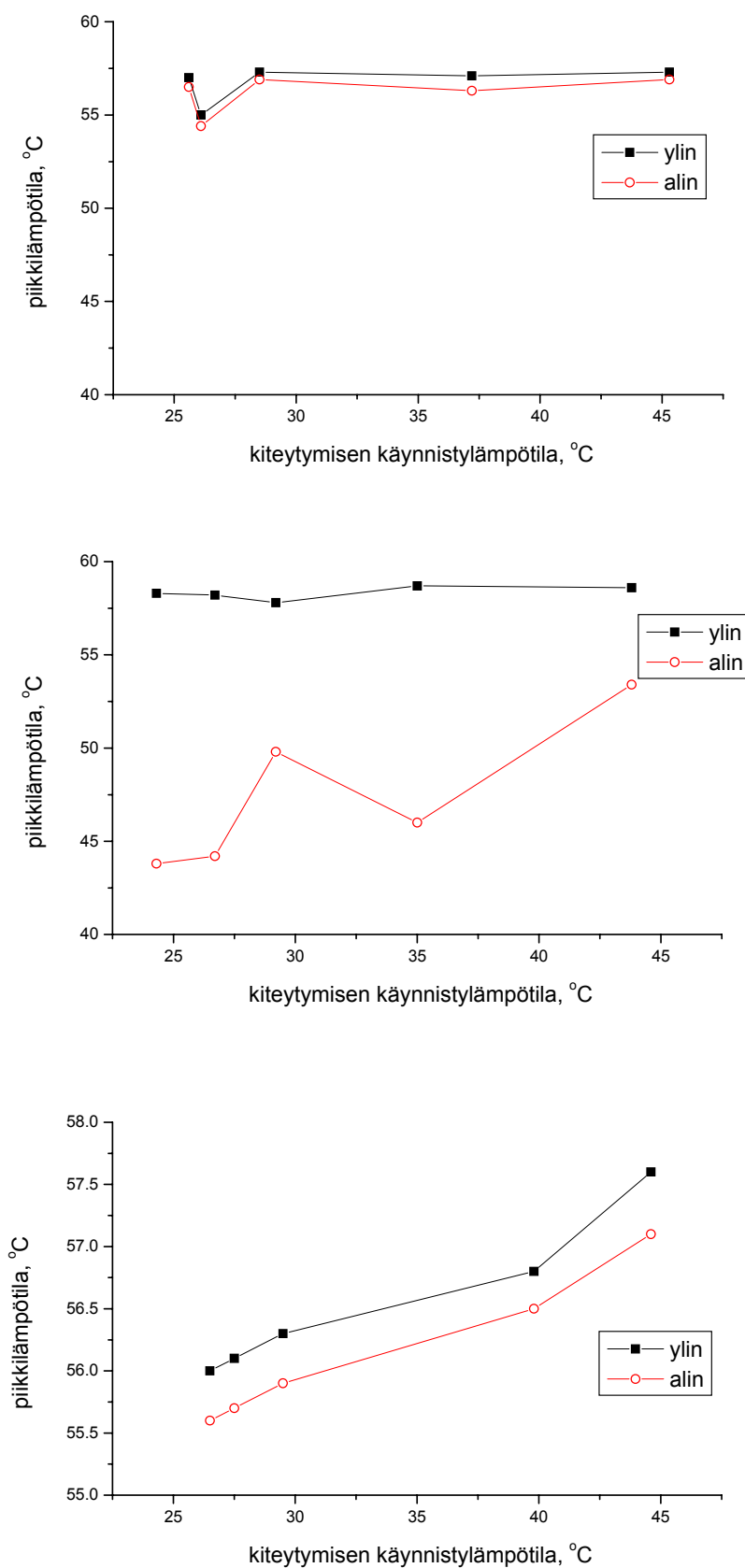
Kuva 27c esittää pystysuoran jakauman kehittymistä, kun SAT 90m% on lisätty vielä 0.5 m% CMC:tä. Merkittävää faasien erottumista ei ole havaittavissa millään alijäähtymisasteella. Kokeiden perusteella piikkilämpötila alenee alijäähtymisasteen kasvaessa. PCM materiaaleille kuten SAT:lle on aiemmin saatu kirjallisuudessa saman tyyppisiä tuloksia [10], mutta ilmiö esitettiin lähinnä sulahydraattien ominaisuudeksi ei CMC:n aiheuttamaksi. Kuvien 27a-b mukaan sen sijaan SAT-vesi seoksen tuottama piikkilämpötila ei riipu alijäähtymisasteesta (paitsi jos mittaus tehdään kohdassa, jossa esiintyy faasien erottumista tai ei-adiabaattisissa olosuhteissa). Lisäksi on mahdollista, että mittauksissa havaittu piikkilämpötilan nousu johtuu pelkästään CMC:n toimintakyvyn paranemisesta perättäisten kokeiden jälkeen. Asian voisi tutkia tarkemmin aloittamalla mittaukset pienillä alijäähtymisasteilla ja tekemällä tämän jälkeen samalla näytteellä perättäisiä kokeita kasvavalla alijäähtymisasteella.

4.3 Natriumthiosulfaattipentahydraatti $\text{Na}_2\text{O}_3\text{S}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

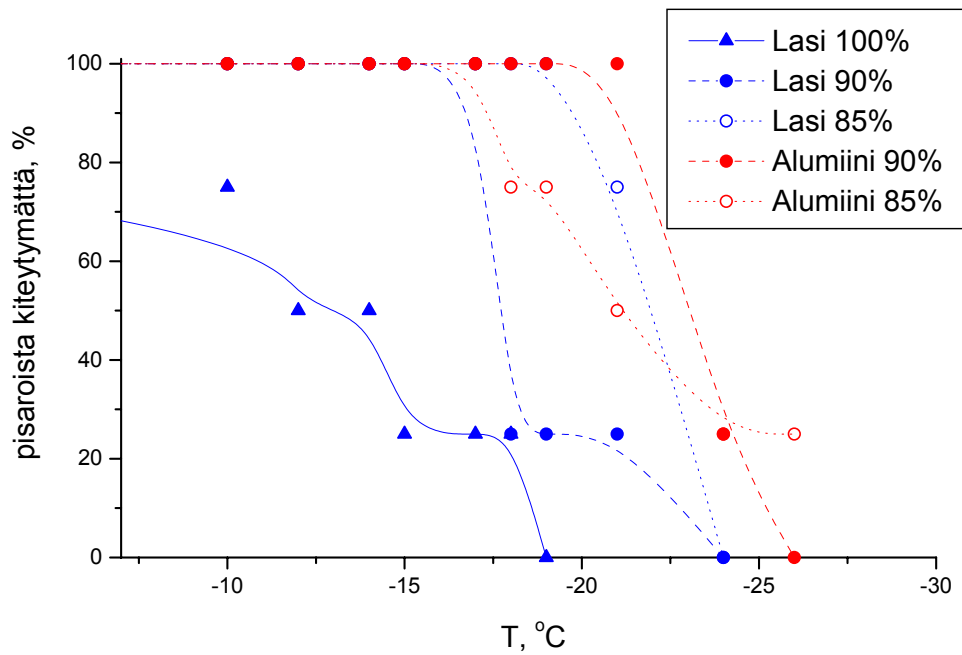
Natriumthiosulfaattipentahydraatti $\text{Na}_2\text{O}_3\text{S}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (STP) on puolikongruentisti sulava suolahydraatti. Sen sulamisalue ilman veden lisäystä on välillä 48.5–55.2 °C [14].

Kuvissa 28-30 on esitetty kapseli- ja pisarakokeiden tulokset. Jäähdytysnopeus oli kokeissa 2°C/h. Kapselikokeissa STP:n määrä oli n. 1.5 g (n. 0.9 ml) ja pisarakokeissa pisarakoko $d=3-4$ mm. Tuloksista voidaan havaita seuraavat seikat:

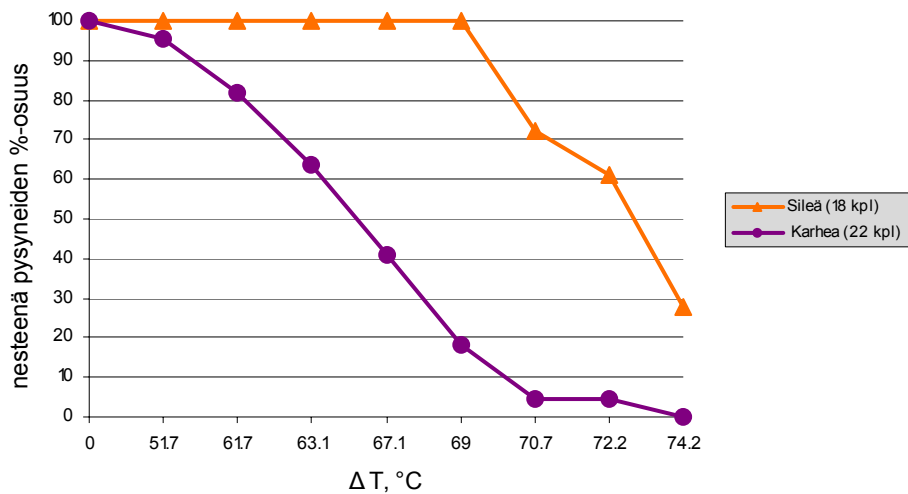
- STP alijäähtyy enemmän alumiinipinnalla kuin lasipinnalla
- Veden lisääminen parantaa ainakin lasipinnan kanssa olevan STP:n alijäähtymistä (alumiinipinnasta ei tässä yhteydessä voi tehdä johtopäätöksiä kokeiden pienen määrän ja vesi-%:n liian pienen vaihtelun takia).
- Kapselikokeissa STP alijäähtyy paremmin sileällä alumiinipinnalla kuin karhealla.
- Pisarakokeissa STP sen sijaan alijäähtyy vähemmän sileällä alumiini- ja teräspinnoilla kuin karheilla pinnoilla.
- STP-pisarat alijäähtyvät voimakkaammin alumiini kuin teräspinnalla.



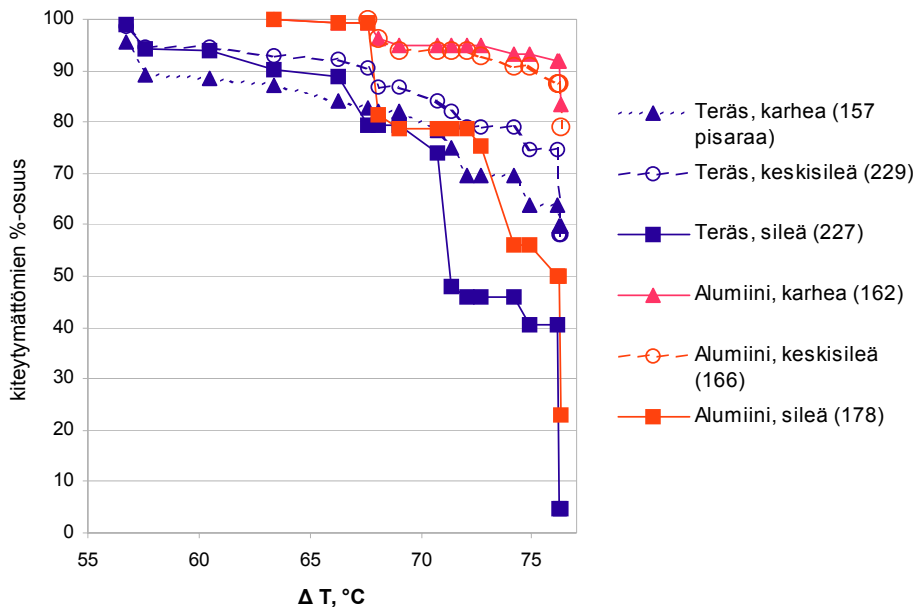
Kuva 27. Kiteytymisen käynnistyslämpötilän vaikutus kokeissa havaittuihin 90 m% SAT:n ylimpään ja alimpaan piikkilämpötilaan. Yli kuva: vaakasuoramittaus, keskimäinen kuva: pystysuoramittaus, alin kuva: pystysuoramittaus 0.5 p% CMC:n kanssa.



Kuva 28. STP pisaroiden säilyminen lasi- ja alumiiniputkissa eri lämpötiloissa ja eri lisätyn veden määrillä. Kutakin näytettä 4 kpl. Sulamispiste on 100 m% STP:lle välillä 48.5...55.2 °C.



Kuva 29. Alumiinikapseleissa nesteinä säilyneiden 100 m% STP näytteiden osuus eri alijäähdytysasteilla (määritetty lämpötilan 48 °C suhteen).



Kuva 30. Alumiini- ja teräslevyllä nesteinä säilyneiden 100 m% STP-pisaroiden osuus eri alijäähtymisasteilla (määritetty lämpötilan 48 °C suhteen).

4.4 Di-Natriumfosfaattidodekahydraatti $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$

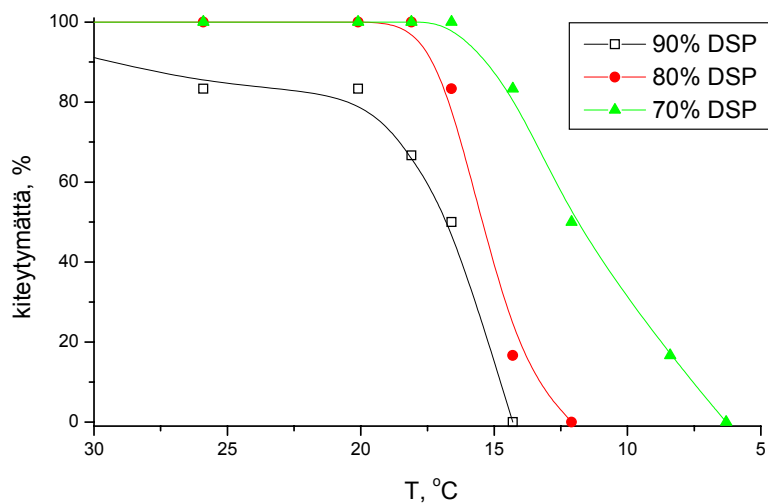
Lähteestä riippuen on $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$ (DSP) sulamispiste välillä 35-36°C [14,18]. Hiranon [18] kokeessa 100% DSP kiteytyminen käynnistyi lämpötilassa 23 °C (alijäähtymisaste 13 °C). Kaikki seuraavassa esitetyt kokeet tehtiin jäädytysnopeudella 2°C/h.

Veden lisäys

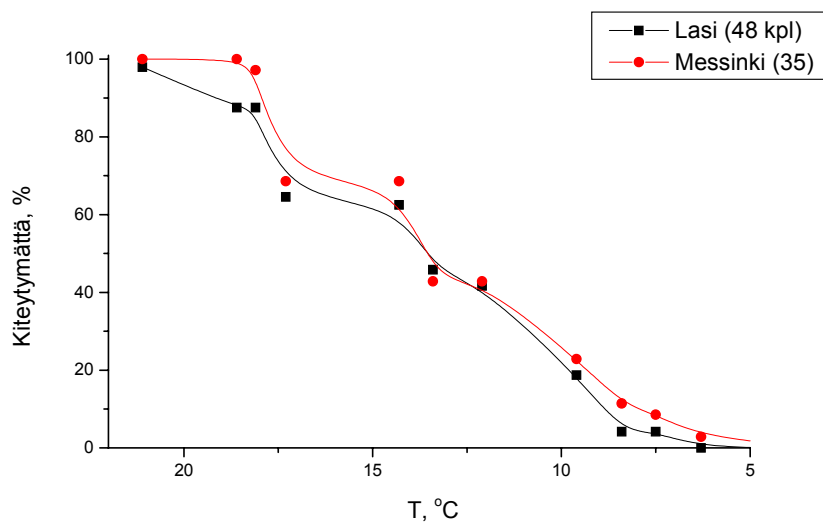
Kuvan 31 mittaukset on tehty lasiputkilla eri DSP-vesi-osuuksilla. Näytteiden massa oli 1.4 g. Kutakin seossuhdetta oli 6 kpl. Veden lisäys näyttäisi parantavan huomattavasti myös DSP:n alijäähtymisominaisuuksia. Tosin koska veden lisäyksen vaikutusta sulamislämpötilaan ei määritetty, ei voida varmuudella sanoa kuinka suurta alijäähtymisastetta kukin mittauspiste edustaa.

Kapselikoe

Kokeet tehtiin 67%(±2%) DSP-pitoisuuksilla n. 1.5g näytekoolla. Kuvassa 32 on esitetty kapseleille saadut mittaustulokset. Enimmillään DSP 67% alijäähtyi näissä mittauksissa 29 °C. Alijäähtymiskäyttäytyminen on hyvin samanlaista sekä lasille että messingille.



Kuva 31. Lisätyn veden vaikutus DSP:n säilymiseen kiteytymättä eri lämpötiloissa. Mittaus tehty lasiputkissa.



Kuva 32. DSP 75% säilyminen alijäähtyneenä eri lämpötiloissa lasi- ja messinkikapseleissa.

Pisarakoe kuparilevyillä

DSP:llä tehtiin yksi pisarakoe kuparilevyillä lämpötilassa 16°C. Seuraavat pisaramäärät säilyivät alijäähtyneenä:

kiillotettu pinta 50%
tavallinen pinta 18%

karhea hiekkapuhallettu pinta 9%.

Kirjallisuuden perusteella DSP:n ei pitäisi aiheuttaa korroosiota kuparissa, mutta etenkin karheaan kuparilevyyn se jätti mustia läiskiä.

4.5 Muita suolahydraatteja

Kalsiumklorididihydraatti $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (CCD)

CCD oli kokeissa ongelmallinen sillä sen sulaessa alkavat eri faasit erottua helposti toisistaan. Lisäämisellä metanolia CCD:en havaittiin sulamiseen liittyvän faasien erottumisen selkeästi vähenevän. Metanolin vaikutusta sulamislämpötilaan ei kuitenkaan mitattu. Yhdisteellä tehtiin muutamia veden lisäyskokeita, joiden perusteella voidaan selkeästi havaita veden alijäähtymistilan stabiilisuutta lisäävä vaikutus.

Natriumsulfaattidekahydraatti $\text{NaSO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ”Glaubert's salt (SSD)

SSD:n faasinerotus oli sen verran voimakasta, ettei sen alijäähtymisominaisuuksia päästy kokeilemaan. Faasit erottuivat haitallisesti, vaikka suolaan lisättiin 1 p% CMC:tä

Natrium karbonaattidekahydraatti (SCD) $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$

Lukuisten yritysten jälkeen erilaisissa astioissa ja kokoluokissa, CMC:tä lisäämällä että ilman faasierotusta ei pystytty estämään.

4.6 Ksylitoli

Ksylitolin sulamislämpötila on n. 95 °C. Ksylitolin todettiin omaavan erinomaiset alijäähtymisominaisuudet, mutta sen käyttöä lämpövarastona rajoittaa sen hidas kiteytymisnopeus. Tämän takia ksylitoli tutkimus keskittyi lähinnä selvittämään miten erilaiset lisäaineet vaikuttavat ksylitolin kiteytymisnopeuteen.

4.6.1 Pitkäaikaissäilyvyys alijäähtyneenä

Neljä noin 1.5 ml näytettä jäähdytettiin +22 °C lämpötilaan lasisissa koeputkissa. Kaikki kyseiset näytteet ovat tätä kirjoitettaessa säilyneet 8 kk alijäähtyneenä kiteytymättä.

4.6.2 Kiteytymisrintaman nopeuden parantaminen lisäaineilla

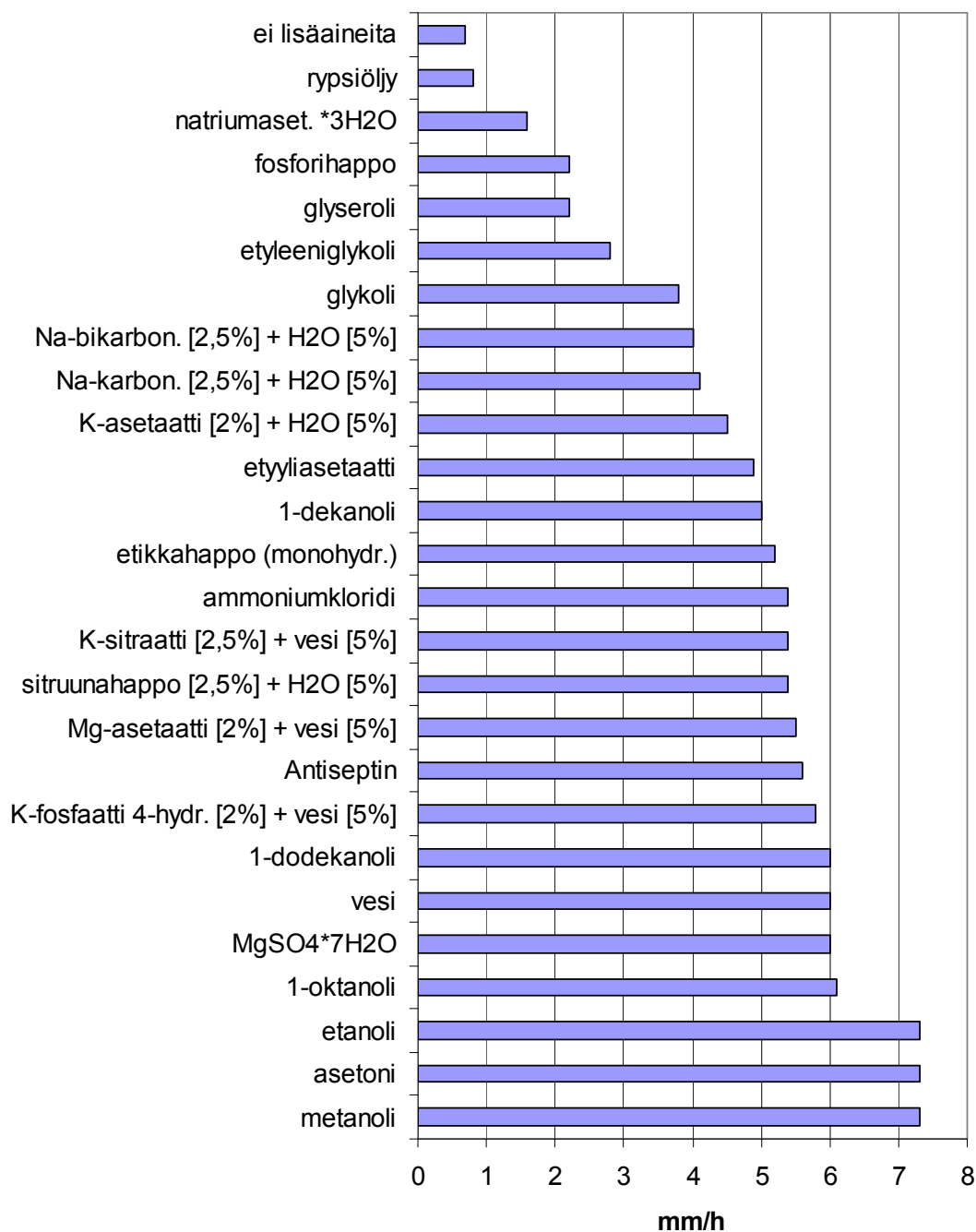
Kokeisiin valittiin hyvin erilaisia lisäaineita, mutta pääsääntöisesti etsittiin yhdisteitä jotka vähentäisivät ksylitolin neste- ja kiinteän faasin välistä pintajännitystä sekä nestemäisen ksylitolin viskositeettia.

Ksylitoli-näytteet asetettiin lasisiin koeputkiin, joissa sekä sulatus että alijäähtytys tapahtui. Kiteytyminen käynnistettiin ksylitoli-kiteellä. Seuraavassa esitetään

tutkimuksen päätuloksia. Tuloksia on esitelty laajemmin ja yksityiskohtaisemmin lähteessä [19].

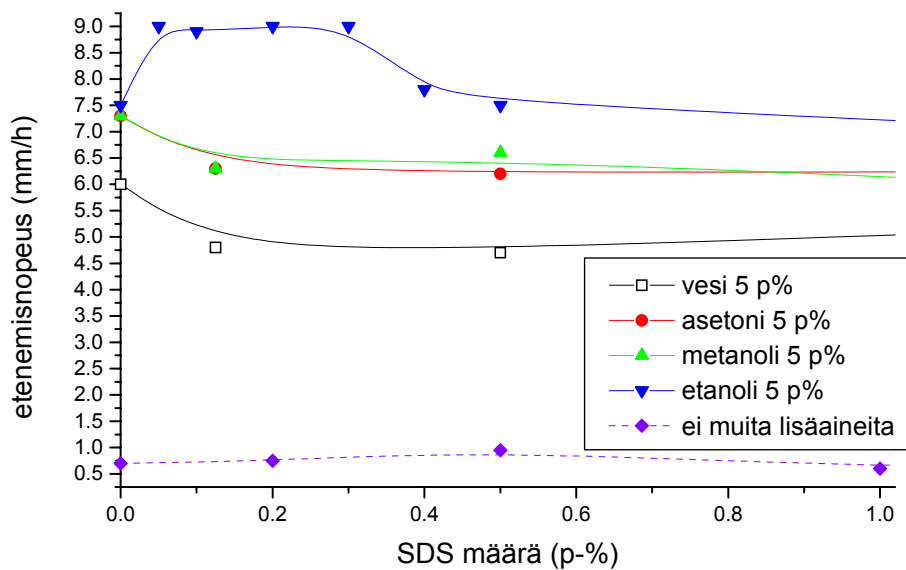
Eri lisäaineiden vaikutus alijäähtyneen ksylitolin kiteytymiseen lämpötilassa +25 °C

Kuvassa 33 on esitetty erilaisten lisättyjen yhdisteiden vaikutus kiteytymisrintaman etenemisnopeuteen, kun kiteytyminen on käynnistetty 25 °C lämpötilasta. Lisäaineita



Kuva 33. Kiteytymisrintaman etenemisnopeuksia. Kiteytyminen käynnistetty +22 °C lämpötilassa ja lisäaineiden määrä 5 p-% ellei toisin mainita.

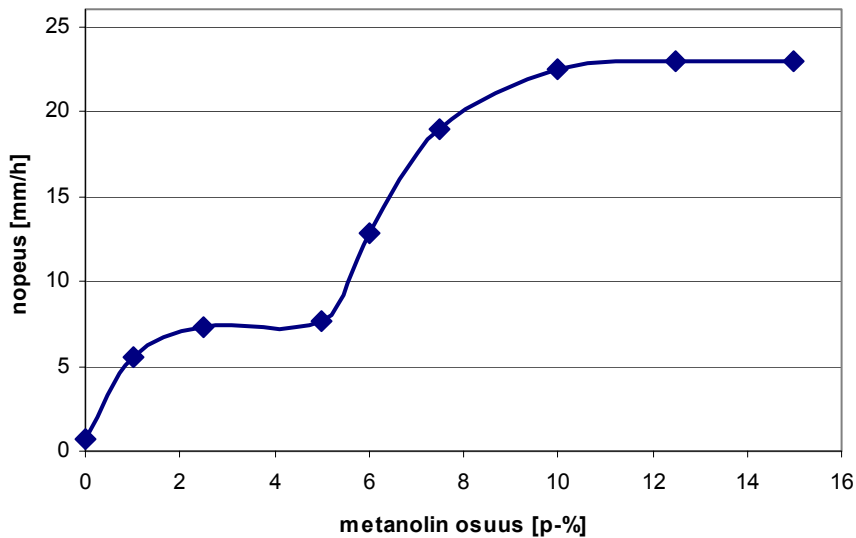
on lisätty pääosin 5 p%. Puhtaan ksylitolin kiteytymisrintama etenee noin 0.7 mm/h tässä lämpötilassa. Kuten kuvasta nähdään kaikki lisätyt yhdisteet kasvattivat nopeutta. Suurimmat nopeudet, noin 10-kertaiset puhtaaseen ksylitoliin nähden, saavutettiin metanolilla, etanolilla ja asetonilla. Myös vesi toimii hyvin nopeuden lisääjänä. Näihin suurimpia nopeuksia saavuttaneisiin lisäaineisiin kokeiltiin sekoittaa vielä ylimääräisiä erityisesti pintajännitystä vähentäviä aineita. Yleensä tuloksena oli, että nopeus aleni. Poikkeuksena oli natriumdodekyylisulfaatin (SDS) lisääminen etanoliin. SDS pitoisuudet 0.05-0.3% kasvattivat edelleen 20% kiteytymisrintaman nopeutta (kuva 34). Sen sijaan metanoliin, asetoniin tai veteen yhdistettynä SDS hidasti nopeutta.



Kuva 34. Natriumdodekyylisulfaatin (SDS) vaikutus kiteytymisnopeuteen, kun muiden lisäaineiden osuus 5 p-%. $T_{\text{sula}} = 22 \text{ }^{\circ}\text{C}$.

Metanolipitoisuuden vaikutus

Kuvasta 35 nähdään ksylitolin kiteytymisrintaman nopeus eri metanolimäärillä. Metanolin lisääminen aina noin 2 p% pitoisuuteen asti lisää nopeutta. Tämän jälkeen metanolin lisäys ei enää vaikuta kunnes ylitetään 5 p-% pitoisuus. Tällöin kiteytymisnopeus kasvaa aina nopeuteen 23 mm/h asti (32-kertainen verrattuna puhtaaseen ksylitoliin). Tämä jälkimmäinen nopeuden kasvu johtuu seuraavasta: ksylitoli-näytteet kiteytetään koeputkien yläosasta. Matalilla metanolipitoisuuksilla kiteytymisrintama etenee yhtenäisesti ylhäältä alas, mutta 5 p%:n jälkeen rintamasta alkaa erkautua kiteitä, jotka laskeutuvat hieman rintaman alapuolelle. Rintaman alapuolelle ajautuneet kiteet käynnistävät kiteytymisen matalammalta tasolta, jolloin kiteytyminen etenee joutuisammin. Vaikka tämä mekanismi vaikuttaa jokseenkin sattumanvaraiselta, saatiin toistokokeissa varsin identtisiä rintaman etenemisnopeuksia.



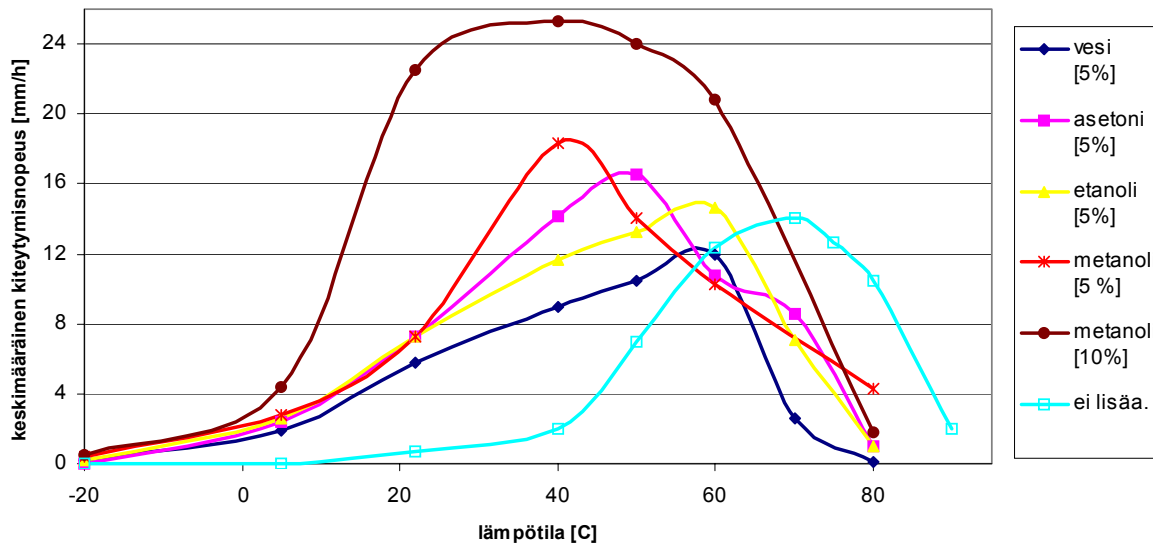
Kuva 35. Metanolin osuuden vaikutus kiteytymisrintaman nopeuteen. $T_{\text{sula}} = 22 \text{ }^{\circ}\text{C}$.

Kiteytymisrintaman nopeus eri lämpötiloissa

Lämpötilan ja alijäähtymisasteen vaikutusta kiteytymisrintaman nopeuteen tutkittiin asettamalla näyteputket erilämpöisiin lämpöhauteisiin. Kuvassa 36 on esitetty tulokset. Kuten perusteoria [1-2] ennustaa esiintyy nopeudelle maksimi tietyillä alijäähtymisasteilla. Metanolilla 10 p% osuudella tämä maksimi on hyvin laakea, johtuen aiemmin esitetystä irtautumismekanismista. Kuvasta voidaan myös havaita, että vaikka käytetyt lisäaineet nopeuttavat selkeästi nopeutta suurilla alijäähtymisasteilla, niin yli $70 \text{ }^{\circ}\text{C}$ lämpötilassa ne hidastavat kiteytymistä. Tämä saattaa ainakin osin johtua lisäaineiden vaikutuksesta sulamislämpöön, joka todennäköisemmin alenee lisäaineiden johdosta. Tästä johtuen samassa lämpötilassa on eri seoksilla erisuuruinen alijäähtymisaste kuvassa 36.

Pesuaineiden ym.yhdisteiden sekoittaminen

Lisäksi kokeiltiin SAT:n sekä erilaisten pesuaineiden yhdistämistä veden, asetoniin ja etanoliin. Tutkituilla pesuaineilla eikä SAT:lla havaittu sellaista nopeutta lisäävää vaikutusta, jota ei jo vedellä, asetonilla tai etanolilla yksistään saavuteta. Kun CMC:tä lisättiin 5-10 p% asetoniin, havaittiin pieni nopeuden lisäys. Sen sijaan veden tai etanolin kanssa yhdistettynä CMC hidasti nopeutta.



Kuva 36. Ksylitolin kiteytymisnopeus eri lämpötiloissa.

4.7. Alijäähtynyt SAT-lämpövarasto harjalämmönvaihtimessa

Tässä luvussa esitetään lyhyesti tuloksia projektin aikana suoritetusta tutkimuksesta koskien harjalämmönvaihtimen soveltamisesta alijäähtyneen nesteen lämpövarastointiin. Lähteessä [4] on esitetty tulokset yksityiskohtaisemmin ja laajemmin. Alijäähtyneenä faasimuutosmateriaalina käytettiin SAT:ia. Luvun 4.2 perusteella alijäähtymistilan stabiilimmaksi saattamiseksi SAT:iin lisättiin vettä ja neste- ja suolafaasien erottumisen ehkäisemiseksi myös CMC:tä suhteessa: SAT 89 p%, H₂O 10 p% CMC 1p%. Tutkimuslaitteisto on esitelty luvussa 3.1.3.

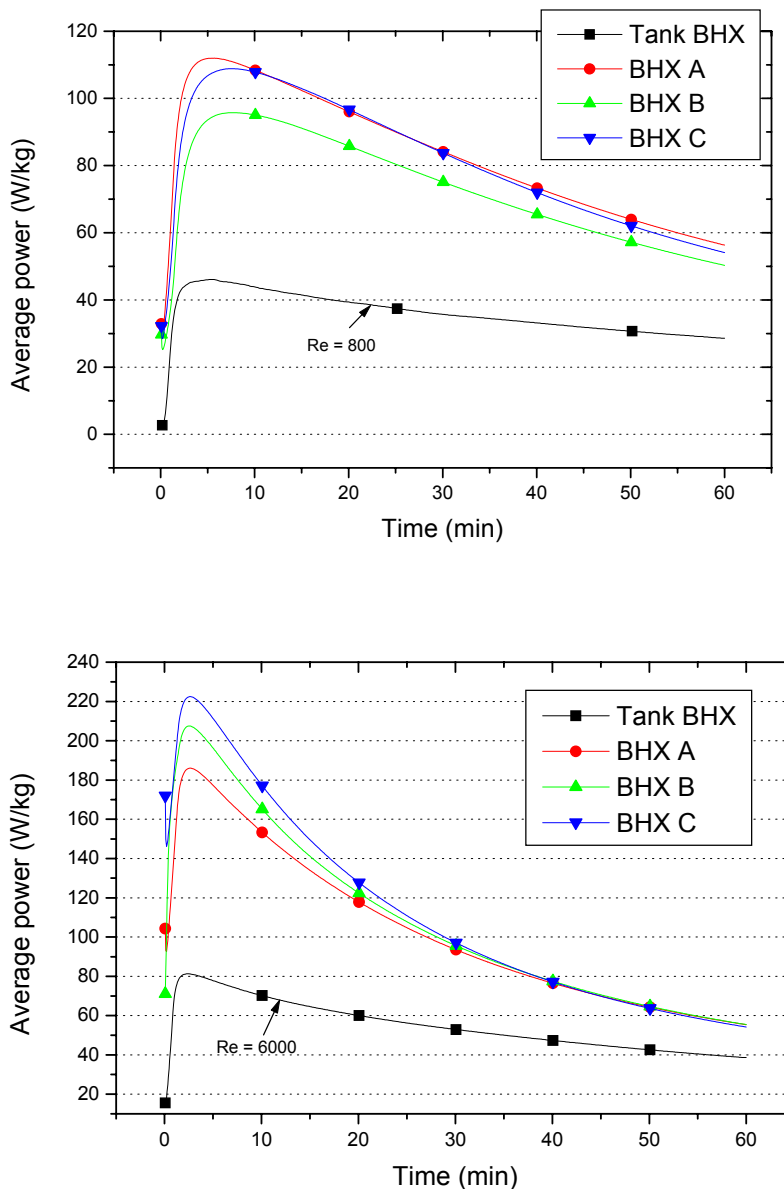
Lämmön purkamien

Kuvassa 37 on esitetty keskimääräinen lämmönsiirtoteho eri harjatyypeillä, kun seos on ollut 30 °C alijäähtynyt kiteytymisen käynnistyessä. Kuvasta nähdään, että kaikki vaihtimet BHX A-C purkavat faasimuutoslämmön merkittävästi nopeammin kuin säiliömalli (Tank BHX). Lämpöä vastaanottavan nesteen virtausnopeutta kasvatettaessa (Reynoldin luku Re kasvaa) voidaan lämmönsiirtotehoa selkeästi nostaa, mutta samalla painehäviöt kasvavat (katso tähän liittyvää optimointia tarkemmin lähteestä [4]). Jäähdytysveden virtausnopeus vaikuttaa myös siihen mikä harjatiheys on optimaalisin: kun $Re = 6000$ on tihein harja C kaikkein tehokkain, kun taas arvolla $Re = 500$ ovat harja C ja harvin harja A lähes yhtä tehokkaat.

Alijäähtyminen harjalämmönvaihtimessa

Kiteytyminen käynnistyi lämpönsiirtimen sisällä useimmiten jo ennen huoneenlämpötilan +23 °C saavuttamista. Tältä osin tulokset poikkeavat merkittävästi lasiastioissa tehtyihin mittauksiin. Lasiastioissa, joissa oli sama SAT massa ja seossuhde kuin lämpönsiirtimissä, voitiin seosta pitää alijäähtyneenä muutamia vuorokasia -15 °C lämpötilassakin. Lämpönsiirtimen pinnan laatu tai suuri pinta-ala on siis ratkaiseva merkitys alijäähtymisen kannalta. Lukujen 4.1-4.6 alijäähtymiseen vaikuttavien seikkojen tutkimuksessa ei kuitenkaan löydetty mitään alijäähtymistä näin merkittävästi alentavia tekijöitä. Jää siis vielä hieman avoimeksi mikä aiheutti SAT:in huonon alijäähtymisen lämpönsiirtimien sisällä.

Yksi ylimääräinen, mahdollisesti alijäähtymisen kannalta haitallinen ilmiö kuitenkin havaittiin lämmönvaihtimen sisällä. Kuten kuvasta 38 näkyy lämmönvaihdinpinnoille syntyi kaasukuplia, joiden merkitys alijäähtymisen kannalta on epäselvää. Ei ole myöskään tiedossa mistä kaasusta on kysymys. Kaasun syntymistä ei havaittu lasiastioissa eikä pisarakokeissa metallipinnoilla. Tosin metallipintojen osalta tilanteet poikkeavat toisistaan. Siinä missä SAT pisaranäytteet sulatettiin muoviruiskussa ja pisarat asetettiin kylmille metallipinnoille, niin lämmönvaihtimessa SAT sulatettiin kuumien metallipintojen avulla. Yksi mahdollisuus kaasun syntymiselle on kemialliset reaktiot riittävän kuumalla metalli-suolahydraatti rajapinnalla.



Kuva 37. Keskimääräinen siirtynyt lämmönsiirtoteho (aikavälillä 0...t) SAT massaa kohti. Vapautunut lämpöenergia aikavälillä 0...t saadaan kertomalla pystyaskelin keskiteho vaakakselin ajalla t. Lämpöä vastaanottavalle vedelle kuvassa a) BHXA-C vaihtimilla $Re = 500$ ja säilömäiselle vaihtimelle (Tank BHX) $Re = 800$ ja kuvassa b) BHXA-C vaihtimilla $Re = 5000$, Tank BHX vaihtimelle $Re = 6000$.



Kuva 38. Lämmönvaihdin pinnoille nestemäiseen SAT:iin syntyviä kaasukuplia.

5. Yhteenveto

Tutkimuksessa selvitettiin nesteiden alijäähtymiseen vaikuttavia tekijöitä lämmön pitkäaikaisvarastointisovellutuksia silmällä pitäen. Tästä rajauksesta johtuen tutkittavat kiinteät kontaktipinnat olivat pääasiallisesti metallipintoja niiden hyvän lämmönsiirto-ominaisuuksien takia. Faasimuutosnesteinä tutkittiin pääasiallisesti erilaisia suolahydraatteja sekä ksylitolia. Lisäksi tutkimuksen kohteena oli vesi, koska sillä pystytään tuottamaan alijäähtymisilmiöstä huomattavasti nopeammin mittaustuloksia kuin suolahydraateista.

Työn toteutusta varten kehiteltiin uusia mittausteistoja ja menetelmiä, joiden avulla alijäähtymistä mitattiin erilaisissa olosuhteissa: metallikapseleissa, koeputkissa, lasiastioissa, metallilevyjen päällä, pisaroina silikoniöljyllä jäähdytettävien metalliekkojen päällä ja harjalämmönvaihtimessa.

Taulukkoon 6 on kerätty yhteen tässä työssä tutkittuja alijäähtymiseen vaikuttavia tekijöitä. Nesteiden alijäähtymistä voimakkaimmin lisäävinä tekijöinä havaittiin olevan nestemäärän pienentäminen, pintamateriaalin valinta ja suolahydraattien osalta sekä veden lisääminen että kuumalta nestepinnalta tapahtuvan veden haihtumisen estäminen. Tutkituista pintamateriaaleista erityisesti vaseliinirasvapinta kasvatti veden alijäähtymistä. Vähäisempää, mutta silti havaittavaa vaikutusta esiintyi eri metallipintojen välillä. Jäähdytysnopeuden kasvattamisen lisäksi selkeästi SAT:n kykyä alijäähtyä. Saman suuntaisia tuloksia saatiin myös vedelle, mutta tällöin vaikutus oli selvästi vähäisempi.

Taulukko 6. Tämän tutkimuksen perusteella nesteiden alijäähtymiseen vaikuttavia tekijöitä.

	vesi	SAT	DSP	STP	CCD	xylytol
näytekoon pienentäminen suhteessa 1:100	+++	+++				++
kontaktipinnan vaihtaminen						
a. lasi -> alumiini	++		0	++		
b. lasi -> messinki	++					
c. alumiini -> teräs						
-sileä pinta	--	--		--		
- hiekkapuh.pinta	-			--		
d. alumiini -> kupari						
- sileä pinta	--					
- hiekkapuh.pinta	0					
e. alumiini -> messinki	++					
f. rosteri -> kupari						
- sileä pinta	--					
- hiekkapuh.pinta	+					
g. alumiini -> vaseliini	++					
pinnan karheuden lisäys						
- alumiini	--			--/+++ *)		
- teräs	--			++		
- kupari	++		--			
pinnan naarmuttaminen		+				
jäähdytysnopeuden kasvattaminen suhteessa 10:1	+	++				
jäähdytystehon kasvattaminen suhteessa 10:1	0					
veden lisääminen		+++	+++	+++	+++	+
metanolin lisääminen					++	
pisaraan upotettu alumiinilanka	--					
pisaraan upotetut hampukuidut	--					
nestepisaroiden "kuorruttaminen" silikoniöljyllä	+					
haihtuminen nestepinnalta	0	---				
kaltevuuskulman pienentäminen		--				

+++ = merkittävä alijäähtymistä lisäävä vaikutus

++ = alijäähtymistä lisäävä vaikutus havaittavissa

+ = mahdollinen alijäähtymistä lisäävä vaikutus, joka kuitenkin voi koetarkkuuden puitteissa olla tilastollisesti merkityksetöntä

0 = ei havaittu vaikutusta

- = mahdollinen alijäähtymistä vähentävä vaikutus, joka kuitenkin voi koetarkkuuden puitteissa olla tilastollisesti merkityksetöntä

-- = alijäähtymistä vähentävä vaikutus havaittavissa

--- = merkittävä alijäähtymistä vähentävä vaikutus

*) kapselitesteissä -- ja pisaratesteissä ++

Pinnan karheuden havaittiin vaikuttavan jonkin verran alijäähtymiseen. Karheus ei kuitenkaan vaikuttanut saman suuntaisesti eri tapauksissa. Esimerkiksi teräspinnan karheus lisäsi STP:n alijäähtymistä, kun taas vesi alijäähtyi huomattavasti karhealla teräspinnalla kuin sileällä. Karhea kuparipinta sensijaan edisti vesipisaroiden alijäähtymistä sileään pintaan verrattuna. Pisaroiden (SAT) asettelu jyrkän kulman omaavaan kouruun vähensi selvästi SAT pisaroiden säilyvyyttä voimakkaasti alijäähtyneessä tilassa.

Erilaiset häiriötekijät kuten hammppukuidut ja nestepisaroihin upotetut alumiinilangan päät vaikuttivat alijäähtymistä alentavasti, mutteivät osoittautuneet kaikkein keskeisimmiksi tekijöiksi.

Seuraavilla tekijöillä ei joko ole vaikutusta alijäähtymiseen tarkastelluilla nesteillä tai vaikutus on sen verran vähäinen, ettei sitä tutkimusmenetelmillä voitu varmuudella todentaa (suluissa tarkasteltu neste): nestepisaroiden erottaminen ympäröivän ilman vaikutuksesta kuorruttamalla pisarat silikoniöljyllä (vesi), jäähdystehon kasvattaminen 10-kertaiseksi neste-alumiini-rajapinnalla (vesi) ja pinnan naarmuttaminen (SAT). Usein ajatellaan naarmujen ja pinnan epätasaisuuksien edistävän kiteytymisen käynnistymistä. Tältä osin tulokset olivat yllättäviä. Itse asiassa kokeissa havaittiin vähäistä alijäähtymisen lisääntymistä naarmutetulla pinnalla. Naarmutuskokeita tulisi tehdä lisää paitsi SAT:lla niin myös muilla yhdisteillä.

Alijäähtymisasteen lisäämisen todettiin kiihdyttävän SAT:n faasien haitallista erottumista, mikäli faasienerottumista ehkäiseviä yhdisteitä ei käytetä. Faasien erottumiseksi tulee nestenäytteen olla riittävän korkea (esim. 10 cm). Vaikka faasienerottuminen olisi sen verran vähäistä, ettei se ole silmämääräisesti tarkasteltuna havaittavissa, saattaa faasimuutoslämpötila kuitenkin merkittävästi alentua. Kirjallisuudessa esitetystä [10] poiketen SAT:n tuottaman piikkilämpötilan ei havaittu laskevan alijäähtymisen voimistuessa (paitsi, jos faasit pääsevät erottumaan toisistaan). Sen sijaan tämä ilmiö havaittiin, kun SAT:iin lisättiin faasien erottumista estävää yhdistettä (CMC). Kyseessä saattaa kuitenkin olla CMC:n toimintakyvyn paranemisesta perättäisissä toistokokeissa.

Ksylimittain kiteytymisrintaman nopeutta mitattiin eri lisäaineiden kanssa eri lämpötiloissa. Ksylimittain kiteytymisrintama etenee 22 °C lämpötilassa (sulamispiste 95 °C) noin 0.7 mm/h. Kiteytymisrintaman nopeutta saatiin 22 °C:ssa alijäähtyneessä tilassa parannettua 13-kertaiseksi lisäämällä siihen 5 p% etanolia ja 0.05-0.3 p% natriumdodekyylisulfaattia. Vieläkin suurempi nopeuteen, yli 32-kertaiseen, päästään lisäämällä ksylimittain yli 10 p% metanolia. Tähän on pitkälti syynä kiteiden irtoaminen kiteytyneestä seoksesta ja irtautuneiden kiteiden laskeutuminen alempiin sulamattomiin kerroksiin. Laskeutuessaan kiteet käynnistävät kiteytymisen alemmilla tasoilla.

Vedelle ja natriumasetaatitrihydraatille mitattiin merkittävästi suurempia kiteytymisrintaman etenemisnopeuksia nopeuksia kuin ksylimittain. Esim. vedellä nopeus saattaa olla yli 30 cm/s, siis yli miljoonakertainen ksylimittain nähden. Nopeus riippuu voimakkaasti alijäähtymisasteesta.

Lämmön pitkäaikaisvarastointia varten on yhdisteen kyettävä säilymään pitkiä aikoja voimakkaasti alijäähtyneessä tilassa. Tällaisia ominaisuuksia havaittiin olevan natriumasetaattitrihydraatilla sekä ja ksylitolilla. Kaikki neljä 1.5 ml ksylitoli-näytettä ovat tähän päivään asti (8kk) säilyneet alijäähtyneenä 73 °C alle sulamispisteen. Kaikki 6 natriumasetaattitrihydraatti-näytettä (10 ml) säilyivät vuoden 35 °C alijäähtyneenä ja tähän päivään mennessä (20 kk) vain yksi näytteistä on kiteytynyt. Myös natriumthiosulfaattipentahydraatti alijäähtyi kokeissa voimakkaasti. Sen pitkäaikaissäilyvyyttä ei kuitenkaan testattu. Pisaroissa SAT pystytään alijäähdyttämään vähintään 100 °C alle kiteytymislämpötilan. Tällöin SAT on luultavasti ns. hyperjäähtyneessä tilassa.

Lämmönvarastoinnin ja purun tutkimista varten rakennettiin harjalämmönvaihdinyksikkö. Faasimuutoslämpö on purettavissa melko tehokkaasti tällä lämmönvaihtimella, mutta ongelmaksi muodostui PCM aineena käytetyn SAT:n alijäähtymiskyvyn heikkeneminen lämmönvaihtimen sisällä: sama määrä ja seossuhde SAT:ta, joka alijäähtyi helposti lasiastiassa, alijäähtyi huonosti harjalämmönvaihdinsysteemin sisällä. Tapaukset eroavat toisistaan kiinteäkontaktipinnan laadun, geometrian ja pinta-alan suhteen. Lämmönvaihtimen pinta saa siis tavalla tai toisella aikaan ennenaikaisen kiteytymisen. Mitään yksittäistä selkeää voimakasta syytä tähän ei tutkimuksessa löytynyt. Yksi veden alijäähtyvyyttä alentava tekijä vedelle havaittiin olevan pisaroihin upotetut lämmönvaihtimen piikit. Nämä saivat etenkin huonoimmin alijäähtyvien pisaroiden alijäähtymisasteen putoamaan selkeästi. Seurauksena on ennustettavissa suurelle vesinäytemäärälle selkeää alijäähtymisasteen alenema, muttei kuitenkaan niin suuri että lämmönvaihtimen ongelma selittyisi pelkästään tässä geometrisella tekijällä. Tämän ja muiden geometristen tekijöiden vaikutus tulisi PCM materiaalien osalta tulisi vielä varmistaa. Lisäksi lämmönvaihtimessa havaittiin kaasukuplien kehittymistä, millä voi olla myös vaikutusta alijäähtymiseen. Alijäähtymisilmiöön voi sisältyä myös jokin tärkeä tekijä, joka ei tämän tutkimuksen puitteissa paljastunut.

Jos yhdistetään monta kooltaan pientä nestenäytettä ja niiden kanssa kosketuksissa olevat pinnat yhteen, määrää uuden isomman nestemäärän alijäähtymisasteen huonoimmin alijäähtyvä pienistä alkuperäisistä näytteistä. Nesteet alijäähtyvät siis *heikoimman lenkin periaatteen mukaisesti!* Mitä suurempi näytemäärä sitä todennäköisempää on että siihen sisältyy huonosti alijäähtyviä neste-rajapinta yksiköitä. Tästä johtuen alijäähtyneen nesteen lämpövarastosovellutuksissa on aina syytä harkita nesteen jakamista pienempiin yksiköihin, jotta pääosa nesteestä voidaan luotettavasti alijäähdyttää.

Jatkotutkimus ja tutkimusmenetelmien kehittäminen

Ilmiölle luontainen sattumanvaraisuus ja herkkyys tuo kokeiden järjestelyyn paljon haasteita, joita tavallisissa fysikaalisissa tai kemiallisissa mittauksissa ei esiinny. Alijäähtymistutkimus vaatiikin tavallisia kokeisiin nähden erityisesti huomattavasti suurempia koemääriä.

Jotta saadaan tieteellisen mittapuut täyttäviä tuloksia, tulee mitata satoja näytteitä identtisisissä olosuhteissa. Teknistä kehitystä ohjaavaa tutkimusta varten riittää yleensä muutaman kymmenen identtisen mittauksen tekeminen. Tällöin kokeista saadaan

esiin hyvin merkittävät alijäähtymiseen vaikuttavat tekijät, mutta esim. eri pintamateriaalien vaikutuksen laajuuden varmentamiseksi tarvitaan laajempia kokeita mitä tässä tutkimuksessa on tehty. Pinnan ominaisuudet olisi myös hyvä määrittää tätä tutkimusta huolellisemmin. Esimerkiksi pinnan karheus tulisi mitata ja naarmut karakterisoida täsmällisesti.

Pinta-alan vaikutusta tulisi jatkossa selvittää asettamalla samansuuruisia näytemääriä astioihin, joissa nesteen ja kiinteän materiaalin välinen kontaktipinta-ala vaihtelee.

Piikkien ja muiden nesteen sisällä olevien häiriötekijöiden vaikutuksen mittaamista varten tulisi jokainen hydraattinäyte lämmittää erikseen suljetussa tilassa minimaalisella ilmakontaktilla. Pisaroiden alijäähtymisaste tulisi mitata ensin ilman piikkejä ja sitten sulattaa taas eristetyssä tilassa. Jokaiseen sulaan pisaraan tulisi asettaa piikit siten, ettei nesteestä pääse vapautumaan vesihöyryä, jonka jälkeen alijäähtymisaste tulisi mitata uudelleen. Toteuttaminen liene hankalaa pisarakokeilla, mutta on toteutettavissa pienissä astioissa kuten tässä työssä käytetyillä kapsleilla.

Nesteiden alijäähtymistä tulisi tutkia myös geometrialtaan erilaisissa lämmönvaihdinratkaisuissa.

6. Johtopäätökset

Merkittävimpiä nesteen alijäähtymistä edistäviä tekijöitä olivat tutkimuksen mukaan näytteen koon pienentäminen ja suolahydraattien osalta sekä veden lisääminen että kuumalta nestepinnalta tapahtuva veden haihtumisen estäminen. Myös pintamateriaalilla on paljon merkitystä. Erilaiset häiriötekijöiden minimointi (vieraat partikkelit, puhtaus jne.), pinnan sileytyminen ja nopea jäähdytys lisäävät alijäähtymiseen, mutteivät yhtä voimakkaasti kuin edellä mainitut tekijät. Pinnan sileyden todettiin myös tiettyjen neste-metalli parien yhteydessä vähentävän alijäähtymistä.

Alijäähtymisilmiö tarjoaa varteenotettavan vaihtoehdon lämmön pitkäaikaisvarastointia varten. Vaikka neste olisi alijäähtynyt aina ympäristönsä lämpötilaan asti, on siitä vielä vapautettavissa kiteytymislämpö. Sovellutuksia suunniteltaessa on kuitenkin huomattava, että kiteytymislämpö on lämpötilariippuvainen. Joillakin nesteillä tämä saattaa vähentää vapautettavaa lämpömäärää huomattavasti, jos neste on voimakkaasti alijäähtyneessä tilassa.

Yhdisteet kuten natriumasetaattitrihydraatti ja ksylitoli omaavat erinomaiset säilymisominaisuudet alijäähtyneenä. Ne kykenevät säilymään voimakkaasti alijäähtyneenä mahdollisesti jopa useiden vuosien ajan. Ksylitolin käyttökelpoisuutta rajoittaa sen hyvin hidas kiteytymisnopeus. Kiteytymislämpö vapautuu tällöin hitaasti, mikä ei sovi kaikkiin sovellutuksiin.

Aiheeseen liittyy vielä perustutkimuksellisia, osin ratkaisemattomia kysymyksiä, joita olisi syytä selvittää sovellus-keskeisen tutkimuksen rinnalla. Tämän hetkellä alijäähtyneiden nesteiden hallittavuudella on tekniset laitteistot suunniteltava niin, että faasimuutosmateriaali sijaitsee useissa erillisissä yksiköissä, joissa nesteet eivät ole kosketuksissa toisiinsa. Vastaava tekniikka on jo käytössä tavallisiin alijäähtymistä

hyödyntämättömiin PCM-materiaaleihin perustuvassa lämmön lyhytaikaisvarastoinnissa. Alijäähtymissovellutuksissa ratkaistavaksi jää mm. kiteyttämismenetelmän ratkaiseminen ja alijäähtymistilan hallittavuuden parantaminen.

Kiitokset

Tutkimus on suoritettu projektissa *Lämpö- ja kylmäakut kuljetusvälinetekniikassa*, joka on osa Tekesin *ClimBus* tutkimusohjelmaa.

Projektin rahoittajina ovat toimineet Tekes, Lumikko Oy, VAK Oy, Eurocon Oy, Tuoretie Oy, SPR Veripalvelu, Itella Oyj, Easy Km Oy, EHS Group Oy ja Danisco Sweeteners. TkT Tero Tähti (Danisco Sweeteners) antoi hyödyllisiä ksylytolia koskevia asiantuntijakommentteja ja toimitti tutkimuksessa käytetyn ksylytolin.

Projektin johtaja TkT Pertti Kauranen (VTT Advanced Materials) ja DI Lisa Wikström (VTT Advanced Materials) antoivat monia hyödyllisiä kommentteja ja ehdotuksia tämän tutkimuksen tekemisessä.

Hydrocell Oy valmisti ja toimitti tarpeittemme mukaiset harjalämmönvaihtimet ja Solvay Solexis lahjoitti Galden HT näytteet.

Työ sisältää otteita DI Mikko Keinäsen, tekn. yo. Arttu Meriläisen ja tekn. yo. Heidi Huuhtasen opinnäytetöistä.

Kiitos kaikille yllämainituille!

Kirjallisuusviitteet

- [1] Debenedetti PG. 1996. *Metastable Liquids*, Princeton University Press, New Jersey.
- [2] Herlach D, Galenko P, Holland-Moritz D. 2006. *Metastable solids from undercooled melts*, Elsevier BV, Amsterdam.
- [3] Mullin JW. 2001. *Crystallization*. 4th ed. Biddles Ltd, Oxford.
- [4] Keinänen M. 2007. *Latent heat recovery from supercooled sodium acetate trihydrate using brush heat exchanger*, Master's thesis, Laboratory of Applied Thermodynamics, TKK, Espoo.
- [5] Dorsch RG, Hacker P. 1950. *N.A.C.A. Tech Note*, 2142.
- [6] Smith-Johansen R. 1948. *Science* 108, 652.
- [7] Dorsey NE. 1948. *Trans. Amer. Phil. Soc.* 38, 246.
- [8] Bigg EK. 1953. *Proc. Phys. Soc.* B66, 688.
- [9] Bigg EK. 1953. *Quart. L. Met. Soc.* 79, 510.
- [10] Sandness B, Rekstad J. 2006. *Solar Energy*, 80.
- [11] Seppälä A. 2006. Veden alijäähtymismittauksia, tutkimusraportti, Sovelletun termodynamiikan laboratorio, TKK.
- [12] Lahtinen R. 2006. kommentti PCMakku projektisuunnittelupalaverissa.
- [13] Angell CA. 1982. Supercooled water. *Water - A Comprehensive Treatise* vol 7 (ed. Franks, F.). Plenum Press. New York.
- [14] Lane GA. 1986. *Solar heat storage: Latent heat materials Vol. II*. Boca Raton, Florida, CRC Press. 235 p. ISBN 0-8493-6586-4.
- [15] Tamme R. 1984. Behaviour of sodium acetate trihydrate in a dynamic latent heat storage system. *AIAA 19th Thermophysics Conference*. June 25-28. Colorado.
- [16] Araki N, Futamura M, Makino A, Shibata H. 1995. *International Journal of Thermophysics*. Vol.16, 6, 1455–1466.
- [17] Seppälä A. 2007: Natriumasetaattitrihydraatin lämpötilajakauman kehittyminen alijäähtyneestä tilasta käynnistyvässä kiteytyksessä, Projektiraportti (PCMakku), Sovelletun termodynamiikan laboratorio, TKK
- [18] Hirano S. 2000. Long-term supercooled thermal energy storage, *AIAA-200-2979*, 1013-1018.
- [19] Meriläinen A, Seppälä A. 2008. Alijäähtyneen ksylitolin kiteytymisnopeuden parantaminen, PCMakku-projektiraportti, Energiatekniikan laitos, TKK.